



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

217705
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 26 06 79
(21) (PV 4402-79)

(51) Int. Cl.³
(C 08 G 63/16,
(C 08 g 63/16,
63/14)

(40) Zveřejněno 26 02 82

(45) Vydáno 15 02 85

(75)
Autor vynálezu

BARŠTEJN REMA SAMUILOVIČ, AFANASJEVA IRINA NIKOLAJEVNA,
GORBUNOVA VĚRA GAVRILOVNA, MOSKVA, KALININA VALENTINA
SEMEŇOVNA ŠČERBINKA, NOSOVSKIJ JURIJ JEFIMovič,
VIŠŇAKOV MICHAIL VLADIMIROVIČ, MOSKVA, ŠČERBAKOV VLADIMIR
SERGJEJEVIČ, REUTOV, BAJUROV VLADIMIR VASILJEVIČ,
SVERDLIK VLADIMIR LVOVIČ, MOSKVA (SSSR)

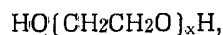
(54) Způsob výroby polyesterů glykolů a dikarboxylových kyselin

1

Způsob výroby polyesterů glykolů a dikarboxylových kyselin přesterifikací dialkylesterů s 1 až 6 atomy uhlíku dikarboxylových kyselin s 2 až 12 atomy uhlíku glykoly obecného vzorce



kde R je atom vodíku, R' je methylová skupina, n je 0 až 2, m je 0 až 2, g je 0 až 8 nebo



kde x je 1 až 10,

při teplotě 150 až 250 °C, za tlaku 101 080 Pa až 266 Pa v přítomnosti katalyticky působícího systému sestávajícího z organokovové sloučeniny a aktivního uhlí, při němž se jako organokovové sloučeniny používá tetrabutoxytitanu při hmotnostním poměru tetrabutoxytitanu a aktivního uhlí 0,004 : 1 až 0,05 : 1, s výhodou 0,008 : 1 až 0,009 : 1, přičemž množství katalytického systému, vztaženo na hmotnost výchozích dialkylesterů dikarboxylových kyselin, je 0,2 až 10 %, s výhodou 1,5 až 2,5 %.

Uvedené polyestery slouží hlavně jako změkčovadla pro různé polymery.

2

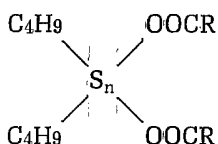
Vynález se týká způsobu výroby polyesterů glykolů a dikarboxylových kyselin přeesterifikací dialkylesterů dikarboxylových kyselin glykoly. Reakční produkty slouží hlavně jako změkčovadla pro různé polymery, zejména pro polyvinylchlorid, nitrát celulózy, ethylcelulózu, kaučuk. Používají se rovněž v kabelových plastech, při výrobě linolea, potrubí odolných proti oleji a benzínu v traktorech a automobilech, těsnění pro chladničky apod.

Jak známo je výroba polyesterů přeesterifikací bez katalyzátoru prakticky nemožná.

Jako přeesterifikační katalyzátory slouží například soli, kysličníky a alkoholáty manganu, zinku, kobaltu, antimonu, titanu, germania a cínu (viz W. W. Korschak, S. W. Winogradova „Rawnowesnaja polikondensatsija“, Moskva nakl. Nauka, 1968, str. 166). Tyto katalyzátory však nejsou dostatečně účinné.

Pokus používat dvousložkový katalyzátor, u kterého by se zvolené složky navzájem posilovaly, nepřinesl žádné pozitivní výsledky (viz. L. B. Sokolow „Polikondensatsionny metod sintesa polimerow“ Moskva, napřl. *Chimia*, 1966, str. 100).

Je znám způsob výroby polyesterů glykolů a dikarboxylových kyselin přeesterifikací dialkylesterů dikarboxylových kyselin glykoly při teplotě 130 až 190 °C za tlaku 26 600 Pa až 1330 Pa v přítomnosti katalyticky působícího systému, který sestává z aktivního uhlí ve směsi s octanem zinečnatým nebo organocínovou sloučeninou obecného vzorce



kde R představuje $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ nebo C_9H_{19} (viz Autorské osvědčení SSSR č. 311 930).

