



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIENTOWY

Nr 47777

396⁵, 17/04
Kl. ~~39 c, 16~~
Kl. internat. C 08 b

Imperial Chemical Industries Limited

Londyn, Wielka Brytania

Sposób wytwarzania kopolimerów

Patent trwa od dnia 27 czerwca 1961 r.

Pierwszeństwo: 1 lipca 1960 r. (Wielka Brytania)

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania kopolimerów, składających się zasadniczo z estrów kwasu tereftalowego i estrów drugiego kwasu dwu karboksylowego.

Poliestry kwasu tereftalowego są znane jako surowiec do wytwarzania włókien i błon. Włókna poliestrowe mają charakter hydrofobowy i wysoko zorientowaną budowę krystaliczną, w którą nie przenika łatwo woda i barwniki. Ponieważ dobra zdolność barwienia się jest bardzo ważną właściwością włókien przednych, prowadzono liczne badania nad ulepszeniem pod tym względem tereftalanu polietylenu, przy jednoczesnym utrzymaniu innych wartości, takich jak wysoka temperatura mięknienia, wytrzymałość na zerwanie itd. Wiadomo, że jeżeli część składnika tereftalanowego w kopolimerze zastąpi się inną resztą kwasową, tworzy się kopolier, w którym wysoko uporządkowana lub zorientowana budowa cząsteczkowa jest dostatecznie popekana, ażeby ułatwić przenika-

nie barwników, zwłaszcza typu zdyspergowanego octanu. W tworzeniu się tego kopolimeru jednostki monomeryczne tereftalanu mogą być zastąpione przez jednostki monomeryczne o wzorze: $\text{— OOC—R—COO (CH}_2\text{)}_2 \text{—}$ w którym R oznacza wiązanie polimetylenowe lub wiązanie arylenowe inne niż parafenyłowe. Alifatyczne wiązania są naturalnie znacznie bardziej elastyczne od wiązań typu aromatycznego i dlatego powodują zasadnicze obniżenie temperatury przemiany drugiego rzędu polimeru, które naturalnie wskazuje na mniej uporządkowaną budowę jak wspomniana.

Obniżenie temperatury mięknienia wynosi około 2°C na 1% molowy zastąpionego przez inny monomer tereftalanu etylenu tak, że kopolimer zawierający 15% molowych drugiego składnika mięknie w temperaturze około 230°C, i jeszcze odpowiada warunkom traktowania na ciepło tkanin, takim jak prasowanie żelazkiem domowym. Obniżenie temperatury mięknienia

jest funkcją ilości wprowadzonych nowych jednostek, a nie ciężaru tych jednostek. Tak, że w przypadku wysokocząsteczkowego składnika, można go wprowadzać w dużej ilości wagowej. Stwierdzono, że odpowiednie do obniżania temperatury przemiany drugiego rzędu bez szkodziwego oddziaływania na temperaturę mięknienia są jednostki monomeryczne adypinianu, sebacynianu i izoftalanu.

Wiadomo, że można wytwarzać takie kopolimery przez reakcję estrów dwumetylowych dwóch lub kilku kwasów z glikolem etylenowym, przy czym sposób ten jest korzystny, gdy kwasy są trudne do oczyszczania tak jak kwas tereftalowy, który ma wysoką temperaturę wrzenia i jest bardzo mało rozpuszczalny w większości rozpuszczalników. Stosowany w sposobie według wynalazku drugi kwas, np. kwas sebacynowy, łatwo można otrzymywać o wysokim stopniu czystości, wskutek czego niepotrzebne jest kosztowne stadium wytwarzania estru dwumetylowego.

Wytwarzanie kopolimerów, według wynalazku można prowadzić przez bezpośrednią estryfikację obydwóch kwasów nadmiarem glikolu etylenowego lub przez poddawanie reakcji alkoholizy estrów dwualkilowych kwasów, (wzajemna wymiana estrów) z glikolem etylenowym. Reakcje bezpośredniej estryfikacji i wzajemnej wymiany estrów można prowadzić stosując mieszaniny kwasu tereftalowego i kwasu modyfikującego lub jego funkcjonalnych pochodnych w odpowiedniej ilości. Można również tereftalan i modyfikator traktować oddzielnie i mieszaninę estrów glikolowych poddać następnie polikondensacji. Można także produkt utworzony przez wzajemną wymianę estrową połączyć z produktem otrzymanym przez bezpośrednią estryfikację, ponieważ takie same estry glikolu etylenowego tworzą się w obu reakcjach.

