

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

65449

Patent dodatkowy
do patentu

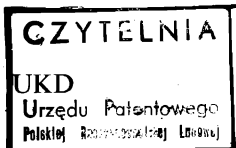
Zgłoszono: 17.XI.1966 (P 117 410)

Pierwszeństwo: 18.XI.1965 Francja

Opublikowano: 31.X.1972

Kl. 39b⁵, 17/06

MKP C08 g 17/06



Właściciel patentu: Société Rhodiaceta, Paryż (Francja)

Sposób wytwarzania syntetycznych liniowych politereftalanów glikolu etylenowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania syntetycznych liniowych politereftalanów glikolu etylenowego.

Syntetyczne liniowe poliestry pochodzące z glikoli i kwasów dwuzasadowych, dające się rozciągać na włókna, są dobrze znane. Zwłaszcza interesującymi okazały się poliestry otrzymane z kwasu tereftalowego i glikolu o wzorze $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, w którym n oznacza liczbę całkowitą wynoszącą 2—10, a szczególnie politereftalan glikolu etylenowego.

Otrzymuje się go w reakcji polikondensacji tereftalanu bis (β -hydroksyetylu) pod zmniejszonym ciśnieniem i w stosunkowo wysokiej temperaturze. Monomer otrzymuje się przez wymianę estrową między tereftalanem metylu i glikolem etylenowym. Można go także otrzymać poddając bezpośrednio reakcji kwas tereftalowy z glikolem etylenowym lub z tlenkiem etylenu.

Aby reakcja przebiegała w stosunkowo krótkim czasie konieczne jest prowadzenie jej w obecności katalizatorów. Jako katalizatory wymiany estrowej i polikondensacji proponowano stosowanie metali lub organicznych albo nieorganicznych pochodnych metali.

Jako katalizator reakcji polikondensacji najpowszechniej stosowany jest tlenek antymonu. Niedogodnością jego stosowania jest to, że ma on postać proszku słabo rozpuszczalnego w mieszaninie reakcyjnej i że trzeba go stosować w stosunkowo dużych ilościach. Próbowano także przyspieszać reakcję polikondensacji przez stosowanie kompleksu trójetanoloaminy z bizmutem jako

2

katalizatora, lecz otrzymane polimery wykazywały lekkie zabarwienie.

Znane jest również stosowanie jako katalizatorów wymiany estrowej, amin trzeciorzędowych takich jak trójetanoloamina, N-etylomorfolina, lub N-cykloheksylo-dwuetanoloamina. Jednakże, aby uzyskać polimer praktycznie bezbarwny aminy te przed reakcją polikondensacji należy usunąć przez odparowanie. Ponadto, aminy te nie powinny zawierać grup reaktywnych, takich jak zwłaszcza grupy hydroksylowe.

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania politereftalanów glikolu etylenowego na drodze polikondensacji tereftalanu bis-(ω -hydroksy-n-alkilu) i jego oligomerów, w obecności trójetanoloaminy jako katalizatora. Trójetanoloamina stosowana jako katalizator polikondensacji w sposobie według wynalazku daje dobre rezultaty i prowadzi do otrzymywania bezbarwnych polimerów.

Temperatura topnienia trójetanoloaminy wynosi około 20—21°C i w sposobie według wynalazku trójetanoloaminę korzystnie stosuje się w postaci ciekłej. Miesza się ona całkowicie z mieszaniną reakcyjną, a ilość potrzebna do uzyskania dostatecznego działania katalizacyjnego jest bardzo mała, rzędu 10—500 części na milion wagowo w stosunku do tereftalanu metylu, a korzystnie 50—250 części na milion.

W przypadku, gdy politereftalan glikolu etylenowego otrzymuje się przez wymianę estrową między dwuestrem kwasu tereftalowego i glikolem, katalizator polikondensacji, w sposobie według wynalazku, dodaje się do rea-

gentów po zakończeniu reakcji wymiany estrowej. Ogólnie stosuje się także klasyczny katalizator wymiany, taki jak octan wapnia, octan manganu lub octan cynku. Operację prowadzi się w zwykłej temperaturze polikondensacji, korzystnie w granicach 270–290°C.

