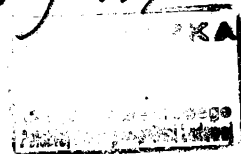


Warszawa, dnia 15 lutego 1952 r.

C 089 17/06



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 34678

Kl. 39 ^{85 17/06} ~~16~~

Imperial Chemical Industries Limited
(Londyn, Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania wysoko spolimeryzowanych poliestrów o liniowej strukturze cząsteczek

Zgłoszono 17 czerwca 1947 r.

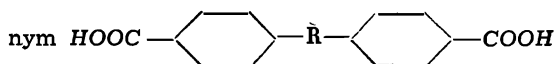
Udzielono 8 sierpnia 1951 r.

Pierwszeństwo: 23 lutego 1945 r. (Wielka Brytania)

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania wysoko spolimeryzowanych liniowych estrów, nadających się do wyrobu włókien, przędzy, nici itd.

Znane są syntetyczne poliestry o strukturze liniowej, wytwarzane z glikoli i kwasów dwuzasadowych, zdolne do rozciągnięcia na giętkie mocne włókna wykazujące charakterystyczne prążki przy badaniu promieniami Roentgena, co dowodzi orientacji cząsteczek wzdłuż osi włókna. Jednak dotychczas znane estry o strukturze liniowej wykazują wady polegające na niskiej temperaturze topnienia tych estrów i znacznej ich rozpuszczalności w najrozmaitszych organicznych rozpuszczalnikach i z tego też względu mają małe zastosowanie we włókiennictwie.

Stwierdzono, że poliestry o liniowej strukturze cząsteczek zdolne do rozciągania na giętkie, mocne włókna, nie posiadające wspomnianych wad i nadające się do zastosowania w przemyśle włókienniczym otrzymuje się przez ogrzewanie kwasu dwukarboksylowego o wzorze ogólnym



(albo jakiejś jego estrotwórczej pochodnej), w którym R oznacza wiązanie łączące dwie reszty fenylenowe albo grupę $-(\text{CH}_2)_x$, w której x oznacza liczbę całkowitą nie przekraczającą czterech, z co najmniej jednym molem glikolu o wzorze ogólnym $\text{HO}(\text{CH}_2)_y\text{OH}$, w którym y oznacza liczbę całkowitą większą od jedności, lecz nie przekraczającą sześciu, przy czym ogrze-

wanie prowadzi się w takich warunkach i tak długo, aż ulotnią się uboczne produkty reakcji oraz nadmiar glikoli, a włókna wytworzone z roztopionego produktu dadzą się rozciągać na zimno na trwałe włókna.

Jako glikole stosuje się według wynalazku glikol etylenowy, glikol czterymetylenowy, pięciometylenowy i sześciometylenowy.

Jako kwasy dwukarboksylowe stosuje się według wynalazku kwas dwufenylo-4,4'-dwukarboksylowy, kwas dwufenylometano-4,4'-dwukarboksylowy, kwas α, β -dwufenyloetano-4,4'-dwukarboksylowy, kwas α, γ -dwufenylopropano-4,4'-dwukarboksylowy oraz kwas α, Δ -dwufenylobutano-4,4'-dwukarboksylowy. Jako estrowo-twórcze pochodne tych kwasów stosuje się estry alifatyczne, cykloalifatyczne albo aromatyczne (z pół estrami włącznie), niższe estry alkylowe, wytwarzane z alkoholu metylowego, etylowego, propylowego, butylowego, amylowego, heksylowego albo heptylowego oraz estry aryłowe wytwarzane z fenolu albo jego homologów. Można również stosować haloidki kwasów, sole amonowe lub aminowe tych kwasów, np. sole trójmetyloaminy albo trójetyloaminy.

Zwykle estry otrzymywane ze wspomnianych alkoholi i fenoli wykazują temperaturę wrzenia niższą od temperatury wrzenia użytego glikolu.

