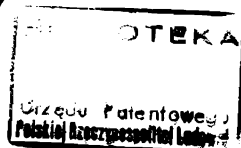


Warszawa, dnia 20 września 1952 r.

CO89 17/06



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 34990

85, 17/06
Kl. 39 ~~18~~

The Calico Printers Association Limited

(Manchester, Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania wysokospolimeryzowanych substancji dających się wyciągać na zimno

Zgłoszono 16 sierpnia 1946 r.

Udzielono 22 stycznia 1952 r.

Pierwszeństwo: 19 lipca 1944 r. (Wielka Brytania)

Znane są syntetyczne wieloestry o łańcuchach prostych, pochodne glikolów o wzorze ogólnym $\text{HO}(\text{CH}_2)_m\text{OH}$ i dwuzasadowych kwasów o wzorze ogólnym $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, przy czym m i n oznaczają liczby większe od 1. Z tych materiałów można prząść mocne i giętkie włókna, które przy prześwietlaniu promieniami X wykazują cząsteczki ułożone wzdłuż osi włókna, jednakże estry te posiadają niską temperaturę topnienia, znaczną rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych oraz hydrolizują łatwo zarówno pod działaniem kwasów jak i zasad potasowych, wobec czego nie nadają się do użytku w przemyśle włókienniczym.

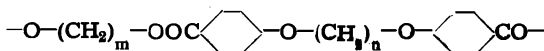
Celem wylazku jest uniknięcie tych wad.

Produkty syntetyczne, wytwarzane sposobem według wynalazku, stanowią w szczególności wysokotopliwe, trudnorozpuszczalne, mikrokrysta-

liczne i dające się rozciągać na zimno wysokospolimeryzowane materiały, będące estrami kwasów dwufenoksyalkano-4,4'-dwukarboksylowych o wzorze ogólnym

$\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$
i glikolów o wzorze $\text{HO}(\text{CH}_2)_m\text{OH}$, w których to wzorach m i n oznaczają liczby 2—10.

Produkty syntetyczne otrzymywane sposobem według wynalazku są więc wysokospolimeryzowane wielometylenowymi dwufenoksyalkano-4,4'-dwukarboksylanami o prostej budowie łańcuchowej o wzorze poszczególniej grupy



w którym m i n oznaczają liczby 2—10.

Te wysokospolimeryzowane produkty mają więcej lub mniej dokładnie określoną budowę krystaliczną lub mikrokrystaliczną i dość do-

kładnie określone temperatury topnienia. Włókna, otrzymywane z nich przy przedzeniu lub przez wyciąganie w stanie stopionym, można następnie rozciągać na zimno do długości wynoszącej kilkaset procent w stosunku do ich długości pierwotnej, przy czym posiadają one taką budowę, która daje im dużą wytrzymałość i giętkość.

Ponadto te wysokopolimeryzowane produkty oraz wyrabiane z nich włókna posiadają słabą chłonność wilgoci, słabą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach, dużą odporność na działanie kwasów oraz znaczną odporność na działanie zasad potasowcowych.

Właściwości te występują w większym stopniu w produktach wysokopolimeryzowanych, wytwarzanych z glikolów o parzystej liczbie grup metylenowych, zwłaszcza z etylenoglikolu, podobnie jak i z kwasów o parzystej liczbie grup metylenowych, a zwłaszcza z kwasu dwufenoksyalkano-4,4'-dwukarboksylowego, który ponadto jest tani i łatwo dostępny. Można też, jeśli to jest pożądane, stosować zarówno mieszaniny glikoli jak i kwasów dwufenoksyalkano-4,4'-dwukarboksylowych. Zamiast kwasów dwufenoksyalkano-4,4'-dwukarboksylowych można użyć ich estrów albo pochodnych, zdolnych do reakcji z glikolami.

