



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 08.05.75 (P. 180272)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.12.76

Opis patentowy opublikowano: 10.04.1979

MKP C08g 51/54
C08g 17/04

Int. Cl.²
C08K 5/49
C08G 63/18

Twórcy wynalazku: Zenon Tybora, Edward Chodkowski, Andrzej Michalski, Jan Górka, Eugeniusz Grześkowiak, Bolesław Gotowt, Arkadiusz Wilczek

Uprawniony z patentu: Instytut Włókien Chemicznych, Łódź (Polska)

**Sposób wytwarzania włóknotwórczego politereftalanu etylenowego
o białej barwie i podwyższonej odporności na działanie wysokich
temperatur**

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania włóknotwórczego politereftalanu etylenowego o białej barwie i podwyższonej odporności na działanie wysokich temperatur.

Politereftalan etylenowy stanowiący produkt wyjściowy do otrzymywania włókien poliestrowych, wytwarza się zwykle z kwasu tereftalowego lub jego estru dwumetylowego i glikolu etylenowego na drodze wymiany estrowej i polikondensacji, przy czym procesy te prowadzi się w obecności odpowiednich katalizatorów. Jako katalizatory reakcji wymiany estrowej stosuje się głównie octany metali np. octany: cynku, wapnia i manganu, a jako katalizatory polikondensacji stosuje się tlenki metali np. trójtlenek entymonu i dwutlenek germanu.

Dodatek wymienionych katalizatorów aczkolwiek przyspiesza znacznie proces wytwarzania polimeru, to jednak ma niekorzystny wpływ na jakość polimeru, a przede wszystkim na jego termostabilność i barwę.

Wiadome jest, że zarówno termostabilność jak i barwę polimeru można poprawić przez wprowadzenie do polimeru, w trakcie jego wytwarzania, pewnej ilości związków obniżających destrukcyjną aktywność użytych katalizatorów. Są to główne związki zawierające w swej cząsteczce fosfor, takie jak: kwas fosforowy i kwas fosforawy lub ich pochodne np. alkilowe, aryłowe, hydroksyalkilowe, hydroksyaryłowe i pochodne siarkowe.

2 Dodatek jednak tych związków obniża znacznie odporność polimeru na działanie światła oraz utrudnia wytworzenie polimeru o odpowiednio wysokim ciężarze cząsteczkowym. Poza tym, niektóre z wymienionych związków np. pochodne fenyłowe kwasów fosforawego i fosforowego, w warunkach wysokiej temperatury około 285°C rozkładają się częściowo dając w efekcie wolny fenol oraz glikol etylenowy odprowadzany ze środowiska reakcji, przy czym fenol zanieczyszcza polimer, powoduje dodatkowo korozję aparatury i jest szkodliwy dla otoczenia.

5 Sposobem według wynalazku, do mieszaniny reakcyjnej przed — lub podczas prowadzenia procesu polikondensacji dodaje się związki fosforu w postaci ortofosforanów lub ortofosforynów glikolu etylenowego lub ich mieszaninę między sobą w ilości najwyżej 1,5% wagowych, korzystnie 0,01—0,1% wagowych w stosunku do surowca 10 kwasowego lub estrowego np. kwasu tereftalowego lub dwumetylotereftalanu, przy czym proces wymiany estrowej i polikondensacji prowadzi się w obecności katalizatorów znanymi sposobami.

15 Przy stosowaniu wymienionych związków w mieszaninie, stosunek ortofosforanów do ortofosforynów glikolu etylenowego wynosi 1:10 do 10:1.

20 Jako ortofosforany glikolu etylenowego stosuje się korzystnie ortofosforan dwu- i /lub trójglikolowy, a jako ortofosforyny — ortofosforyny mono- 25 i /lub dwuglikolowy.

Zarówno ortofosforany jak i ortofosforyny glikolu etylenowego użyte indywidualnie lub w mieszaninie stosuje się w postaci czystej lub jako roztwory albo zawiesiny w glikolu etylenowym lub w innym rozpuszczalniku nie wchodzącym w reakcję z polimerem i nie zmieniającym jego własności np. w niskich alkoholach jednowodorotlenowych jak metanol i etanol.

Zastosowanie związków fosforu w postaci ortofosforanów — lub ortofosforynów glikolu etylenowego powoduje, że nawet w przypadku częściowego ich rozkładu, produktem tego rozkładu jest glikol etylenowy, który powstaje również w dużych ilościach w wyniku procesu polikondensacji. Jednocześnie związki te z racji swej budowy mogą wchodzić w reakcję z monomerem, co jest zjawiskiem korzystnym, ponieważ wchodząc w łańcuch polimeru nie zmieniają jego własności a jednocześnie nie dają produktów ubocznych zanieczyszczających polimer.

Stosując sposób według wynalazku otrzymuje się politereftalan etylenowy o białej barwie i wysokiej jasności oraz odporności na działanie temperatur powyżej temperatury jego topnienia.

