

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68 683

Patent dodatkowy
do patentu

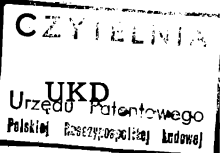
Kl. 39b⁵, 17/04

Zgłoszono: 11.VI.1968 (P 127 475)

Pierwszeństwo: 12.VI.1967 Francja

MKP C08g 17/04

Opublikowano: 10.XI.1973



Właściciel patentu: Rhône-Poulenc S.A., Paryż (Francja)

Sposób wytwarzania poliestrów kwasu tereftalowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania poliestrów kwasu tereftalowego, a w szczególności wytwarzania tych poliestrów w bezpośredniej reakcji kwasu tereftalowego z glikolem etylenowym.

Znany jest proces wytwarzania politereftalanu etylenowego, polegający na bezpośredniej estryfikacji kwasu tereftalowego. Najczęściej stosowana metoda polega na reakcji w pierwszym etapie, kwasu tereftalowego z glikolem etylenowym w celu wytworzenia tereftalanu bis (2-hydroksyetylenowego) oraz niższych polimerów, a w drugim etapie – na polikondensacji zachodzącej z wydzielaniem glikolu etylenowego. Wadą znanych metod estryfikacji było to, że sprzyjały one powstawaniu glikolu dwuetylenowego, który w reakcjach estryfikacji i polikondensacji reaguje jako diol. Wiązania eterowe, wprowadzone w ten sposób do łańcuchów polimeru, zmniejszają jego trwałość oraz obniżają temperaturę mięknienia. Niepożądana reakcja powstawania glikolu dwuetylenowego zachodzi głównie w pierwszym etapie procesu, to jest w etapie estryfikacji. W celu jej przeciwdziałania proponowano stosowanie różnych sposobów. Polegały one zazwyczaj na prowadzeniu procesu estryfikacji w obecności substancji inhibitujących proces tworzenia się wiązania eterowego. Stosowano w tym celu tlenki i alkoholany metali alkalicznych lub ziem alkalicznych, a także sole metali z kwasami organicznymi, na przykład octan wapniowy (patent francuski nr 1297516).

Niestety substancje o których mowa są nierozpuszczalne w końcowym produkcie. Nawet w przypadkach kiedy stosuje się je w bardzo małych ilościach obniżają one przezroczystość otrzymywanych folii.

2

W znanych metodach zalecano także stosowanie inhibitorów organicznych, rozpuszczalnych w politereftalanie etylenowym, takich jak łatwo lotne aminy trzeciorzędowe (patent francuski nr 1239223 i patent belgijski nr 686548) lub różne czwartorzędowe związki amoniowe (patent angielski 1023707).

Sposób według niniejszego wynalazku umożliwia otrzymywanie politereftalanu etylenowego, praktycznie bezbarwnego i zawierającego nieznaczne ilości glikolu dwuetylenowego, przez bezpośrednią estryfikację kwasu tereftalowego, dzięki stosowaniu dodatku niewielkich ilości trójetanolu aminy, w fazie estryfikacji.

Ilość stosowanej trójetanolu aminy wynosi zazwyczaj 0,001–1, a najlepiej 0,001–0,1% w stosunku do użytego do reakcji kwasu tereftalowego.

Według wynalazku, trójetanolu aminę najlepiej jest wprowadzać do mieszaniny reakcyjnej na początku procesu estryfikacji. Proces estryfikacji prowadzi się w sposób ciągły w temperaturze 220–300°C, a najlepiej 230–270°C, pod ciśnieniem odpowiadającym prężności par glikolu etylenowego w temperaturze reakcji lub wyższym i przy stosunku moli glikolu etylenowego do kwasu tereftalowego wynoszącym 1,05–2, a najlepiej 1,1–1,7. Proces ten prowadzi się aż do osiągnięcia stopnia konwersji wynoszącego 70–90%; wytwarzającą się w reakcji wodę odprowadza się w miarę jej powstawania. Reakcję można także prowadzić w obecności katalizatorów, na przykład soli kobaltu.