Sposobem według wynalazku wysokopolimeryzowane dwufenoksyalkano-4,4'-dwukarboksylany wielometylenowe można wytwarzać, ogrzewając mieszaninę kwasu dwufenoksyalkano-4,4'-dwukarboksylowego i wyżej omówionego glikolu, przy czym korzystnie jest użyć 1,5–5 moli glikolu na 1 mol kwasu, gdyż przy użyciu nadmiaru glikolu następuje szybszy przebieg początkowej estryfikacji. W celu przyspieszenia reakcji można dodać znanych katalizatorów estryfikacji, jak chlorowodoru, kwasu p-toluenosulfonowego lub kwasu kamforosulfonowego, lecz estryfikacja przebiega zadowalająco również i bez tych katalizatorów. Z chwilą gdy cała ilość kwasu przereaguje z glikolem, temperaturę mieszaniny reakcyjnej podnosi się, przy czym nadmiar glikolu usuwa się za pomocą destylacji. Pozostałość ogrzewa się następnie powyżej jej temperatury topnienia. Podczas ogrzewania uwalniają się dalsze ilości glikolu w miarę postępującej polimeryzacji, przy czym temperatura topnienia oraz lepkość mieszaniny reakcyjnej wzrasta stopniowo.

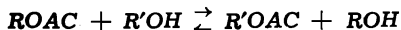
Nadmiar glikolu usuwa się w sposób ciągły ze strefy reakcyjnej, a ogrzewanie prowadzi się do chwili otrzymania produktu dającego się rozciągać na zimno. Ogrzewanie prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym lub zmniejszonym

w atmosferze gazu obojętnego, np. azotu lub wodoru.

Wysokopolimeryzowane dwufenoksyalkano-4,4'-dwukarboksylany wielometylenowe można też, jak wspomniano, otrzymywać, ogrzewając estry kwasów dwufenoksyalkano-4,4'-dwukarboksylowych z glikolami szeregu $HO(CH_2)_mOH$, w którym m oznaczają liczby 2–10.

Jako estry odpowiednimi materiałami wyjściowymi są alifatyczne lub aromatyczne estry kwasów dwufenoksyalkano-4,4'-dwukarboksylowych, np. estry alkylowe o małym ciężarze cząsteczkowym, jak dwufenoksyalkano-4,4'-dwukarboksylan metylowy, etylowy, propylowy, butylowy, amylowy, heksylowy i heptylowy, lub estry arylowe, jak fenolowe, krezolowe i inne. Korzystnie jest stosować dwufenoksyalkano-4,4'-dwukarboksylan metylowy lub etylowy, gdyż są one najbardziej dostępne. Jako pochodne zdolne do reakcji z glikolami można też stosować dwuchlorobezwodniki kwasów dwufenoksyalkano-4,4'-dwukarboksylowych, jak dwuchloro, dwubromo i dwujodobezwodniki, lecz najkorzystniej jest stosować dwuchlorobezwodniki ze względu na ich koszt i dostępność.

Reakcje wymiany estrów są reakcjami odwracalnymi, które można przedstawić następującym równaniem:



Czynnikiem wywołującym pożądany przebieg reakcji jest obecność nadmiaru alkoholów, które wchodzi w reakcję.

Przy reakcji wymiany estrów należy stosować co najmniej 1 mol glikolu na 1 mol dwufenoksyalkano-4,4'-dwukarboksylanu. Nadmiar glikolu około 50% jest naogół wystarczający, lecz można stosować, jeśli to jest pożądane, nadmiar jeszcze większy.

Pożądane jest stosowanie estru kwasu dwufenoksyalkano-4,4'-dwukarboksylowego, utworzonego z alkoholu lub fenolu o temperaturze wrzenia niższej od temperatury wrzenia glikolu, wskutek czego wytworzony alkohol lub fenol można łatwo usunąć ze strefy reakcyjnej za pomocą destylacji.

Temperatura reakcji wymiany estrów winna być wyższa od temperatury topnienia mieszaniny reakcyjnej i wyższa od temperatury wrzenia wypieranego alkoholu lub fenolu, lecz nie wyższa od temperatury wrzenia glikolu. Korzystna jest temperatura bliska temperaturze wrzenia glikolu. Ogrzewanie powinno być prowadzone w takich warunkach, aby wypierany alkohol można było usunąć ze strefy reakcyjnej za pomocą zwykłego urządzenia destylacyjnego. Ogrzewanie to prowadzi się zwykle pod ciśnieniem atmosferycznym, można jednak, jeśli to jest pożądane, stosować

wać wyższe lub niższe ciśnienie. Ogrzewanie zaleca się prowadzić w atmosferze obojętnej, np. w obecności gazu obojętnego, jak azotu lub wodoru, i prowadzić je do chwili ustania wydzielania alkoholu lub fenolu.