W praktyce zachodzi częściowa polimeryzacja podczas estryfikacji lub wzajemnej wymiany estrowej, w wyniku której glikol etylenowy zostaje wyeliminowany, tak jak to przedstawia np. wzór 1.

Tak więc estry glikolu etylenowego z kwasem tereftalowym składają się z estrów, o wzorze ogólnym 2, w którym X oznacza liczbę całkowitą o niskiej wartości. Wartość X jest wyznaczona naturalnie przez zakres polikondensacji, który znów można regulować za pomocą temperatury stosowanej w reakcji estryfikacji lub w reakcji wzajemnej wymiany estrowej.

Stwierdzono, że w wytwarzaniu kopolimerów z estrów kwasu tereftalowego oraz estrów drugiego kwasu w ilości mniejszej od 50% molowych, tworzenie estrów glikolu etylenowego z drugim kwasem jest niepotrzebne. Można otrzymać takie kopoliestry o wysokim ciężarze cząsteczkowym przez dokładne regulowanie składu estrów tereftalanu glikolu wytworzonych przez estryfikację lub wzajemną wymianę estrową, rozpuszczenie drugiego kwasu w wyliczonej ich ilości i ogrzewanie mieszaniny w warunkach, które pobudzają polikondensację.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kopolimerów z estrów glikolu etylenowego z kwasem tereftalowym i z kwasem dwukarboksylowym o wzorze: $HOOC-R-COOH$ w którym R oznacza polimetylen lub arylen, inny niż para — fenylen, przy czym stężenie drugiego kwasu wynosi $n\%$ molowych. W tym celu ten drugi kwas dwukarboksylowy ogrzewa się z mieszaniną składającą się z tereftalanu dwu-(β -hydroksyetylu) i jego polimerów, których średni ciężar cząsteczkowy nie przewyższa $\frac{19200-130}{n}$, przy czym n jest mniejsze od 50.

Jak już wspomniano regulowanie składu estrów tereftalanu glikolu można osiągnąć przez zmianę temperatury w reakcji estryfikacji lub wzajemnej wymiany estrowej, w których to reakcjach estry te się tworzą. Z tego względu ostatnie stadia reakcji są najkrytyczniejsze i należy unikać warunków sprzyjających usuwaniu większych ilości glikolu etylenowego. Drugi kwas miesza się ze stopionymi estrami tereftalanu glikolu, w których natychmiast rozpuszcza się z wydzieleniem wody. Drugi kwas można dodawać korzystnie w stanie stopionym. Polikondensację można prowadzić natychmiast, przy czym temperatura podnosi się stopniowo do około 285°C , podczas gdy ciśnienie w układzie zmniejsza się poniżej 1 mm korzystnie poniżej 0.2 mm i utrzymuje te warunki aż do osiągnięcia pożądanego ciężaru cząsteczkowego, oznaczonego za pomocą lepkości stopu lub względnej lepkości. W celu wytwarzania włókna poziom lepkości względnej, mierzony w 1%-owym roztworze orto-chlorofenolu w temperaturze 25°C powinien, wynosić co najmniej 1.40. Takie kopoliestry można łatwo prząść przez tłoczenie stopu i po zorientowaniu przez rozciąganie, włókna wykazują dobrą wytrzymałość na zerwanie. Przyjmowa-

nie octanowych barwników zawieszonych przez włókna z kopolimeru tereftalanu etylenu zawierające 10% molarowych drugiego składnika jest 8–10-krotnie większe w porównaniu do włókna z niemodyfikowanego tereftalanu polietylenu w podobnych warunkach.

Stwierdzono również, że włókna przędne wyprodukowane z włókna ciętego, wytworzonego z kopoliestrów otrzymanych sposobem według wynalazków mają znacznie większą odporność na zjawisko znane jako „pilling” to znaczy tworzenie się przez ścieranie powierzchni skupień włókien przylegających do powierzchni. Odporność na powstawanie tego zjawiska jest skuteczniejsza, gdy wytwarzanie kopoliestru i wytwarzanie włókien są tak dostosowane, że otrzymuje się gęstość względną mierzoną w 1%-owym roztworze orto-chlorofenolu w temperaturze 25°C w granicach 1.50–1.60.

Ograniczenie ciężaru cząsteczkowego tereftalanu dwu-β-(hydroksyetylu) stosowanego w sposobie według wynalazku zapewnia, że występuje odpowiednie stężenie grup hydroksylowych do zestryfikowania dodanego kwasu do takiego stopnia, żeby kopolimeryzacja mogła prowadzić do powstawania produktów o wysokim ciężarze cząsteczkowym. Teoretycznie jest możliwe osiągnięcie nieograniczonego ciężaru cząsteczkowego lecz w praktyce pewne ograniczenia powodują uboczne reakcje rozpadowe i straty dioli przez ułatwianie się. Stwierdzono doświadczalnie, że gdy przekroczy się granicę ciężaru cząsteczkowego tereftalanu, albo polikondensacja zatrzymuje się, albo w ogóle nie następuje. Obróbka kopoliestrów o względnej lepkości powyżej 1.5, mierzonych w 1%-owym roztworze chlorofenolu, w temperaturze 25°C jest łatwa do przeprowadzenia. Jako drugi kwas stosuje się głównie kwas sebacynowy, kwas adypinowy i kwas izoftalowy. Na ogół korzystnym jest stosowanie kwasów o wysokich temperaturach wrzenia, ponieważ w przypadku kwasu o niskiej temperaturze wrzenia, część kwasu uchodzi przed zestryfikowaniem z mieszaniny reakcyjnej wskutek jego lotności, wskutek tego trudne jest osiągnięcie prawidłowego stosunku jednostek monomerycznych kwasu w końcowym polimerze.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek bez ograniczania go. Podane są ilości wagowe. Przykład I. Mieszaninę 91.5 części tereftalanu dwumetylu i 71 części glikolu etylenowego ogrzewano w autoklawie mieszając, do temperatury 140°C, po czym dodano 0.035 części wę-

glanu magnezowego i ogrzewano dalej. Reakcja wzajemnej wymiany estrowej rozpoczęła się w temperaturze około 150°C i utworzony metanol usuwano w postaci pary, glikol odparowywujący się z nim oddzielano w postaci cieczy na kolumnie do frakcjonowanej destylacji i zwracano do mieszaniny reakcyjnej. Ogrzewanie kontynuowano ze stałym podnoszeniem temperatury tak, żeby podtrzymywać wydzielanie się metanolu, aż do osiągnięcia temperatury 210°C, w której glikol zaczął destylować przez kolumnę do frakcjonowanej destylacji. W tym okresie reakcja wzajemnej wymiany estrowej była skończona i zebrano teoretyczną ilość metanolu. Autoklaw otworzono i dodano 6.6 części stałego kwasu sebacynowego. Po zamknięciu autoklawu, kontynuowano ogrzewanie i mieszaninę glikolu etylenowego i wody destylowała przez kolumnę. Gdy osiągnięto temperaturę 235°C analiza destylatu wykazała zawartość teoretycznej ilości wody otrzymanej z estryfikacji dodanej ilości kwasu sebacynowego. Ta pierwsza część procesu trwała 3 godziny 18 minut. Do mieszaniny dodano 0.11 części fosforynu trójfenylu 0.04 części kwasu antymonowego i 0.35 części dwutlenku tytanu. Ogrzewano dalej stosując próżnię aż do osiągnięcia 1 mm Hg i temperatury 280°C. Pożądanego stopień polimeryzacji kontrolowano przez obserwowanie lepkości stopu. Produkt reakcji był kopoliestrem, zawierającym 6% molarowych sebacynianu, o lepkości względnej 1.54, mierzonych w 1%-owym roztworze orto-chlorofenylu i temperaturze mięknienia 251.5°C. Przerobiony na włókno przędne kopoliester dawał np. włókno cięte o mici o 3 denierach i wadze 3.1 g na denier, mające zdolność przyjmowania barwnika w przybliżeniu 5 razy większą od podobnego włókna z politereftalanu etylenu.

