

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

238936

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 G 63/18

/22/ Přihlášeno 08 02 84

/21/ PV 900-84

(40) Zveřejněno 16 04 85

(45) Vydáno 16 03 87

(75)

Autor vynálezu:

BLAŽEK JIŘÍ ing., KVÍZOVÁ MILENA ing., SEZIMOVO ÚSTÍ,
SUSSEK OTAKAR ing., TÁBOR, SVOBODA JOSEF, SEZIMOVO ÚSTÍ,
VANÍČEK JIŘÍ RNDr. CSc., TÁBOR

(54) Způsob přípravy chemicky modifikovaného vláknotvorného polyetylen- tereftalátu

Výroba vláknotvorného polyetylen-
tereftalátu chemicky modifikovaného kyselinou
izoftalovou případně jejím sulfoderivátem
nebo kombinací obou těchto látek tak, že
modifikační složka ve formě suspenze v ety-
lenglykolu se přidává do procesu přípravy
polyetylen-tereftalátu po skončení přeste-
rifikace dimethyltereftalátu etylenglykolem
před začátkem polykondenzace. Takto přípra-
vený kopolyester vykazuje sníženou krysta-
linitu a zlepšenou zvláknitelnost. Přípra-
vená vlákna vykazují vlastnosti shodné se
známými typy modifikovaných polyesterových
vláken.

Vynález řeší způsob přípravy chemicky modifikovaného vláknotvorného polyetylentereftalátu kyselinou izoftalovou a nebo jejími deriváty.

Modifikovaný vláknotvorný polyetylentereftalát s obsahem derivátů kyseliny izoftalové se dosud vyrábí několika způsoby, a to jak na nepřetržitě pracujících zařízeních, tak na zařízeních s výrobou šaržovitou.

Tyto způsoby využívají omezeného výběru modifikačních složek, které se v různých stádiích výroby a v různých úpravách přidávají do výrobního zařízení.

Podle čs. AO 181508 se do nepřetržitě pracující výrobní linky přidává glykolický roztok diglykolesteru monoalkalické soli kyseliny 5-sulfoizoftalové do nízkomolekulární části syntézy.

Čs. AO 173918 uvažuje se směřováním taveniny kopolyesteru na bázi derivátů kyseliny izoftalové. Podle čs. AO 223463 se provádí nepřetržitá výroba modifikovaných polyesterů dávkováním glykolového roztoku diglykolesteru kyseliny izoftalové do nízkomolekulární části nepřetržitě pracující výrobní linky.

Známy jsou i způsoby, kdy se suspenze kyseliny izoftalové a monosodné soli kyseliny 5-sulfoizoftalové v etylenglykolu společně esterifikují nadbytkem etylenglykolu a roztok diglykolesterů kyseliny izoftalové a jejího sulfoderivátu se plynule dává do nízkomolekulární části nepřetržitě pracující linky pro výrobu polyesterů.

Známy jsou způsoby užívané při šaržovitých výrobach, kdy se provádí společná výměnná esterifikace dimetyltereftalátu s dimetylizoftalátem etylenglykolem a vzniklé diglykolestery se kopolykondenzují případně se kopolykondenzuje produkt výměnné esterifikace dimetyltereftalátu etylenglykolem s diglykolesterem monoalkalické soli kyseliny sulfoizoftalové přidávaným k tereftalovému předpolykondenzátu ve formě glykolového roztoku.

Vláknotvorné kopolyestery, vyráběné tímto způsobem, mohou být zpracovány jako smrštivá i nesmrštivá vlákna, jímž lze podle povahy a množství modifikačních složek udílet zlepšenou vybarvitelnost, zejména za nižších teplot a bez přenašečů, případně snižovat sklon těchto vláken ke žmolkování.

Nevýhodou uvedených způsobů je buď nutnost zvláštního esterifikačního zařízení pro úpravu modifikační složky, nebo potřeba pracovat se složitými otápěnými pomocnými zařízeními při dávkování tavenin modifikačních složek.

Nevýhodou postupů využívajících dimetylizoftalátu jako modifikačního činidla je jeho vysoká cena. Takzvané "koncentrátové" způsoby jsou nevýhodné tím, že vyžadují pomocnou diskontinuální přípravu modifikačních granulátů, včetně jejich náročného sušení a tavení.

V případě kombinovaných modifikací je nevýhodné vzájemné ovlivňování složek při přípravných stádiích před vnášením nebo odděleném dávkování každé složky do jiného místa výrobní linky, kdy je třeba provozovat několik dávkovacích zařízení včetně ovládacích a regulačních prvků, jež mohou vyvolávat kolísání obsahu jednotlivých složek.

Postupy, při nichž se modifikační složky vnášejí se vstupními surovinami, se u nepřetržitých výrob stávají příčinou zvýšených ztrát při změnách sortimentu.