Przy zastosowaniu reakcji wymiany estrów czas potrzebny do wytworzenia dwufenoksyalkano-4,4'-dwukarboksylanu glikolu jest znacznie krótszy w porównaniu do czasu przy zastosowaniu bezpośredniej estyfikacji kwasu dwufenoksyalkano-4,4'-dwukarboksylowego i glikolu. Reakcja między chlorowcobezwodnikiem kwasu dwufenoksyalkano-4,4'-dwukarboksylowego i glikolem najkorzystniej przebiega w obecności obojętnego rozpuszczalnika organicznego, jak chloroform lub czterochloroetan, i w obecności zasady, zwykle trzeciorzędowej zasady organicznej, jak pirydyna, *N*-metylopiperidyna, *N*-dwumetyloanilina, lub *N*-dwumetyloanilina.

Reakcję wymiany estrów korzystnie jest przeprowadzać w obecności katalizatorów. Bez katalizatorów proces przebiega bardzo wolno. Stwierdzono, że odpowiednimi katalizatorami są lit, sód, potas, wapń, beryl, magnez, cynk, kadm, glin, chrom, molibden, mangan, żelazo, kobalt, nikiel, miedź, srebro, rtęć, cyna, ołów i bizmut w stanie metalicznym, użyte pojedynczo. Dobre wyniki osiąga się również, stosując jako katalizator mieszaninę potasowca metalicznego w ilości 0,025%—0,1% w stosunku do wagi estru wyjściowego i jednego lub więcej metali, jak beryl, magnez, cynk, kadm, miedź, srebro, glin, chrom, molibden, mangan, żelazo, nikiel, kobalt, rtęć, cyna, ołów, bizmut, antymon, platyna i pallad. Ilości tych ostatnich metali mogą się wahać w szerokiej granicach.

Katalizatory stosowane do wymiany estrów można dodawać w postaci proszku, wiórków, taśm, drutu lub w postaci podobnej. Potasowce, wapniowce lub magnez stosuje się zwykle w postaci alkoholanów, tworzących się przy ich rozpuszczaniu w stosowanym glikolu lub innym alkoholu, jak alkohol metylowy lub etylowy. Poza tym potasowce można stosować w postaci węglanów lub innych soli, np. boranów. Magnez stosuje się w postaci tlenku.

Stwierdzono również, że proces wymiany estrów w obecności małych ilości metalicznego potasowca przebiega prędzej przy równoczesnej obecności niemetalicznych katalizatorów, jak np. boru lub w obecności takich katalizatorów, jak kawałki szkła lub żel krzemionkowy.

Produkty wymiany estrów lub w inny sposób otrzymywane wielometylenowe dwufenoksyalkano-4,4'-dwukarboksylany o małym ciężarze cząsteczkowym można przekształcić w wysoko-

spolimeryzowane produkty sposobem według wynalazku, ogrzewając je do temperatury wyższej od temperatury wrzenia odpowiedniego glikolu.

Estry otrzymywane sposobem według wynalazku są bezpostaciowe. Stają się mikrokrystalicznymi dopiero po staniu. W wyniku ogrzania nieco powyżej ich temperatury topnienia są to ciecze bardzo lepkie, przezroczyste, lekko opalizujące zależnie od obecności lub nieobecności substancji nieorganicznych dodawanych jako katalizatory. Jeśli stopom tym pozwoli się ostygnąć powoli, lub jeżeli estry te zostaną ogrzane raptownie do temperatury nieco niższej od ich temperatury topnienia, nieoczekiwanie następuje krystalizacja, przy czym produkt opalizuje i staje się podobny do porcelany. Produkty polimeryzacji dwufenoksyetano-4,4'-dwukarboksylanu etylenowego posiadają temperatury topnienia około 245° C. Są one odporne na działanie gorących i zimnych rozcieńczonych kwasów i reagują słabo z gorącymi i zimnymi rozcieńczonymi alkaliom. Np. wysokospolimeryzowany dwufenoksyetano-4,4'-dwukarboksylan etylenowy praktycznie nie ulega oddziaływaniu 5 n kwasu chlorowodorowego przy gotowaniu go w tym kwasie w ciągu 3 godzin albo 0,1 n kwasu chlorowodorowego przy gotowaniu w ciągu 24 godzin i 0,1 n wodorotlenku sodowego przy gotowaniu w ciągu 24 godzin.