Proces polikondensacji prowadzi się w znany sposób. Temperatura reakcji wynosi 270–300°C; celowe jest jednakże stosować ciśnienie obniżone, najlepiej poniżej 1 mm Hg,

w celu usunięcia w możliwie największym stopniu wydzielającego się glikolu etylenowego. W tym etapie stosuje się zazwyczaj katalizatory; spośród nich szczególnie korzystnymi właściwościami odznacza się tlenek antymonawy (Sb_2O_3), który można dodawać do mieszaniny reakcyjnej już w początkowej fazie procesu estryfikacji. Można także stosować stabilizatory końcowego produktu, takie jak kwas fosforawy, fosforyny lub fosforany aryłowe, które wprowadza się zazwyczaj w początkowej fazie procesu polikondensacji.

Proces według wynalazku można prowadzić w sposób okresowy lub ciągły.

Podany niżej przykład ilustruje jedną z możliwości realizacji wynalazku w praktyce. Oznaczeń kolorymetrycznych (których wyniki podane są w przykładzie) dokonano dla polimerów w stanie stałym, za pomocą fotokolorymetru firmy Zeiss "Elrepho". Wyniki podano zgodnie z tróchromatycznym systemem XYZ Komisji Międzynarodowej [Wright, Measurement of colour, Hilger Watts, wyd. III str. 96–127 (1964)]. Metodą tą oznaczano stopień białości, jasność i długość głównej fali. Obliczano również stopień żółtości ze wzoru $\frac{R_x - R_y}{R_y}$ w którym R_x , R_y i R_z oznaczają zmierzone współczynniki odbicia światła rozproszonego.

Przykład. Do autoklawu o pojemności 7,5 l zaopatrzonego w mieszadło ze skrobakiem i kolumnę rektyfikacyjną wprowadza się:

- 2490 g (15 moli) kwasu tereftalowego
- 1395 g (22,5 mola) glikolu etylenowego
- 0,58 g Sb_2O_3 ,

oraz różne ilości trójetanoloaminy (patrz tabela poniżej). Całość miesza się ogrzewając ją bardzo szybko do temperatury 245° wytwarzając, za pomocą azotu, ciśnienie 4 at. Wa-

runki te utrzymuje się w ciągu 75 minut oddestylowując jednocześnie ze środowiska reakcji wytwarzającą się wodę. Następnie w ciągu 30 minut obniża się ciśnienie w autoklawie do wartości ciśnienia atmosferycznego, przy niezmienniej temperaturze środowiska reakcji, utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 15 minut, po czym dodaje się 29,2 ml glikolu etylenowego, zawierającego 0,58 g kwasu fosforowego. Ciśnienie w aparacie obniża się następnie w ciągu 40 minut do wartości 0,2–0,3 mm Hg, podnosząc jednocześnie temperaturę mieszaniny reakcyjnej do 285°C. W tych warunkach utrzymuje się mieszaninę w ciągu 90 minut, odprowadzając ze środowiska reakcji wytworzony glikol przez destylację. Następnie polimer wprowadza się do wody i granuluje się go.

W poniżej podanej tabeli zestawiono wyniki doświadczeń uzyskane przy użyciu odpowiednio 0,03 i 0,012% trójetanoloaminy w stosunku do kwasu tereftalowego. W tabeli tej zawartość glikolu dwuetylenowego wchodzącego w skład polimeru wyrażono w % ciężaru polimeru.

Jeżeli postępuje się w sposób opisany wyżej, lecz bez użycia trójetanoloaminy, to otrzymuje się politereftalan etylenowy o temperaturze mięknięcia 250°C, zawierający 4% glikolu dwuetylenowego.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania poliestrów kwasu tereftalowego, a w szczególności politereftalanu etylenowego, przez estryfikację kwasu tereftalowego glikolem etylenowym i polikondensację otrzymanych estrów, znamienny tym, że proces estryfikacji prowadzi się w obecności trójetanoloaminy użytej w ilości 0,001–1% wagowych w stosunku do kwasu tereftalowego.

Ilość trójetanoloaminy (%)	Zawartość glikolu dwuetylenowego (%)	Temperatura mięknięcia (°C)	Stopień białości	Jasność	Długość głównej fali μ	Stopień żółtości
0,03	1,37	259,2	88,3	48,1	575	0,21
0,012	1,66	259,6	92,3	60,6	574	0,124