Przykład I. Do ogrzanego reaktora zaopatrzonego w mieszadło i układ chłodnic do wykrapiania wydzielających się produktów lotnych wprowadza się 1358 g dwumetylotereftalanu, 900 g glikolu etylenowego i 0,68 g mieszaniny octanów manganu i wapnia. Reakcję wymiany estrowej prowadzi się aż do wydzielania najmniej 90% teoretycznej ilości alkoholu metylowego. Następnie dodaje się 6,8 g dwutlenku tytanu, 0,34 g to jest 0,025% wagowych w stosunku do dwumetylotereftalanu ortofosforanu glikolowego oraz 0,68 g trójtlenku antymonu jako katalizatora polikondensacji. Proces polikondensacji prowadzi się w temperaturze 285°C przy ciśnieniu poniżej 0,5 mm Hg przez okres 80 minut z jednoczesnym odprowadzeniem tworzącego się glikolu etylenowego.

Otrzymany politereftalan etylenowy posiada lekkożarzący odcień, lepkość — 0,755, białosć — 49,1 i jaskrawosć — 61,0. Temperatura mięknięcia polimeru wynosi 263,5°C, a ubytek 1% masy w czasie analizy termogravimetrycznej następuje po 90 minutach.

Przykład II. Proces prowadzi się jak w przykładzie I z tą tylko różnicą, że dodaje się do mieszaniny reakcyjnej po oddestylowaniu alkoholu metylowego, 1,02 g ortofosforanu dwuglikolowego to jest 0,075% wagowych w stosunku do dwumetylotereftalanu. Proces polikondensacji prowadzi się przez 70 minut i otrzymuje się politereftalan etylenowy o białej barwie i następującej charakterystyce:

Lepkość — 0,766, białosć — 50,0, jaskrawosć — 61, temperatura mięknięcia — 262°C, a ubytek 1% masy próbki poddanej analizie termogravimetrycznej następuje po 127 minutach.

Przykład III. Do ogrzanego reaktora zaopa-

trzonego w mieszadło i układ chłodnic do wykrapiania wydzielających się produktów lotnych, wprowadza się 291 g dwumetylotereftalanu, 195 g glikolu etylenowego i 0,1455 mieszaniny octanów manganu i wapnia. Reakcję wymiany estrowej prowadzi się aż do wydzielania najmniej 90% teoretycznej ilości metanolu. Następnie dodaje się 1,46 g dwutlenku tytanu, 0,1455 g ortofosforynu glikolowego oraz 0,1455 g trójtlenku antymonu jako katalizatora polikondensacji. Proces polikondensacji prowadzi się w temperaturze 285°C przy ciśnieniu poniżej 0,5 mm Hg przez okres 60 minut z jednoczesnym odprowadzeniem glikolu etylenowego.

Otrzymany politereftalan posiada: lepkość — 0,705, białosć — 53,7 i jaskrawosć — 62,5. Temperatura mięknięcia polimeru wynosi 261°C, a ubytek 1% masy w czasie analizy termogravimetrycznej następuje po 98 minutach.

Przykład IV. Proces prowadzi się jak w przykładzie III z tą tylko różnicą, że do mieszaniny reakcyjnej dodaje się po oddestylowaniu alkoholu metylowego 0,1455 g mieszaniny ortofosforanu dwuglikolowego i ortofosforynu glikolowego użytych w stosunku 1:1. Proces prowadzi się w temperaturze 285°C przy ciśnieniu poniżej 0,5 mm Hg przez okres 60 minut z jednoczesnym odprowadzeniem glikolu etylenowego. Otrzymuje się politereftalan etylenowy o białej barwie i następującej charakterystyce:

Lepkość — 0,685, białosć — 52,0, jaskrawosć — 62,2, temperatura mięknięcia — 260,8°C, a ubytek 1% masy próbki poddanej analizie termogravimetrycznej następuje po 105 minutach.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania włóknotwórczego politereftalanu etylenowego o białej barwie i podwyższonej odporności na działanie wysokich temperatur, **znamienny tym**, że do mieszaniny reakcyjnej przed — lub podczas prowadzenia procesu polikondensacji dodaje się związki fosforu w postaci ortofosforanów lub ortofosforynów glikolu etylenowego lub ich mieszaninę między sobą w ilości powyżej 1,5% wagowych, korzystnie 0,01—0,1% wagowych w stosunku do surowca kwasowego lub estrowego jak kwasu tereftalowego lub dwumetylotereftalanu, przy czym proces wymiany estrowej i polikondensacji prowadzi się w obecności katalizatorów znanymi sposobami.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosunek ortofosforanów glikolu etylenowego do ortofosforynów glikolu etylenowego w mieszaninie wynosi 1:10 do 10:1.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako ortofosforany glikolu etylenowego stosuje się korzystnie ortofosforan dwu- i/lub trójtlenkowy, a jako ortofosforyny glikolu etylenowego — ortofosforyn mono- i/lub dwuglikolowy.