Włókna można wytwarzać przez przedzielenie lub wyciąganie ze stopu bezpośrednio po ukończonym ogrzewaniu, podczas którego wytwarza się produkt wysokospolimeryzowany. Można również wiórki lub wytwory podobne ponownie stopić i następnie wytworzyć włókna.

Rozciąganie na zimno przedzonych włókien przeprowadza się po ich wytworzeniu, całkowitym ostygnięciu i zestaleniu się, lub też może ono następować bezpośrednio jako część procesu ciągłego.

Pod pojęciem rozciągania na zimno rozumie się i rozciąganie po uprzednim ogrzewaniu włókien w celu ułatwienia rozciągania, np. przez przepuszczanie włókien przez ogrzaną wodę lub parę, przed lub podczas rozciągania.

Kwasy dwufenoksyalkano-4,4'-dwukarboksylowe wytwarza się za pomocą reakcji 2 cząsteczek 4-hydroksybenzoesanu dwusodowego lub dwupotasowego z 1 cząsteczką odpowiedniego dwuhaloalkylenowego w obojętnym rozpuszczalniku, np. w toluenie, ługowania wodą produktu reakcji, po czym zakwaszenia warstwy wodnej w celu osadzenia wolnego kwasu, lecz można je otrzymać z lepszą wydajnością przez hydrolizę ich niższych estrów, jak estru dwuetylowego.

Estry dwuetylowe lub dwumetylowe kwasów dwufenoksyalkano-4,4'-dwukarboksylowych można otrzymywać przez ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną dwóch cząsteczek soli sodowej lub potasowej estru metylowego lub etylowego kwasu 4-hydroksybenzoesowego z jedną cząsteczką odpowiedniego dwuhaloalkidu alkylenowego, w alkoholu.

Estry dwufenylowe kwasów dwufenoksyalkano-4,4'-dwukarboksylowych otrzymuje się z odpowiedniego dwuchlorobezwodnika kwasu dwufenoksyalkano-4,4'-dwukarboksylowego przez ogrzewanie go z nadmiarem fenolu w ksylenie.

Dwuchlorobezwodniki kwasu dwufenoksy-4,4'-dwukarboksylowego otrzymuje się przez ogrzewanie wolnego kwasu z mieszaniną pięciochlorku fosforu i tlenochlorku fosforu.

Przykład I. Mieszaninę 4,8 g dwufenoksyetano-4,4'-dwukarboksylanu dwuetylowego, 1,5 cm³ glikolu etylenowego i 2,5 mg litu, rozpuszczonego w 1 cm³ alkoholu etylowego, ogrzewa się w strumieniu azotu w ciągu 2 godzin w temperaturze 197° C do chwili usunięcia większej części alkoholu etylowego. Otrzymany ester glikolowy ogrzewa się następnie pod próżnią, doprowadzając małe ilości azotu. Otrzymany produkt spolimeryzowany jest substancją mikrokryształiczną topniejącą w temperaturze 235—245° C, z którego otrzymuje się włókna, posiadające dobre właściwości rozciągania się na zimno.

Przykład II. Mieszaninę 10,74 g dwufenoksyetano-4,4'-dwukarboksylanu dwuetylowego 3,3 cm³ glikolu etylenowego i 3 mg litu, rozpuszczonego w 1,2 cm³ alkoholu metylowego, ogrzewa się w obecności 1,25 cm wstęgi magnezowej, jak w przykładzie I, w temperaturze 197° C. Reakcja wymiany estrów kończy się praktycznie całkowicie po upływie godziny. Otrzymany niskospolimeryzowany ester glikolowy ogrzewa się następnie do temperatury 280° C i po upływie 3 1/2 godzin otrzymuje się produkt wysokospolimeryzowany o pożądanych właściwościach.