Výše uvedené nedostatky dosud užívaných způsobů výroby modifikovaného vláknotvorného polyetylentereftalátu odstraňuje způsob podle vynálezu, jehož podstatou je přidávání suspenze jedné či více modifikačních složek v etylenglykolu do meziprojektu při výrobě polyesteru, a to ve fázi, kdy tento meziprojekt vykazuje nízkou viskozitu, takže jsou vytvořeny podmínky pro esterifikaci modifikující kyseliny volným či chemicky vázaným etylenglykolem.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy chemicky modifikovaného vláknotvorného polyetylentereftalátu přeesterifikací dimetyltereftalátu etylenglykolem a následující polykondenzací při použití modifikační složky, kterou tvoří sloučeniny kyseliny izoftalové a/nebo sulfoizoftalové, vyznačující se tím, že se modifikační složkou, kterou tvoří suspenze kyseliny sulfoizoftalové nebo její směsi s monosodnou solí kyseliny sulfoizoftalové nebo diglykolsterem této kyseliny v etylenglykolu, působí na meziprodukt výroby polyetylentereftalátu obsahující 0,1 až 25 % volného etylenglykolu a 0 až 0,005 mol/g jako ester vázaného metanolu.

Společné dávkování složek při dvoukomponentní modifikaci zabezpečuje jejich pevný poměr v produktu. Použití kyseliny izoftalové jako modifikačního činidla místo obvyklého dimetylizoftalátu je výhodné i s přihlédnutím k cenovým poměrům těchto látek.

Další předností postupu podle tohoto vynálezu je skutečnost, že přídavek modifikující kyseliny snižuje krystalinitu vyrobeného kopolyesteru, čímž se zlepšuje u výrobních technologií, vyznačujících se přímým zvlákněním, zvláknitelnost kopolyesteru.

Zvláště výhodné je využití postupu podle vynálezu v případě kombinované modifikace polyetylentereftalátu izoftalovou a sulfoizoftalovou složkou, kdy se dávkovaná suspenze vytváří z práškové kyseliny izoftalové suspendované v roztoku glykolesteru kyseliny sulfoizoftalové v etylenglykolu.

Tato suspenze má výhodné reologické vlastnosti, vykazuje dobrou stabilitu, je míchatelná a snadno se dávákuje i při velkém obsahu sušiny 50 až 60 % hmot. Glykolester kyseliny sulfoizoftalové přitom vykazuje oproti samotné kyselině snížené účinky na průběh vedlejších reakcí, například tvorbu dietylenglykolu.

Přechod od modifikace samotnou kyselinou izoftalovou nebo kyselinou sulfoizoftalovou a jejími deriváty na kombinovanou modifikaci je u nepřetržitě pracujících linek nenáročný a spojen s relativně malým množstvím nestandardních výrobků. Též výkonnost přídavných zařízení, které jsou jednoduché, je velká.

Způsob nepřetržité přípravy modifikovaného vláknotvorného polyetylentereftalátu, na výrobní lince výkonu 430 kg/h sestavená z řady průtočných reaktorů, kdy do prvního se dávákuje základní suroviny /dimetyltereftalát a etylenglykol/ a na poslední navazuje přímé zvláknění taveniny, objasňují následující příklady 1, 2 a 3.

P ř í k l a d 1

V mísiči, vybaveném účinným míchadlem, byla vytvořena suspenze kyseliny izoftalové a etylenglykolu tak, že do mísiče bylo předloženo 990 l etylenglykolu a za míchání při teplotě místnosti postupně přisypáno z pytlů 900 kg kyseliny izoftalové.

Suspenze byla cirkulována okruhem kolem mísiče, z tohoto okruhu bylo zubovým čerpadlem dávkováno 65 kg-h suspenze do spojovacího produktového potrubí mezi přeesterifikačním a prvním polykondenzačním reaktorem výrobní linky.

Kopolykondenzace pak probíhala ve třech za sebou řazených průtočných polykondenzačních reaktorech s teplotou od 260 do 280 °C a absolutním tlakem od 16 do 0,1 kPa. Vlákno získané přímým zvlákněním vykazovalo tyto vlastnosti:

Limitní viskozitní číslo	72 cm ³ g ⁻¹
Obsah karboxyskupin	4,3.10 ⁻⁵ mvalg ⁻¹
Obsah oligomerů	2,6 %
Obsah eterických látek	2,1 %
/stanovených jako dietylenglykol/	

P ř í k l a d 2

Do mísiče jako v příkladu 1 předloženo 1 200 l etylenglykolu a za stálého míchání vytvořena suspenze přisypáním 640 kg kyseliny izoftalové a 250 kg monosodné soli kyseliny 5-sulfoizoftalové.

K suspenzi byl přidán chlorid sodný v množství 3 kg. Z cirkulačního obvodu byla tato suspenze v množství 92,7 kg/h dávkována zubovým čerpadlem do hlavního proudu vstupujícího z přesterifikačního reaktoru do prvního polykondenzačního reaktoru. Získané vlákno mělo tyto vlastnosti:

Limitní viskozitní číslo	53,1 cm ³ g ⁻¹
Obsah karboxyskupin	7,0.10 ⁻⁵ mvalg ⁻¹
Obsah oligomerů	3,2 %
Obsah eterických sloučenin	2,5 %
/stanovených jako diethylenglykol/	

P ř í k l a d 3

Do mísiče jako v příkladu 1 bylo předloženo 850 l roztoku diglykolesteru připraveného známým způsobem esterifikací monosodné soli kyseliny 5-sulfoizoftalové nadbytkem etylenglykolu, přičemž roztok obsahoval 32,7 % hmot. uvedeného esteru.

Za stálého míchání bylo k tomuto roztoku přisypáno 660 kg kyseliny izoftalové. Vzniklá suspenze, která i při vysokém obsahu sušiny měla dobrou tekutost, byla dávkována v množství 69 kg/h do výrobní linky obdobným způsobem jako v příkladu 1. Vyrobené vlákno vykazovalo tyto vlastnosti:

Limitní viskozitní číslo	51,3 cm ³ g ⁻¹
Obsah karboxyskupin	2,6.10 ⁻⁵ mvalg ⁻¹
Obsah oligomerů	2,8 %
Obsah eterických sloučenin	1,2 %
/stanovených jako diethylenglykol/	

Způsob šaržovité přípravy chemicky modifikovaných vláken podle tohoto vynálezu na výrobním zařízení složeném ze dvou za sebou řazených sázkových reaktorů, opatřených odvozem plynných reakčních zplodin, kde na druhý polykondenzační reaktor navazuje přetržitě pracující granulátor vyrobeného polymeru, je pro základní navážku 690 kg dimethyltereftalátu a 490 kg etylenglykolu objasněn následujícími příklady 4 a 5.

P ř í k l a d 4

Po provedení výměnné esterifikace předloženého dimethyltereftalátu etylenglykolem, při níž se z prvního reaktoru odvedlo 230 kg metanolu, se k vzniklému meziproductu za stálého míchání přidalo 120 kg suspenze obsahující 51,3 kg kyseliny izoftalové v etylenglykolu.

Po přidání polykondenzačního katalyzátoru, stabilizátoru a matovacího pigmentu byl obsah reaktoru přepuštěn do druhého reaktoru, v němž byla za sníženého tlaku uskutečněna kopolykondenzace.

Vzniklý kopolymer byl zpracován na vlákno s těmito vlastnostmi:

Limitní viskozitní číslo	71,3 cm ³ g ⁻¹
Obsah karboxyskupin	4,6.10 ⁻⁵ mvalg ⁻¹
Obsah oligomerů	2,8 %
Obsah eterických látek	1,9 %
/stanovených jako diethylenglykol/	

P ř í k l a d 5

Po provedení výměnné esterifikace jako v příkladu 4 byla za stálého míchání do reaktoru přidána suspenze připravená rozmícháním 47 kg kyseliny izoftalové v 73 kg etylenglykolového roztoku diglykolesteru monosodné soli kyseliny 5-sulfoizoftalové obsahujícího 32,5 % hmotových účinné složky.

Po přidání polykondenzačního katalyzátoru, stabilizátoru a matovacího pigmentu byl meziprodukt v druhém reaktoru kopolykondenzován a vzniklý kopolyester po přetavení zvlákněn na vlákno těchto vlastností:

Limitní viskozitní číslo	71,4 cm ³ g ⁻¹
Obsah karboxiskupin	4,8.10 ⁻⁵ mvalg ⁻¹
Obsah oligomerů	2,8 %
Obsah eterických látek	2,0 %
/stanovených jako diethylenglykol/	

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy chemicky modifikovaného vláknotvorného polyetylentereftalátu přesterifikací dimetyltereftalátu etylenglykolem a následující polykondenzací při použití modifikační složky, kterou tvoří sloučeniny kyseliny izoftalové a/nebo sulfoizoftalové, vyznačující se tím, že se modifikační složkou, kterou tvoří suspenze kyseliny izoftalové nebo její směsi s monosodnou solí kyseliny sulfoizoftalové nebo diglykolesterem této kyseliny v etylenglykolu, působí na meziprodukt výroby polyetylentereftalátu, obsahující 0,1 až 25 % volného etylenglykolu a 0 až 0,005 mol/g jako ester vázaného metanolu.

2. Způsob přípravy chemicky modifikovaného vláknotvorného polyetylentereftalátu podle bodu 1, vyznačující se tím, že modifikační složkou je suspenze kyseliny izoftalové v etylenglykolu obsahující 10 až 65 % hmotových kyseliny.

3. Způsob přípravy chemicky modifikovaného vláknotvorného polyetylentereftalátu podle bodu 1, vyznačující se tím, že modifikační složkou je suspenze monoalkalické soli kyseliny sulfoizoftalové a kyseliny izoftalové v etylenglykolu, přičemž tato suspenze obsahuje 35 až 70 % etylenglykolu.

4. Způsob přípravy chemicky modifikovaného vláknotvorného polyetylentereftalátu podle bodu 1, vyznačující se tím, že modifikační složkou je suspenze kyseliny izoftalové v etylenglykolovém roztoku diglykolesteru monosodné soli kyseliny sulfoizoftalové, přičemž tato suspenze obsahuje 15 až 75 % volného etylenglykolu.