Przy ogrzewaniu mieszaniny reakcyjnej najpierw wytwarza się poliestry o małym ciężarze cząsteczkowym i o liniowej strukturze cząsteczek. Reakcja jest bezpośrednią estryfikacją, jeżeli stosuje się kwas dwukarboksylowy albo jest też podwójną wymianą grup estrowych, jeżeli stosuje się jakiś ester kwasu dwukarboksylowego. Jeżeli stosuje się kwas dwukarboksylowy, to zaleca się użyć duży nadmiar glikolu w stosunku do ilości kwasu dwukarboksylowego, np. cztery do pięciu moli glikolu, ponieważ zastosowanie nadmiaru glikolu ułatwia estryfikację, a ogrzewa się zwykle w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej lub nieco wyższej. W razie użycia estru kwasu dwukarboksylowego wystarczają często mniejsze ilości glikolu, np. 1½ do 2½ moli, chociaż w razie potrzeby można również stosować większą ilość. W celu uskutecznienia wymiany grup estrowych stosuje się temperaturę wyższą od temperatury topnienia mieszaniny reakcyjnej i temperatury wrzenia alkoholu albo fenolu, który ma być wyparty, ale niższą od temperatury wrzenia użytego glikolu. Ogrzewanie prowadzi się w takich warunkach, aby wyparty alkohol albo fenol był

usuwany ze strefy reakcyjnej, zwykle za pomocą pospolitego urządzenia destylacyjnego. Gdy ustanie oddestylowywanie wypieranego alkoholu lub fenolu, można wymianę grup estrowych przyjąć za skończoną.

Przy użyciu dwuhaloidku kwasu dwukarboksylowego reakcję przeprowadza się zwykle w obecności rozcieńczalnika, np. obojętnej cieczy organicznej, oraz w obecności zasady, zwykle trzeciorzędowej zasady organicznej, np. w obecności pirydyny, *N*-metylopiperydyny, dwumetyloaniliny albo dwuetyloaniliny.

Przy użyciu amonowych albo aminowych soli kwasu dwukarboksylowego wydziela się amoniak albo amina i jest usuwana z mieszaniny reakcyjnej podczas ogrzewania.

W celu ułatwienia wymiany grup estrowych stosuje się katalizator lub mieszaninę katalizatorów, np. lit, sód, potas, wapń, beryl, magnez, cynk, kadm, glin, chrom, molibden, mangan, żelazo, kobalt, nikiel, miedź, srebro, rtęć, cynę, ołów, bizmut, antymon, platynę i pallad. Katalizatorów używa się od 0,025 do 1,0 części w stosunku do ciężaru użytego estru kwasu dwukarboksylowego. Katalizatorów ułatwiających wymianę grup estrowych dodaje się np. w postaci proszku, skrawków, opiłków, wstążek lub drutu. Potasowce, wapniowce albo magnez stosuje się korzystnie w postaci alkoholatów, wytworzonych przez rozpuszczenie tych metali w glikolu przeznaczonym do użycia albo w alkoholu jednowodorotlenowym, np. metylowym albo etylowym. Potasowce stosuje się również w postaci ich węglanów albo innych zasadowo reagujących soli, np. boranów. Magnez można stosować w postaci jego tlenku.

Przemianę produktów o małym ciężarze cząsteczkowym w produkty o dużym ciężarze cząsteczkowym przeprowadza się przez ogrzewanie masy reakcyjnej w temperaturze wyższej od temperatury wrzenia użytego glikolu i w warunkach takich, w których glikol zostaje oddestylowany ze strefy reakcyjnej. Aby umożliwić szybsze usuwanie glikolu w czasie ogrzewania albo w ciągu jego części, stosuje się ciśnienie obniżone, korzystnie od 20 mm do 0,1 mm Hg, lecz w razie potrzeby można również stosować ciśnienie niższe albo wyższe. W tym okresie ogrzewania mogą być obecne katalizatory przyspieszające wymianę grup.

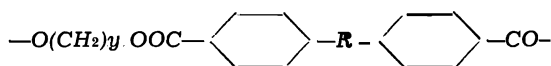
Ogrzewanie przeprowadza się najlepiej bez dostępu tlenu, a najkorzystniej w strumieniu gazu wolnego od tlenu, np. azotu, przepuszczanego przez masę reakcyjną lub ponad nią.

Po skończonym ogrzewaniu produkt reakcji wyciska się lub w jakikolwiek inny sposób usuwa w stanie stopionym z naczynia, w którym go wytworzono, a następnie oziębia. Wyciśnięty polimer można przerabiać na bloki, skrawki albo nadawać mu inne kształty.

Poliestry wytwarzane sposobem według wynalazku nadają się do zastosowania w przemyśle włókienniczym w postaci włókien. Włókna można wytwarzać przez wyciskanie lub ciągnięcie ze stopu bezpośrednio po zakończeniu ogrzewania albo po ponownym stopieniu. Włókna można rozciągać na zimno aż do kilkakrotnego zwiększenia ich pierwotnej długości. Rozciąganie na zimno przeprowadza się na włóknach całkowicie ostudzonych i zestalonych po ich wytworzeniu albo też może ono następować bezpośrednio po wytworzeniu włókien jako część procesu ciągłego. Do rozciągania na zimno można stosować wszelkie znane sposoby i urządzenia, na przykład włókna można przewijać z jednego walca na drugi, obracający się z większą prędkością niż pierwszy, np. z prędkością cztery albo pięć razy większą, niż pierwszy walec.

Przy rozciąganiu na zimno stosuje się jednak podgrzewanie włókien, aby ułatwić ich naprężenie, np. przeprowadzając włókna przez ciepłą albo gorącą wodę lub przez przestrzeń wypełnioną parą wodną, przed rozciąganiem albo podczas rozciągania.

Estry otrzymywane sposobem według wynalazku są wysoko spolimeryzowanymi estrami liniowymi o powtarzających się jednostkach strukturalnych, odpowiadających wzorowi ogólnemu



w którym R oznacza wiązanie łączące dwie reszty fenyłowe albo grupę $-(CH_2)_x-$, przy czym x oznacza liczbę całkowitą nie przekraczającą 4-ch, zaś y oznacza liczbę całkowitą większą od jedności, ale nie przekraczającą 6-ciu.

Włókna otrzymywane z poliestrów wytwarzanych sposobem według wynalazku odznaczają się dużą giętkością i wytrzymałością, wysoką temperaturą topnienia, małą hygroskopijnością i słabą rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach oraz dużą odpornością przeciwko hydrolizie pod wpływem kwasów albo zasad.

Estry wytwarzane sposobem według wynalazku można przerabiać też na inne wyroby, np. na błony, kształtki, albo też mogą być używane do wytwarzania powłok albo też stosowane jako spoiwa, plastyfikatory lub środki klejące do mieszanin powłokowych.

W poniższych przykładach części oznaczają części wagowe.

Przykład I. Zmieszano 2,84 części dwufenylometano-4,4'-dwukarboksylanu metylowego, 1,24 części glikolu etylenowego, 0,001 części litu i 0,15 części magnezu i ogrzewano w temperaturze 200°C w naczyniu zaopatrzonym w wylot do pary oraz w rurkę wlotową do gazu, przez którą poprzez stopioną masę przepuszczano strumień azotu wolnego od tlenu. Po 4-ch godzinach przemiana estru została zakończona. Temperaturę podniesiono do 280°C i ogrzewano dalej w ciągu godziny pod ciśnieniem atmosferycznym i w ciągu 1½ godziny pod ciśnieniem 3 mm Hg. Otrzymano stop, z którego można wytlaczać włókna dające się rozciągać na trwałe nici. Stop wytłacza się z naczynia reakcyjnego i oziębia. Otrzymany produkt reakcji jest wysoko spolimeryzowanym dwufenylometano-4,4'-dwukarboksylanem etylenowym w postaci półkrystalicznej substancji stałej o temperaturze topnienia 220°C.

Przykład II. Miesza się 2,0 części α, Δ -dwufenylobutano-4,4'-dwukarboksylanu metylowego, 0,75 części glikolu etylenowego, 0,001 części litu i 0,15 części magnezu i ogrzewa w temperaturze 200°C w naczyniu zaopatrzonym w wylot do pary oraz w rurkę wlotową do gazu, za pomocą której przez stopioną masę przepuszcza się strumień azotu wolnego od tlenu. Po 1½ godzinym ogrzewaniu temperaturę podnosi się do 287°C i ogrzewa dalej pod ciśnieniem atmosferycznym w ciągu godziny, a następnie w ciągu 2¼ godzin pod ciśnieniem 3 mm Hg. Otrzymuje się stop, z którego można wytlaczać włókna dające się rozciągać na nici. Stop wyciska się z naczynia i oziębia. Otrzymany produkt reakcji jest wysoko spolimeryzowanym α, Δ -dwufenylobutano-4,4'-dwukarboksylanem etylenowym, bezbarwną substancją krystaliczną o temperaturze topnienia 170°C.

α, Δ -dwufenylobutano-4,4'-dwukarboksylan, użyty w tym przykładzie, otrzymuje się przez reakcję dwufenylobutanu z chlorkiem acetylu w obecności chlorku glinowego z wytworzeniem 4,4'-dwuacetylo- α, Δ -dwufenylobutanu o temperaturze topnienia 109 — 110°C, utlenienie tego związku na odpowiadający mu kwas dwukarboksylowy za pomocą podchlorynu sodowego i przemianę tego kwasu w jego ester metylowy o temperaturze topnienia 92 — 93°C.