Wysokospolimeryzowane produkty, dające się rozciągać na zimno, otrzymane sposobem opisanym w przykładzie I i II, z dwufenoksyetano-4,4'-dwukarboksylanu dwuetylowego i glikolu trójmetylenowego, pięciometylenowego, sześciometylenowego lub dziesięciometylenowego posiadają odnośne temperatury topnienia: 155—160° C, 100° C, 170° C i 135—140° C.

Przykład III. Mieszaninę 3,7 g dwufenoksypropano-4,4'-dwukarboksylanu dwuetylowego, 1,1 cm³ glikolu etylenowego i 1,5 mg litu rozpuszczonego w 0,45 cm³ alkoholu metylowego, ogrzewa się w obecności 75 mm wstęgi magnezowej w strumieniu azotu w ciągu godzinny

w temperaturze 197° C. Po upływie tego czasu reakcja wymiany estrów praktycznie kończy się całkowicie. Otrzymany ester glikolowy ogrzewa się następnie do temperatury 280° C w ciągu 15 minut, a potem jeszcze w ciągu 5 godzin w tej samej temperaturze pod próżnią doprowadzając małe ilości azotu. Otrzymany produkt spolimeryzowany mikrokryształiczny topnieje w temperaturze 190° C. Włókna wytworzone posiadają zdolność rozciągania się na zimno.

W sposób opisany powyżej z glikolu etylenowego i dwufenoksybutanu-4,4'-dwukarboksylanu dwuetylowego, dwufenoksyentano-4,4'-dwukarboksylanu dwumetylowego lub dwufenoksyheksano-4,4'-dwukarboksylanu dwuetylowego można otrzymać krystaliczne, wysokospolimeryzowane produkty, posiadające zdolność rozciągania się na zimno, przy czym odnośne temperatury topnienia tych produktów wynoszą 215° C, 150° C i 170° C.

Przykład IV. Mieszaninę 4g dwufenoksyentano-4,4'-dwukarboksylanu dwuetylowego, 1,8 glikolu sześciometylenowego i 1 mg litu rozpuszczonego w 0,3 cm³ alkoholu metylowego, ogrzewa się w obecności 50 mm wstęgi magnezowej, jak w przykładzie I, w ciągu 45 minut w temperaturze 197° C, po czym 15 minut w temperaturze 245° C, w atmosferze azotu, oraz w ciągu 4 godzin w tej samej temperaturze pod próżnią.

Otrzymany krystaliczny spolimeryzowany produkt, dający się rozciągać na zimno, topnieje w temperaturze 160—165° C.

Przykład V. Krystaliczny spolimeryzowany produkt dający się rozciągać na zimno, topniejący w temperaturze 135° C, otrzymuje się w sposób według przykładu poprzedniego z dwufenoksyheksano-4,4'-dwukarboksylanu dwuetylowego i glikolu dziesięciometylenowego.

Przykład VI. Mieszaninę 4 g kwasu dwufenoksyetano 4,4-dwukarboksylowego i 7,4 cm³ glikolu etylenowego ogrzewa się w temperaturze 197° C w ciągu 50 godzin w atmosferze azotu, a potem kończy się estyfikację w temperaturze 245° C w ciągu 4 1/2 godzin. Ogrzewanie prowadzi się w dalszym ciągu w tej samej temperaturze pod próżnią w ciągu 18 1/2 godzin i otrzymuje się krystaliczny polimeryczny produkt, dający się rozciągać na zimno.