Polimery otrzymane sposobem według wynalazku są bardzo białe i odznaczają się bardzo dobrą trwałością termiczną, równie dobrą jak polimery otrzymane z tlenkiem antymonu. Przytoczone przykłady wyjaśniają sposób według wynalazku, nie ograniczając jego zakresu.

Przykłady I—VI. W kolbie szklanej o pojemności 10 litrów prowadzi się wymianę estrową między 3,298 g (17 moli) tereftalanu metylu i 2,635 g (42,5 moli) glikolu etylenowego, w obecności katalizatora wymiany estrowej. Po oddestylowaniu metanolu i nadmiaru glikolu etylenowego, masę reakcyjną przenosi się do autoklawu ze stali nierdzewnej o pojemności 7,5 litra, zaopatrzonego w urządzenie do mieszania. Do reagen-

rze T. Czas trwania ostatniej fazy zmienia się zależnie od rodzaju i ilości katalizatorów. Parametry procesu oraz katalizatory stosowane w przykładach I—VI zestawiono w tablicy I.

(1) części na milion (wagowo) metalu (Mn, Sb, Ca, Zn) lub trójetanoloaminy w stosunku do tereftalanu metylu,

(2) V.I. = lepkość istotna, oznaczona w 25°C na 1% roztworu (ciężar/objętość) polimeru w o-chlorofenolu,

(3) G.T.CO₂H = liczba końcowych grup COOH w 1 tonie polimeru,

(4) P.R. = temperatura mięknięcia oznaczona za pomocą penetrometru (zasada oznaczania podana przez O.B. Edgar and E. Belery J. Chem. Soc. 2633-2638) 1952.

Porównanie przykładów I i III z przykładami II i IV wskazuje korzyści stosowania trójetanoloaminy w porównaniu z tlenkiem antymonu, a mianowicie o wiele

Tablica I

Przykład nr	Katalizator wymiany estrowej		Katalizator polikondensacji		Faza polikondensacji		Dane charakterystyczne polimeru		
	rodzaj	ilość (I)	rodzaj	ilość (I)	T°C	czas trwania	V.I. (2)	G.T. COOH (3)	P.R. °C (4)
I	octan manganu	108	trójetanoloamina	50	285	1 godz. 20 min.	0,66	32	261
II	octan manganu	108	Sb ₂ O ₃	340	285	1 godz. 40 min.	0,66	30	261
III	octan wapnia	180	trójetanoloamina	10	285	1 godz. 30 min.	0,66	25	262
IV	octan wapnia	180	Sb ₂ O ₃	340	285	1 godz. 45 min.	0,66	28	262
V	octan cynku	54	trójetanoloamina	10	275	1 godz. 33 min.	0,66	33	261,5
VI	octan cynku	54	Sb ₂ O ₃	170	275	1 godz. 22 min.	0,66	33	261,5

tów dodaje się w temperaturze 230°C katalizatora polikondensacji, ciekłego lub w postaci zawiesiny w glikolu etylenowym w przypadku tlenku antymonu, oraz 0,5% wagowych w stosunku do polimeru tlenku tytanu w postaci zawiesiny w glikolu etylenowym. Następnie, w trakcie mieszania, masę reakcyjną ogrzewa się do temperatury 250°C pod ciśnieniem atmosferycznym oddestylowując cały glikol etylenowy.

Ogrzewanie kontynuuje się podnosząc temperaturę od 250°C do temperatury T polikondensacji, stopniowo zmniejszając ciśnienie w autoklawie do około 2,5 mm Hg. W ostatniej fazie, nazwanej w tablicy I fazą polikondensacji, kontynuuje się obniżanie ciśnienia do 0,2 mm Hg, utrzymując masę reakcyjną w temperatu-

55 mniejsze zużycie katalizatora oraz szybszy przebieg polikondensacji. W obydwóch przypadkach liczba końcowych grup COOH i temperatura mięknięcia są bardzo zbliżone, jednak trójetanoloamina nie powoduje rozpadu polimeru i jej działanie katalityczne jest o wiele szybsze.

60 **Przykłady VII—X.** Postępuje się w sposób analogiczny do opisanego powyżej, z tym że reakcję polikondensacji prowadzi się w autoklawie o pojemności 50 litrów, w obecności 0,5% wagowych w stosunku do polimeru, tlenku tytanu w zawiesinie glikolu etylenowego i kwasu fosforowego w temperaturze 285°C. Parametry procesu oraz stosowane katalizatory zestawiono w tablicy II.