Syntéza polyesterů při použití jmenovaného katalytického systému však trvá relativně dlouho, a to 15 až 17 hodin. V případě použití směsi octanu zinečnatého a aktivního uhlí se mimo to obdrží silně žlutě až tmavě hnědě zbarvený polyester. Slouží-li jako katalyzátor organocínové sloučeniny ve směsi s aktivním uhlím, jsou získané polyesteru nestálé proti hydrolytickému štěpení a pouze dodatečné působení octanem zinečnatým zajišťuje stálost při skladování.

Účelem vynálezu je odstranění jmenovaných nevýhod.

Vynález má za úkol, při způsobu výroby polyesterů glykolů a dikarboxylových kyselin přeesterifikací dialkylesterů dikarboxylových kyselin glykoly zvolit takový katalytický systém, který by umožňoval zkrácení reakční doby a zvýšení kvality konečného produktu.

Tento úkol se řeší tím, že se navrhuje

způsob výroby polyesterů glykolů a dikarboxylových kyselin přeesterifikací dialkylesterů s 1 až 6 atomy uhlíku dikarboxylových kyselin s 2 až 12 atomy uhlíku glykoly obecného vzorce

$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}_n\text{R}_m')(\text{CH}_2)_g\text{OH}$,
kde R je atom vodíku, R' je methylová skupina, n je 0 až 2, m je 0 až 2, g je 0 až 8 nebo $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$, kde x je 1 až 10, při teplotě 150 až 250 °C, za tlaku 101 080 Pa až 266 Pa v přítomnosti katalyticky působícího systému sestávajícího z organokovové sloučeniny a aktivního uhlí, při kterém se podle vynálezu jako organokovové sloučeniny používá tetrautoxytitanu při hmotnostním poměru tetrautoxytitanu a aktivního uhlí 0,004 : 1 až 0,05 : 1, s výhodou 0,008 : 1 až 0,009 : 1, přičemž množství katalytického systému, vztaženo na hmotnost výchozích dialkylesterů dikarboxylových kyselin, je 0,2 až 10 %, s výhodou 1,5 až 2,5 %.

Mezní množství popsaného katalytického systému, vztažené na hmotnost výchozích dialkylesterů dikarboxylových kyselin, se řídí podle reakční doby, barvy získatelného polyesteru a jeho stálosti proti hydrolytickému štěpení. Použití katalytického systému v množství větším než 10 %, vztaženo na hmotnost výchozích diesterů, vede například ke značnému zhoršení barvy polyesterů (přes č. 5 podle stupnice Fe-Cu-Co), zatímco snížení množství katalytického systému pod 0,2 % vztaženo na hmotnost výchozích diesterů, má za následek prodloužení reakční doby a snížení stupně proreagování (tj. zmenšení stupně přeměny).

Použitím katalytického systému podle vynálezu, sestávajícího z tetrautoxytitanu a aktivního uhlí, se může reakční doba zkrátit 1,5 až 3násobně. Použitím uvedeného katalytického systému se mimo to mohou vyrábět prakticky nezbarvené polyesteru, jejich barva odpovídá č. 2 až 3 podle stupnice Fe-Cu-Co. Polyesteru syntetizované v přítomnosti katalytického systému podle vynálezu mají dostatečně vysokou stálost při skladování (číslo kyselosti polyesterů po 6 měsíčním skladování při 98 % vlhkosti nepřestoupí 2 mg KOH/g).

Polyesteru glykolů a dikarboxylových kyselin se získají přeesterifikací dialkylesterů dikarboxylových kyselin nebo jejich směsí glykoly nebo směsmi glykolů. Jako výchozí dialkylestery dikarboxylových kyselin je možno používat různé estery alifatických a aromatických kyselin, jako adipové, sebakové a ftalové kyseliny a alifatických jednomocných alkoholů, například methylalkoholu a butylalkoholu. Jako glykoly se mohou používat například ethylenglykol, diethylenglykol, 1,4-butandiol, 2,2-dimethyl-1,3-propandiol (neopentylglykol). Syntéza se provádí při teplotě v rozmezí 150 až 250 °C, za tlaku 101 080 Pa až 266 Pa.

K lepšímu porozumění vynálezu se dále uvádějí příklady konkrétního provedení.

Příklad 1

Do tříhrdlé skleněné baňky, opatřené rektifikační kolonou, systémem chlazení a předlohou pro butylalkohol vznikající během reakce jako vedlejší produkt, se dá 300 gramů (1,16 mol) dibutylesteru kyseliny adipové, 92,4 g (0,87 mol) diethylenglykolu, 0,01 g tetrabutoxytitanu a 0,59 g aktivního uhlí. Tetrabutoxytitan je k aktivnímu uhlí v poměru 0,017 : 1. Množství katalytického systému, vztaženo na hmotnost dibutylesteru kyseliny adipové, činí 0,2 %. Potom se zapojí mí-

chadlo a vyhřívání. Při teplotě 180 až 190 °C se v systému sníží tlak na 74 480 Pa až 61 180 Pa. V míře, jak ubývá destilace butylalkoholu, klesá tlak na 2660 až 1330 Pa, zatímco teplota pozvolna stoupá na 200 °C. Přesterifikace se za jmenovaných podmínek provádí tak dlouho, až skončí oddestilování butylalkoholu a hydroxylové číslo dosáhne 0,05 %. Syntéza trvá 5 až 5,5 hodiny.

Dále uvedená tabulka 1 udává hodnoty polyesteru vyrobeného podle příkladu 1 a hodnoty, které má vykazovat stejný polyester podle standardních požadavků.

Tabulka 1

Hodnoty polyesteru	Podle příkladu 1	Podle standardních požadavků	
		1. jakost	špičková jakost
Hydroxylové číslo %	0,05	nejvýše 0,35	nejvýše 0,3
Číslo kyselosti mg KOH/g	0,52	nejvýše 2	nejvýše 2
Hustota při 25 °C g/cm ³	1,11	1,097 až 1,115	1,1 až 1,125
Viskozita při 25 °C mPa . s	400	200 až 350	250 až 400
Teplota vzplanutí °C	200	nejméně 180	nejméně 195
Color index podle stupnice Fe-Cu-Co	č. 3	č. 4	č. 3

Příklad 2

Do tříhrdlé skleněné baňky, opatřené rektifikační kolonou, systémem chlazení a předlohou pro butylalkohol vznikající během reakce, se dá 300 g (1,16 mol) dibutylesteru kyseliny adipové, 92,4 g (0,87 mol) diethylenglykolu, 0,12 g tetrabutoxytitanu a 29,88 gramu aktivního uhlí. Poměr tetrabutoxytitanu k aktivnímu uhlí je 0,004 : 1. Množství katalytického systému, vztaženo na hmotnost dibutylesteru kyseliny adipové, je 10 %. Zapojí se míchadlo a vyhřívání. Při teplotě

195 °C, kterou má reakční směs, se tlak v systému sníží na 74 480 Pa až 61 180 Pa. V míře, jak se destilace butylalkoholu zeslabuje, klesá tlak na 2660 až 1330 Pa, zatímco teplota zvolna stoupá na 210 °C. Přesterifikace se za daných podmínek provádí tak dlouho, až skončí oddestilování butylalkoholu a hydroxylové číslo dosáhne 0,1 %. Syntéza trvá 10 hodin.

Dále uvedená tabulka 2 udává hodnoty polyesteru vyrobeného podle příkladu 2 a hodnoty, které má mít stejný polyester podle standardních požadavků.

Tabulka 2

Hodnoty polyesteru	Podle příkladu 2	Podle standardních požadavků	
		1. jakost	špičková jakost
Hydroxylové číslo %	0,1	nejvýše 0,35	nejvýše 0,3
Číslo kyselosti mg KOH/g	0,2	nejvýše 2	nejvýše 2
Hustota při 25 °C g/cm ³	1,109	1,097 až 1,115	1,1 až 1,125
Viskozita při 25 °C mPa . s	298	200 až 350	250 až 400
Teplota vzplanutí °C	195	nejméně 180	nejméně 195
Color index podle stupnice Fe-Cu-Co	č. 2	nejvýše č. 4	nejvýše č. 3

Příklad 3

Do tříhrdlé skleněné baňky, opatřené rektifikační kolonou, chladicím zařízením a předlohou pro butylalkohol vznikající během reakce, se dá 300 g (1,16 mol) dibutylesteru kyseliny adipové, 92,4 g (0,87 mol) diethylenglykolu, 0,13 g tetrabutoxytitanu a 14,87 g aktivního uhlí. Tetrabutoxytitan je k aktivnímu uhlí v poměru 0,0087 : 1. Množství katalytického systému, vztaženo na hmotnost dibutylesteru kyseliny adipové, je 5 %. Pak se zapojí míchadlo a vyhřívání.

Při teplotě 180 °C, kterou má reakční směs, klesá tlak v systému na 74 480 Pa až 61 180 Pa. Podle toho jak slábne destilace butylalkoholu, snižuje se tlak na 2660 Pa až 1330 Pa, zatímco teplota zvolna stoupá na 210 °C. Za udaných podmínek se přesterifikace provádí tak dlouho, až se ukončí oddestilování butylalkoholu a hydroxylové číslo dosáhne 0,07 %. Syntéza trvá 7 hodin.

Níže uvádí tabulka 3 hodnoty polyesteru vyrobeného podle příkladu 3 a hodnoty, které má mít stejný polyester podle standardních požadavků.

Tabulka 3

Hodnoty polyesteru	Podle příkladu 3	Podle standardních požadavků	
		1. jakost	špičková jakost
Hydroxylové číslo %	0,07	nejvýše 0,35	nejvýše 0,3
Číslo kyselosti mg KOH/g	0,21	nejvýše 2	nejvýše 2
Hustota při 25 °C g/cm ³	1,115	1,097 až 1,115	1,1 až 1,125
Viskozita při 25 °C mPa . s	400	200 až 350	250 až 400
Teplota vzplanutí °C	200	nejméně 180	nejméně 195
Color index podle stupnice Fe-Cu-Co	č. 2	nejvýše č. 4	nejvýše č. 3

Příklad 4

Do tříhrdlé skleněné baňky, opatřené rektifikační kolonou, chladicím systémem a předlohou pro butylalkohol vznikající během reakce, se dá 135 g (0,52 mol) dibutyladipátu, 165 g (0,52 mol) dibutylsebakátu, 92,4 g (0,87 mol) diethylenglykolu, 0,05 g tetrabutoxytitanu a 6 g aktivního uhlí. Tetrabutoxytitan je k aktivnímu uhlí v poměru 0,0083 : 1. Množství katalytického systému, vztaženo na celkovou hmotnost výchozích diesterů, je 2 %. Potom se zapojí míchadlo a vyhřívání. Při teplotě 180 °C,

kteřou má reakční směs, se tlak v systému sníží na 74 480 Pa až 61 180 Pa. V míře, jak slábne destilace butylalkoholu, klesá tlak na 2660 až 1330 Pa, zatímco teplota reakční směsi zvolna stoupá na 200 až 210 °C. Přesterifikace se za udaných podmínek provádí tak dlouho, až je skončeno oddestilování butylalkoholu a dosáhne se hydroxylového čísla 0,25 %. Syntéza trvá 9 h.

Dále uvedená tabulka 4 uvádí hodnoty polyesteru vyrobeného podle příkladu 4 a hodnoty, které má mít stejný polyester podle standardních požadavků.

Tabulka 4

Hodnoty polyesteru	Podle příkladu 4	Podle standardních požadavků	
		1. jakost	špičková jakost
Hydroxylové číslo %	0,25	nejvýše 0,35	nejvýše 0,3
Číslo kyselosti mg KOH/g	0,32	přes 2	nejvýše 2
Hustota při 25 °C g/cm ³	1,079	1,07 až 1,1	1,08 až 1,1
Viskozita při 25 °C mPa . s	587	400 až 550	450 až 600
Teplota vzplanutí °C	221	nejméně 200	nejméně 220
Color index podle stupnice Fe-Cu-Co	č. 2	nejvýše č. 5	nejvýše č. 4

Příklad 5

Reakce se provádí v zařízení, které obsahuje svisle stojící válcovitý reaktor z nere-zavěžjící oceli obsahu 3,2 m³, opatřený propelerovým míchacím zařízením a uvnitř trubkovým hadem k vyhřívání a chlazení reakční směsi, rektifikační kolonu, chladicí zařízení a předlohu pro butylalkohol vznikající během reakce.

Do reaktoru se vnese 1600 kg dibutyladipátu, 430 kg diethylenglykolu, 0,3 kg tetrabutoxytitanu a 30 kg aktivního uhlí. Tetrabutoxytitan je k aktivnímu uhlí v poměru 0,01 : 1. Množství katalytického systému, vztaženo na hmotnost dibutyladipátu činí

1,89 %. Po ukončeném plnění se reakční směs zahřeje na teplotu 180 až 190 °C. Při této teplotě a atmosférickém tlaku (101 080 Pa) začne oddestilovávání butylalkoholu vznikajícího během reakce, které zeslábně při dosažení stupně přeměny asi 30 %. Potom se tlak v systému zvolna sníží na 5320 Pa až 3990 Pa a reakce se provádí při uvedeném sníženém tlaku a při teplotě 180 až 190 °C až skončí oddestilovávání butylalkoholu a hydroxylové číslo je 0,15 %. Syntéza trvá 12 hodin.

V dále uvedené tabulce 5 jsou uvedené hodnoty polyesteru vyrobeného podle příkladu 5 a hodnoty stejného polyesteru podle standardních požadavků.

Tabulka 5

Hodnoty polyesteru	Podle příkladu 5	Podle standardních požadavků	
		1. jakost	špičková jakost
Hydroxylové číslo %	0,15	nejvýše 0,35	nejvýše 0,3
Číslo kyselosti mg KOH/g	0,56	nejvýše 2	nejvýše 2
Hustota při 25 °C g/cm ³	1,1	1,097 až 1,115	1,1 až 1,125
Viskozita při 25 °C mPa . s	276	200 až 350	250 až 400
Teplota vzplanutí °C	195	nejméně 180	nejméně 195
Color index podle stupnice Fe-Cu-Co	č. 3	nejvýše č. 4	nejvýše č. 3

Příklad 6

Reakce se provádí v zařízení, které se podobá zařízení popsanému v příkladu 5.

Do reaktoru se vnese 700 kg dibutyladipátu, 852 kg dibutylsebakátu, 448 kg diethylenglykolu, 0,3 kg tetrabutoxytitanu a 30 kg aktivního uhlí. Poměr tetrabutoxytitanu k aktivnímu uhlí je 0,01 : 1. Množství katalytického systému, vztaženo na celkovou hmotnost výchozích diesterů, je 1,95 %. Po ukončeném plnění se reakční směs zahřeje na teplotu 180 až 190 °C. Při této teplotě

a při atmosférickém tlaku se zahájí oddestilování butylalkoholu vznikajícího při reakci. V míře, jak oddestilovávání slábne, snižuje se tlak v systému zvolna na 5320 Pa až 3990 Pa. V přeesterifikaci se dále pokračuje při uvedeném tlaku a teplotě 180 až 190 °C, až skončí destilace butylalkoholu a hydroxylové číslo reakční směsi je 0,1 %. Syntéza trvá 11 hodin.

Tabulka č. 6 uvádí hodnoty polyesteru vyrobeného podle příkladu 6 a hodnoty stejného polyesteru podle standardních požadavků.

Tabulka 6

Hodnoty polyesteru	Podle příkladu 6	Podle standardních požadavků	
		1. jakost	špičková jakost
Hydroxylové číslo %	0,1	nejvýše 0,35	nejvýše 0,3
Číslo kyselosti mg KOH/g	1,0	nejvýše 2	nejvýše 2
Hustota při 25 °C g/cm ³	1,08	1,07 až 1,1	1,08 až 1,1
Viskozita při 25 °C mPa . s	518	400 až 550	450 až 600
Teplota vzplanutí °C	220	nejméně 200	nejméně 220
Color index podle stupnice Fe-Cu-Co	č. 2	nejvýše č. 5	nejvýše č. 4

Příklad 7

Do tříhrdlé skleněné baňky opatřené rektifikační kolonou, chladicím systémem a předlohou na butylalkohol vznikající při reakci, se dá 300 g (1,16 mol) dibutylesteru kyseliny adipové, 90,7 g (0,87 mol) 2,2-dimethyl-1,3-propandiolu, 0,05 g tetrabutoxytitanu a 6 g aktivního uhlí. Tetrabutoxytitan je k aktivnímu uhlí v poměru 0,0083 : 1. Množství katalytického systému, vztaženo na hmotnost dibutyladipátu, je 2 %. Potom se zapojí míchadlo a vyhřívání. Při teplotě 170 až 180 °C reakční směs se tlak v systému sníží na 87 780 Pa až 74 480 Pa. V míře, jak klesá destilace butylalkoholu, klesá tlak

na 2660 Pa až 1330 Pa, zatímco teplota zvolná stoupá na 200 °C. Za uvedených podmínek se přeesterifikace provádí tak dlouho, až skončí oddestilování butylalkoholu a hydroxylové číslo dosáhne 0,17 %. Syntéza trvá 8 hodin.

Pro srovnání se provede podobná syntéza s tím rozdílem, že jako katalytický systém slouží směs octanu zinečnatého a aktivního uhlí. (Sovětské autorské osvědčení číslo 311 930). Syntéza trvá 17 hodin.

Hodnoty polyesterů vyrobených podle příkladu 7 a podle sovětského autorského osvědčení č. 311 930, jsou uvedené v tabulce 7.

Tabulka 7

Hodnoty polyesteru	Podle příkladu 7	Podle AO SSSR č. 311 930
Hydroxylové číslo %	0,17	0,2
Číslo kyselosti mg KOH/g	0,43	1,2
Hustota při 25 °C g/cm ³	1,093	1,091
Viskozita při 25 °C mPa.s	345	328
Teplota vzplanutí °C	197	192
Color index podle stupnice Fe-Cu-Co	2	13

Příklad 8

Do tříhrdlé skleněné baňky, opatřené rektifikační kolonou, systémem chladicího zařízení a předlohou na butylalkohol vznikající během reakce, se vnese 300 g (1,16 mol) dibutyladipátu, 45,6 g (0,43 mol) diethylenglykolu, 26,7 g (0,43 mol) ethylenglykolu, 0,03 g tetrabutoxytitanu a 3,17 g aktivního uhlí. Tetrabutoxytitan je k aktivnímu uhlí v poměru 0,0095 : 1. Množství katalytického systému, vztaženo na hmotnost dibutyladipátu, je 8 %. Po ukončeném plnění se tlak v systému sníží na 74 480 Pa až 61 180 Pa a reakční směs se zahřeje na teplotu 150 °C. V míře, jak slábne oddestilování butylalkoholu, stoupá teplota reakční směsi na 250 °C, zatímco tlak pozvolna klesne na 1330 Pa až 266 Pa. Za uvedených podmínek se přeesterifikace provádí tak dlouho, až skončí destilace butylalkoholu a hydroxylové číslo reakční směsi dosáhne 0,17 %. Syntéza trvá 7 hodin.

Získá se polyester s těmito hodnotami:

Hydroxylové číslo, %	0,17
Číslo kyselosti, mg KOH/g	0,32
Hustota při 25 °C, g/cm ³	1,099
Viskozita při 25 °C, mPa.s	382
Teplota vzplanutí, °C	194
Color index podle stupnice Fe—Cu—Co	č. 3

Příklad 9

Do tříhrdlé skleněné baňky opatřené rektifikační kolonou, systémem chladicího zaří-

zení a předlohou na butylalkohol vznikající při reakci, se vnese 300 g (1,16 mol) dibutyladipátu, 53,4 g (0,86 mol) ethylenglykolu, 0,02 g tetrabutoxytitanu a 1,48 g aktivního uhlí. Tetrabutoxytitan je k aktivnímu uhlí v poměru 0,014 : 1. Množství katalytického systému, vztaženo na hmotnost dibutyladipátu, činí 0,5 %. Po ukončeném plnění se tlak v systému sníží na 74 480 Pa až 61 180 Pa a reakční směs se zahřeje na 160 °C. V míře, jak slábne oddestilování butylalkoholu, klesá tlak v systému na 266 Pa, zatímco teplota stoupne na 250 °C. Za uvedených podmínek se přeesterifikace provádí tak dlouho, až skončí destilace butylalkoholu a hydroxylové číslo dosáhne u reakční směsi 0,15 %. Syntéza trvá 8 hodin.

Získá se polyester s dále uvedenými hodnotami:

Hydroxylové číslo, %	0,15
Číslo kyselosti, mg KOH/g	0,36
Hustota při 40 °C, g/cm ³	1,085
Viskozita při 240 °C, mPa.s	206
Teplota vzplanutí, °C	198
Color index podle stupnice Fe—Cu—Co	č. 4

Příklad 10

Do tříhrdlé skleněné baňky opatřené rektifikační kolonou, systémem chlazení a předlohou na butylalkohol vznikající během reakce, se vnese 300 g (1,16 mol) dibutyladipátu, 79,2 g (0,88 mol) 1,4-butandiolu, 0,3 g tetrabutoxytitanu a 6 g aktivního uhlí. Te-

trabutoxytitan je k aktivnímu uhlí v poměru 0,05:1. Množství katalytického systému, vztaženo na hmotnost dibutyladipátu, je 2,1 procento. Po skončeném plnění se reakční směs zahřeje na 180 °C. Při udané teplotě a atmosférickém tlaku (101 080 Pa) se začne destilovat butylalkohol. V míře, jak odeznívá destilace butylalkoholu, snižuje se tlak v systému na 665 Pa. Teplota při tom zvolna stoupá na 230 °C. Za jmenovaných podmínek se přeesterifikace provádí tak dlouho, až skončí destilace butylalkoholu a hydroxylové číslo reakční směsi dosáhne 0,08 %.

Syntéza trvá 6 hodin.

Získá se polyester s dále uvedenými hodnotami:

Hydroxylové číslo, %	0,08
Číslo kyselosti, mg KOH/g	0,52
Hustota při 40 °C, g/cm ³	1,080
Viskozita při 40 °C, mPa.s	182
Teplota vzplanutí, °C	212
Color index podle stupnice Fe—Cu—Co	č. 4

Srovnání uvedených příkladů s postupem popsáním v autorském osvědčení SSSR č. 311 930 ukazuje, že použití směsi tetrabutoxytitan-aktivní uhlí jako katalytického systému umožňuje zkrácení reakční doby 1,5 až

3násobek oproti katalytickému systému octan zinečnatý-aktivní uhlí a systému dibutylcínidikaprylát-aktivní uhlí.

Je nutno také poznamenat, že v případě použití katalytického systému podle vynálezu se ostře zvýrazňuje pozitivní synergický efekt katalytického účinku. To je potvrzeno tím, že při použití aktivního uhlí ve směsi s tetrabutoxytitanem se 1,5 až dvakrát zvětší konstanta reakční rychlosti oproti konstantě za použití tetrabutoxytitanu jako katalyzátoru. Použije-li se aktivní uhlí ve směsi s jinými sloučeninami, jako octanem zinečnatým nebo dibutylcínidikaprylátem [sovětské autorské osvědčení č. 311 930] jako katalytický systém tak se naopak konstanta reakční rychlosti ve srovnání s konstantou reakční rychlosti v přítomnosti samotného octanu zinečnatého, popřípadě dibutylcínidikaprylátu snižuje.

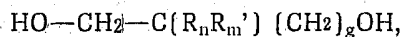
Tabulka 8 srovnatelně ukazuje rychlostní konstanty přeesterifikační reakce dibutyl-esteru kyseliny adipové s diethylenglykolem při teplotě 170 °C v přítomnosti známých katalytických systémů používaných k výrobě průmyslových druhů polyesterů, v přítomnosti jednotlivě braných součástí uvedených katalytických systémů, jakož i v přítomnosti katalytického systému podle vynálezu.

Tabulka 8

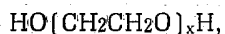
Katalytický systém kvalitativní složení	Množství, vztažené na hmotnost diesteru, %	Rychlostní konstanta [K _G]x10 ⁴ při 170 °C, 1 mol ⁻¹ .min ⁻¹
Octan zinečnatý	0,33	7,1
Dibutylcínidikaprylát	0,066	8,3
Aktivní uhlí	2	1,1
		(reakce probíhá do 70% přeměny)
{Octan zinečnatý	0,33	5,0
{Aktivní uhlí	0,66	
{Dibutylcínidikaprylát	0,066	4,8
{Aktivní uhlí	2	
Tetrabutoxytitan	0,025	5,3
{Tetrabutoxytitan	0,025	7,5
{Aktivní uhlí	2	
{Tetrabutoxytitan	0,1	10,1
{Aktivní uhlí	2	

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby polyesterů glykolů a dikarboxylových kyselin přeesterifikací dialkylesterů s 1 až 6 atomy uhlíku dikarboxylových kyselin s 2 až 12 atomy uhlíku s glykoly obecného vzorce



kde R je atom vodíku, R' je methylová skupina, n je 0 až 2, m je 0 až 2, g je 0 až 8 nebo



kde x je 1 až 10, při teplotě 150 až 250 °C, za tlaku 101 080 Pa až 266 Pa v přítomnosti katalyticky působícího systému sestávajícího z organokovové sloučeniny a aktivního uhlí, vyznačený tím, že se jako organokovové sloučeniny používá tetrabutoxytitanu při hmotnostním poměru tetrabutoxytitanu a aktivního uhlí 0,004 : 1 až 0,05 : 1, s výhodou 0,008 : 1 až 0,009 : 1, přičemž množství katalytického systému vztaženo na hmotnost výchozích dialkylesterů dikarboxylových kyselin, je 0,2 až 10 %, s výhodou 1,5 až 2,5 %.