Przykład VII. Mieszaninę 4,54 g dwufenoksyetano-4,4'-dwukarboksylanu dwufenylowego, 2,1 cm³ glikolu etylenowego i 5 mg węgla potasu ogrzewa się stopniowo do temperatury 280° C w strumieniu azotu i temperaturę tę utrzymuje się w ciągu 30 minut. Następnie usu-

wa się ślady fenolu pod próżnią i dodaje 1 mg litu, rozpuszczonego w 0,3 cm³ alkoholu metylo-
wego, oraz 50 mm wstęgi magnezowej i ogrze-
wa się w dalszym ciągu pod próżnią w ciągu
4 godzin w temperaturze 280° C. Otrzymuje się
wysokospolimeryzowany produkt, krystaliczny,
dający się rozciągać na zimno.

Przykład VIII. 10,17 g chlorobezwodnika
kwasu dwufenoksyetano-4,4'-dwukarboksylowe-
go dodaje się powoli do roztworu mieszaniny
2 cm³ glikolu etylenowego i 5,7 cm³ pirydyny
w 50 cm³ chloroformu i całość ogrzewa się pod
chłodnicą zwrotną w ciągu godziny, po czym
ochładza się i oczyszcza w eterze. Wydziela się
brunatny olej, który przemywa się rozcieńczo-
nym kwasem i otrzymany produkt stały przemy-
wa się wodą i suszy. Otrzymany wieloester ety-
lenowy ogrzewa się w atmosferze azotu w obec-
ności litu i magnezu jako katalizatorów, jak w
przykładzie poprzednim, i otrzymuje się kry-
staliczny wysokospolimeryzowany produkt, da-
jący się rozciągać na zimno.

Przykład IX. Wysokospolimeryzowany
produkt, dający się rozciągać na zimno, otrzyma-
ny z dwufenoksyetano-4,4'-dwukarboksylanu
dwuetylenowego i glikolu etylenowego według
przykładu II, przędzie się w postaci błyszczących
bezbarwnych nitek przez wytłaczanie stopionego
produktu spolimeryzowanego w temperaturze
295° C przez otworki o średnicy 0,6 mm pod ci-
śnieniem 0,7—1,0 kg/cm³ azotu. Wytłoczoną nitkę
nawija się na odpowiednią cewkę, a następnie
rozciąga powyżej 400%. Otrzymane włókno po-
siada opisane powyżej właściwości.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wysokospolimeryzowa-
nych substancji, dających się wyciągnąć na
zimno, znamieny tym, że kwasy dwufenok-
syalkano — 4,4' — dwukarboksylowe, mające
2—10 atomów węgla w łańcuchach wielo-
metrylenowych lub ich estry z alkoholami
o niskim ciężarze cząsteczkowym albo też

ich pochodne zdolne do reakcji, np. chloro-
wobezwodniki, poddaje się reakcji z nad-
miarem glikolu wielometrylenowego o 2—10
atomach węgla, po czym otrzymany ester gli-
kolowy ogrzewa się do temperatury powyżej
jego temperatury topnienia, przy czym nad-
miar glikolu wielometrylenowego usuwa się
i ogrzewanie prowadzi się dalej do chwili
osiągnięcia stadium, w którym utworzona ze
stopu nitka posiada zdolność rozciągania się
na zimno.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że
estryfikację prowadzi się w obecności katali-
zatora, np. chlorowodoru, kwasu kamforo-
sulfonowego.
3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że
wymianę estrów prowadzi się w obecności
katalizatora i w temperaturze wyższej od tem-
peratury wrzenia wypieranego alkoholu, przy
czym wchodzący w reakcję glikol posiada
wyższą temperaturę wrzenia od temperatury
wrzenia wypieranego alkoholu.
4. Sposób według zastrz. 3, znamieny tym, że
katalizator wymiany estrów zawiera metal
potasowcowy.
5. Sposób według zastrz. 4, znamieny tym, że
katalizator wymiany estrów zawiera metal
potasowcowy razem z innym metalem.
6. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że
ogrzewanie estru glikolowego prowadzi się
w atmosferze beztlenowej, np. azotu.
7. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że
glikol wielometrylenowy usuwa się za pomocą
destylacji pod ciśnieniem zmniejszonym, przy
czym ciśnienie to zmniejsza się stopniowo
w miarę usuwania glikolu.
8. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że
ogrzewanie prowadzi się w obecności katali-
zatora.

The Calico Printers
Association Limited

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych