



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 30.IX.1967 (P 122 806)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10.XII.1970

Kl. 39 b⁵, 17/06

MKP C 08 g, 17/06

UKD

Współtwórcy wynalazku: Henryk Krzystek, Zenon Tybora, Jadwiga Mellon, Gabriel Włodarski

Właściciel patentu: Instytut Włókien Sztucznych i Syntetycznych, Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania politereftalanu etylenowego

1

Politereftalan etylenowy stanowi produkt wyjściowy do produkcji włókien i błon poliestrowych. Wytwarza się go z kwasu tereftalowego lub jego estru dwumetylowego i glikolu etylenowego. Proces wytwarzania politereftalanu etylenowego składa się z dwóch etapów. W pierwszym etapie otrzymuje się bis-β-hydroksyetylotereftalan, który w drugim etapie poddaje się reakcji polikondensacji.

Zarówno reakcję otrzymywania bis-β-hydroksyetylotereftalanu jak i reakcję polikondensacji prowadzi się w obecności katalizatorów, które zwykle powodują powstawanie produktów ubocznych wpływających znacznie na pogorszenie właściwości polimeru, a tym samym pogarszają również właściwości gotowego włókna i błon.

Intensywność reakcji ubocznych w dużej mierze zależy od rodzaju i stężenia użytych katalizatorów oraz od warunków prowadzenia procesu.

Do katalizy procesu wymiany estrowej stosuje się najczęściej octany: wapnia, manganu, kobaltu, kadmu, cynku i ołowiu oraz ich mieszaniny, a reakcję polikondensacji katalizuje się związkami antymonu, przy czym najczęściej w technice znalazły zastosowanie tlenek lub octan antymonu. Znane jest również stosowanie jako katalizatorów polikondensacji alkoksylowych pochodnych tytanu. Szczególnie dużą aktywnością charakteryzuje się tutaj grupa związków określana jako kondensaty glikoli lub alkoholi wielowodorotlenowych z chlorowcowymi pochodnymi tytanu.

2

Związki typu kondensatu są szczególnie korzystne ze względu na dużą ich aktywność w procesie polikondensacji, wymagają jednak, w przypadku konieczności uzyskania polimeru o wymaganej barwie, dodatku większej ilości związków fosforu trójwartościowego co z kolei wpływa ujemnie na obniżenie szybkości reakcji polikondensacji.

Stwierdzono, że niedogodności tej można uniknąć, jeżeli proces polikondensacji prowadzi się w obecności synergicznej mieszaniny pochodnych tytanu i trójtlenku antymonu w ilości 0,008—0,1% wagowych w stosunku wzajemnym od 1:9 do 9:1 z ewentualnym dodatkiem związków fosforu trójwartościowego w ilości 0,005—0,05% wagowych. Jako pochodne tytanu stosuje się alkoksylowe pochodne tytanu lub kondensat czterochloru tytanu z glikolem etylenowym.

Stosując sposób polikondensacji według wynalazku, proces wymiany estrowej prowadzi się w obecności znanych katalizatorów jak octany: wapnia, manganu, kobaltu, cynku, ołowiu lub ich mieszaniny w ilości nie przekraczającej 0,1% wagowych.

Synergiczna mieszanina pochodnych tytanu z trójtlenkiem antymonu w połączeniu z katalizatorami reakcji wymiany estrowej, przewyższa aktywnością w reakcji polikondensacji stosowane dotychczas katalizatory działające indywidualnie w analogicznych stężeniach. Stosując sposób według wynalazku uzyskuje się politereftalan etylenowy o wymaganej barwie, a poza tym stosunkowo krótki czas poli-

kondensacji nie tylko jest korzystny z punktu widzenia wydajności aparatury, ale przede wszystkim decydująco wpływa na charakterystykę polimeru, który odznacza się, ze względu na znikomy udział procesów ubocznych, dobrymi własnościami termostabilnymi.

Przykład I.

194 części wagowych estru dwumetylowego kwasu tereftalowego

140 części wagowych glikolu etylenowego

0,097 części wagowych octanu manganowego

ogrzewa się w temperaturze wzrastającej 150—230°C do osiągnięcia ponad 95% przereagowania substratów. Po usunięciu nadmiaru glikolu etylenowego wynoszącego 0,25 mola, do masy reakcyjnej dodaje się 0,045 części wagowych kwasu fosforowego i 0,05 części synergicznej mieszaniny katalizatorów o składzie:

60% to jest 0,030 części wagowych kondensatu glikolu etylenowego z czterochlorkiem tytanu

40% to jest 0,020 części wagowych trójtlenku antymonu.

Masę reakcyjną ogrzewa się w temperaturze 285°C pod ciśnieniem poniżej 1 mm Hg. Proces polikondensacji jest zakończony po upływie 30 minut, a otrzymany polimer posiada białą barwę, lepkość istotną 0,672 i zawartość końcowych grup — COOH — 42,0 val/10⁶g.

Przykład II. Proces otrzymywania politereftalanu etylenowego prowadzi się jak według przykładu I z tą różnicą, że wymianę estrową katalizuje się mieszaniną składającą się z octanów: ołowiawego, manganowego i kobaltowego w ilości 0,097 części wagowych.

Po zakończonym procesie wymiany estrowej do masy reakcyjnej dodaje się 0,045 części wagowych kwasu fosforowego oraz 0,030 części wagowych synergicznej mieszaniny katalizatorów o składzie:

0,02 części wagowych butoksytytanianu

0,01 części wagowych trójtlenku antymonu.

Proces polikondensacji jest zakończony po 40 minutach, a otrzymany polimer posiada lepkość istotną 0,660 i zawiera 30,0 val/10⁶g grup —COOH.

Przykład III. Mieszaninę składającą się z 250 części wagowych kwasu tereftalowego i 250 części wagowych glikolu etylenowego poddaje się reakcji bezpośredniej estryfikacji w temperaturze wzrastającej 220—260°C pod ciśnieniem 2,5 atm. przy ciągłym odprowadzaniu wydzielającej się ze środowiska reakcji wody.

Po 60 minutach osiąga się 99,3% przereagowania kwasu tereftalowego z glikolem. Otrzymany produkt poddaje się reakcji polikondensacji według sposobu podanego w przykładzie I, przy czym reakcję polikondensacji katalizuje się 0,05 częściami wagowymi synergicznej mieszaniny katalizatorów o składzie:

0,03 części wagowych kondensatu glikolu etylenowego z czterochlorkiem tytanu

0,02 części wagowych trójtlenku antymonu

Proces polikondensacji jest zakończony po 45 minutach otrzymany polimer posiada barwę lekko kremową, lepkość istotną 0,680 i 35,0 val/10⁶g zawartości końcowych grup —COOH.

Otrzymane według przykładów 1, 2 i 3 polimery wykazują w czasie ich powtórnego topienia w temperaturze 300°C tylko nieznaczny przyrost grup —COOH, co świadczy dobrze o ich własnościach termostabilnych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania politereftalanu etylenowego na drodze wymiany estrowej w obecności katalizatorów między glikolem etylenowym i estrem dwumetylowym kwasu tereftalowego lub na drodze bezpośredniej estryfikacji kwasu tereftalowego glikolem etylenowym i następującej po niej polikondensacji utworzonego bis-β-hydroksyetylotereftalanu, **znamienny tym**, że w reakcji polikondensacji jako katalizator stosuje się synergiczną mieszaninę pochodnych tytanu z trójtlenkiem antymonu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako pochodne tytanu stosuje się alkoksylowe pochodne tytanu lub kondensat czterochlorku tytanu z glikolem etylenowym.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że synergiczną mieszaninę pochodnych tytanu z trójtlenkiem antymonu stosuje się w ilości 0,008—0,1% wagowych w przeliczeniu na dwumetylotereftalan etylenowy.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że stosunek wzajemny pochodnych tytanu i trójtlenku antymonu w synergicznej mieszaninie wynosi od 1:9 do 9:1.

5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że proces polikondensacji prowadzi się z ewentualnym dodatkiem związków fosforu trójwartościowego w ilości 0,005—0,5% wagowych w przeliczeniu na dwumetylotereftalan etylenowy.