Tablica II

Przykład nr	Katalizator wymiany estrowej		Katalizator polikondensacji		H ₃ PO ₃	Czas trwania polikondensacji	Cechy charakterystyczne polimeru		
	rodzaj	ilość (1)	rodzaj	ilość (1)	zawartość (5)		V.I. (2)	G.T. COOH (3)	P.R. °C (4)
VII	octan wapnia	180	trój-etano-loamina	50	0,024	2 godz. 30 min.	0,68	26	259,5
VIII	octan wapnia	180	trój-etano-loamina	100	0,024	2 godz. 25 min.	0,68	25	260,5
IX	octan wapnia	180	trój-etano-loamina	250	0,024	2 godz. 07 min.	0,68	22	262,5
X	octan wapnia	180	trój-etano-loamina	500	0,024	2 godz. 20 min.	0,68	23	261

(1), (2), (3), (4) mają to samo znaczenie jak w tablicy I,

(5) procenty wagowe w odniesieniu do tereftalanu metylu.

Na podstawie danych w tablicy II stwierdzono, że czas trwania polikondensacji i cechy charakterystyczne polimeru mało zmieniają się w zależności od ilości wprowadzonej trójetanoloaminy. Obecność kwasu fosforowe-

go nie ma żadnego wyraźnego wpływu na cechy charakterystyczne (lepkość istotna, ugrupowanie końcowe COOH, temperatura mięknięcia) polimeru.

Przeprowadzono próby porównawcze działania termicznego w temperaturze 185°C na powietrzu w ciągu 10 godzin na polimerach otrzymanych z tlenkiem antymonu i na polimerach wytworzonych sposobem według wynalazku podanym w przykładach VII — X. Otrzymane wyniki zestawiono w tablicy III.

Tablica III

Katalizator wymiany estrowej		Katalizator polikondensacji		Przed obróbką termiczną		Po obróbce termicznej		Zmiany w cechach charakterystycznych polimeru	
rodzaj	ilość (1)	rodzaj	ilość (1)	V.I. (2)	G.T. COOH (3)	V.I. (2)	G.T. COOH (3)	V.I.	G.T. COOH
octan wapnia	180	trój-etano-loamina	50	0,68	26	0,68	29	0	3
octan wapnia	180	trój-etano-loamina	100	0,68	25	0,67	29	0,01	4
octan wapnia	180	trój-etano-loamina	250	0,68	22	0,65	28	0,03	6
octan wapnia	180	trój-etano-loamina	500	0,68	23	0,68	24	0	1
octan wapnia	180	Sb ₂ O ₃	340	0,67	25	0,65	29	0,08	4

(1), (2) i (3) mają to samo znaczenie jak w tablicach I i II.

Przeprowadzono również oznaczenia azotu w polimerze z dokładnością do 10%, które dowiodły, że cała wprowadzona trójetanoloamina znajduje się w polimerze. Pomimo to polimery są bezbarwne.

W tablicy IV zestawiono otrzymane wyniki.

Tablica IV

Trójetanoloamina wprowadzona	Trójetanoloamina znaleziona za pomocą analizy
ilość (I)	ilość (I)
100	110
250	230
500	480

(1) ma to samo znaczenie jak w tablicach I, II i III

Próby przędzenia i rozciągania wykazały, że z polimerów otrzymanych sposobem według wynalazku otrzymuje się nici o normalnych cechach charakterystycznych.

- 5 I tak na przykład dla nitki o numerze ciężarowym 45 denierów, składającej się z 22 włókien, przędzonej w temperaturze 285°C z szybkością 900 m/min. i rozciąganej do stopnia 3,6 wytrzymałość w g/den wynosi 4,60 przy wydłużeniu 24%.

10

Zastrzeżenie patentowe

- 15 Sposób wytwarzania syntetycznych liniowych politereftalanów glikolu etylenowego z tereftalanów bis-(ω -hydroksyalkilu) i ich oligomerów, **znamienny tym**, że polikondensację tereftalanu bis-(ω -hydroksy-n-alkilu) prowadzi się w obecności trójetanoloaminy jako katalizatora.