Przykład II. Mieszaninę zawierającą 91.5 części tereftalanu dwumetylu i 71 części glikolu etylenowego ogrzewano mieszając w autoklawie jak w przykładzie I i dodano 0.035 g węglanu magnezowego. Po zakończeniu wydzielania się metanolu w temperaturze 213°C dodano do autoklawu 6.6 części stopionego kwasu sebacynowego, o temperaturze około 150°C. Reakcja zachodziła jak w przykładzie I, aż temperatura osiągnęła 235°C, a analiza destylatu wykazała, że zawiera teoretyczną ilość wody otrzymywaną przy estryfikacji dodanego kwasu sebacynowego. Pierwsza część procesu trwała 3 godziny 5 minut. Do mieszaniny dodawano 0.11 części fosforynu trójfenylu, 0.04

części kwasu antymonowego i 0,35 części dwutlenku tytanu. Polimeryzację zakończono w próżni 0.01 mm Hg i w temperaturze 280°C jak w przykładzie I. Otrzymany kopoliester miał takie same właściwości jak wytworzony w przykładzie I.

Przykład III. Mieszaninę zawierającą 91.5 części tereftalanu dwumetylu i 71 części glikolu etylenowego ogrzewano mieszając w autoklawie do temperatury 150°C, po czym dodano 0.07 części octanu wapniowego i ogrzewanie kontynuowano. Reakcja wzajemnej wymiany estrowej rozpoczęła się w temperaturze 160°C i zakończyła tak jak w przykładzie I. W temperaturze 212°C dodano 6.6 części kwasu sebacynowego i reakcję kontynuowano dalej jak w przykładzie I. Gdy temperatura osiągnęła 240°C wydzielona już była teoretyczna ilość wody.

Do mieszaniny dodano 0.035 części kwasu fosforowego, 0.04 części trójtlenku antymonu i 0.5 części dwutlenku tytanu. Polimeryzacja zakończona została jak w przykładzie I. Wytworzony kopoliester miał takie same właściwości jak otrzymany w przykładzie I.

Przykład IV. Mieszaninę zawierającą 91.5 części tereftalanu dwumetylu i 71 części glikolu etylenowego ogrzewano mieszając w autoklawie do temperatury 150°C. W tej temperaturze dodano 0.07 części octanu wapniowego i ogrzewano dalej. Po zakończeniu reakcji wzajemnej wymiany estrowej, ogrzewano dalej z wydzielaniem glikolu etylenowego aż zebrano 7 części glikolu etylenowego i temperatura osiągnęła 218°C. Do mieszaniny reakcyjnej dodano 6.6 części kwasu sebacynowego. Ogrzewano dalej i mieszaninę glikolu etylenowego i wody destylowano w kolumnie. Gdy temperatura osiągnęła 250°C, analiza destylatu wykazała teoretyczną ilość wody otrzymanej z estryfikacji dodanego kwasu sebacynowego. Pierwsza część procesu trwała 3 godziny 28 minut. Do mieszaniny dodano 0.035 części kwasu fosforowego, 0.04 części trójtlenku antymonu i 0.5 części dwutlenku tytanu. Polimeryzację zakończono jak w przykładzie I. Otrzymany kopoliester miał te same właściwości co wytworzony w przykładzie I.

Przykład V. Mieszaninę zawierającą 87.4 części tereftalanu dwumetylu i 71 części glikolu etylenowego ogrzewano mieszając w autoklawie do temperatury 150°C, po czym dodano 0.07 części octanu wapnia i ogrzewano dalej. Po zakończeniu reakcji wzajemnej wymiany estrowej

w temperaturze 212°C dodano 13 części kwasu sebacynowego i reakcję prowadzono jak w przykładzie I. Gdy temperatura osiągnęła 245°C wydzielili się teoretyczna ilość wody. Do mieszaniny dodano 0.035 części kwasu fosforowego, 0.04 części trójtlenku antymonu i 0.5 części dwutlenku tytanu. Polimeryzację zakończono jak w przykładzie I. Produkt reakcji był kopoliestrem zawierającym 12% molowych sebacynianu. Lepkość względna mierzona w 1%-owym roztworze orto-chlorofenolu w temperaturze 25°C wynosiła 1.71, a w temperaturze mięknienia 237.5°C. Włókna wyprodukowane z kopoliestru o 3 denierach na nić i 3.2 g na denier, mają szybkość przyjmowania barwnika około 8 razy większą od porównywanych włókien z politereftalanu etylu.

Przykład VI. Mieszaninę zawierającą 92.3 części tereftalanu dwumetylu i 71 części glikolu etylenowego ogrzewano mieszając w autoklawie, do temperatury 150°C, po czym dodano 0.07 części octanu wapnia i ogrzewano dalej. Po zakończeniu reakcji wzajemnej wymiany estrowej w temperaturze 212°C, dodano 6.5 części kwasu adypinowego i reakcję prowadzono dalej jak w przykładzie I. Gdy temperatura osiągnęła 235°C wydzielili się teoretyczna ilość wody. Do mieszaniny dodano 0.035 części kwasu fosforowego, 0.04 części trójtlenku antymonu i 0.5 części dwutlenku tytanu. Polimeryzację zakończono jak w przykładzie I. Produktem reakcji był kopoliester zawierający 8% molowych adypinianu. Lepkość względna mierzona w 1%-owym roztworze orto-chlorofenolu w temperaturze 25°C wynosiła 1.54, a temperatura mięknienia 248.2°C. Włókna otrzymane z kopoliestru o 3 denierach na nić i 3.3 g na denier miały szybkość przyjmowania barwnika 5 razy większą od porównywanych włókien z politereftalanu etylenu.

Przykład VII. Mieszaninę zawierającą 91.5 części tereftalanu dwumetylu i 7.1 części glikolu etylenowego, 6.6 części kwasu sebacynowego i 0.07 części octanu wapnia ogrzewano mieszając, w autoklawie. Reakcja wzajemnej wymiany estrowej zaczęła się w temperaturze około 150°C i utworzony metanol wraz z wodą powstałą z estryfikacji kwasu sebacynowego usuwano w postaci pary, glikol odparowujący jednocześnie, oddzielano w postaci cieczy w kolumnie do destylacji frakcjonowanej i zawracano do mieszaniny reakcyjnej. Reakcję prowadzono jak w przykładzie I. Wzajemna wy-

małana estrowa była zakończona po 5 godzinach 16 minutach. Ogrzewanie kontynuowano dalej z destylowaniem mieszaniny glikolu etylenu i wody za pomocą kolumny. Gdy temperaturę 235°C osiągnięto, zanalizowano destylat metanolu i wody i glikolu etylenowego i wody i znaleziono zawartość wody, otrzymywanej z estryfikacji dodanego kwasu sebacynowego w ilości teoretycznej. Do mieszaniny dodano 0.035 części kwasu fosforowego, 0.04 części trójtlenku antymonu i 0.5 części dwutlenku tytanu. Polimeryzację zakończono jak w przykładzie I. Otrzymany kopoliester miał te same właściwości co otrzymany w przykładzie I.

Zastrzeżenia patentowe

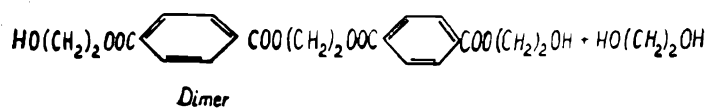
1. Sposób wytwarzania kopolimerów z estrów glikolu etylenowego z kwasem tereftalowym i z kwasem dwukarboksylowym o wzorze $HOOC-R-COOH$ w którym R = polimetylen lub arylen inny niż para — fenylen, przy czym stężenie drugiego kwasu wynosi n % molowych, znamieny tym, że ten drugi kwas ogrzewa się z mieszaniną skła-

dającą się z tereftalanu dwu-(β -hydroksyetylu) i jego polimerów, o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym nie przekraczającym wartości określonej wzorem $\frac{19200-130n}{n}$, w którym n jest mniejsze od 50, przy czym reakcję prowadzi się w znany sposób tak, żeby otrzymać kopoliestry o lepkości względnej, rzędu 1.50—1.60, mierzonej w 1%-owym roztworze orto-chlorofenolu w temperaturze 25°C.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako drugi kwas stosuje się korzystnie kwas alifatyczny.
3. Sposób według zastrz. 2, znamieny tym, że jako kwas alifatyczny stosuje się kwas sebacynowy lub adypinowy.
4. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako drugi kwas stosuje się kwas izoftalowy.

Imperial Chemical Industries
Limited

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy.



wzór 1



wzór 2