Przykład III. Zmieszano 2,0 części dwufenylometano-4,4'-dwukarboksylanu etylowego, 0,77 części glikolu trójmetylenowego, 0,001 czę-

ści litu i 0,15 części magnezu i przerobiono w sposób opisany w przykładzie I. Otrzymano wysoko spolimeryzowany dwufenyloetano-4,4'-dwukarboksylan trójmetylenowy o temperaturze topnienia około 190°C, dający się przerabiać na włókna.

Przykład IV. 0,4 części kwasu α, β -dwufenyloetano-4,4'-dwukarboksylowego i 0,68 części glikolu etylenowego zmieszano ze sobą i ogrzewano w naczyniu, zaopatrzonym w wylot do pary i w rurkę wlotową do azotu, który przedmuchiwało przez mieszaninę reakcyjną w temperaturze 200°C tak długo, aż mieszanina stała się jednorodna. Temperaturę następnie podniesiono do 250°C, ciśnienie obniżono do 0,3 mm Hg i ogrzewano dalej w ciągu dalszych 6-ciu godzin. Otrzymano stop, który można przerabiać na włókna. Produkt reakcji jest wysoko spolimeryzowanym α, β -dwufenyloetano-4,4'-dwukarboksylanem etylenowym, stałą substancją krystaliczną o temperaturze topnienia około 220°C.

Przykład V. 0,8 części soli, otrzymanej z trójetyloaminy i kwasu α, β -dwufenyloetano-4,4'-dwukarboksylowego, zmieszano z 1,4 części glikolu etylenowego i przerobiono w sposób opisany w przykładzie IV. Produkt reakcji jest wysoko spolimeryzowanym α, β -dwufenyloetano-4,4'-dwukarboksylanem etylenowym identycznym z opisany w przykładzie IV.

Sól, użytą w tym przykładzie, otrzymuje się przez rozpuszczenie dwukarboksylowego kwasu w wodnym roztworze nadmiaru trójetyloaminy i odparowanie do sucha tak otrzymanego roztworu.

Przykład VI. 0,5 części α, β -dwufenyloetano-4,4' dwukarboksylanu etylenowego, 0,73 części glikolu sześciometylenowego, 0,005 części litu i 0,05 części magnezu zmieszano ze sobą i przerobiono w sposób, opisany w przykładzie I, z tą różnicą, że ogrzewano do temperatury 250°C zamiast do 287°C. Produkt reakcji jest wysoko spolimeryzowanym dwufenyloetano-4,4'-dwukarboksylanem sześciometylenowym w postaci półkrystalicznej substancji stałej o temperaturze topnienia około 190°C, nadającym się do przeróbki na włókna.

Przykład VII. 0,4 części α, γ -dwufenylopropano-4,4'-dwukarboksylanu metylowego, 0,4 części glikolu etylenowego, 0,0003 części litu i 0,03 części magnezu zmieszano z sobą i przerobiono w sposób opisany w przykładzie I z tą różnicą, że ogrzewano do temperatury 224°C zamiast do 287°C. Produkt reakcji jest wysoko

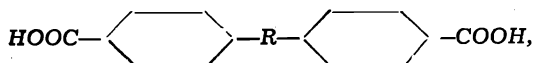
spolimeryzowanym α, γ -dwufenylopropano-4,4'-dwukarboksylanem etylenowym, krystaliczną substancją stałą o temperaturze topnienia około 150°C.

Użyty w tym przykładzie α, γ -dwufenylopropano-4,4'-dwukarboksylan metylowy otrzymuje się przez reakcję α, γ -dwufenylopropanu z chlorem acetylu w obecności chlorku glinowego z wytworzeniem 4,4'-dwuacetylo- α, γ -dwufenylopropanu o temperaturze topnienia 87 — 88°C, przez utlenienie tego związku na odpowiadający mu kwas dwukarboksylowy za pomocą podchlorynu sodowego i przez przemianę tego kwasu w jego ester metylowy o temperaturze topnienia 67,8°C.

Przykład VIII. 2 części dwufenylo-4,4'-dwukarboksylanu etylenowego, 1,2 części glikolu sześciometylenowego, 0,0006 części litu i 0,1 części magnezu miesza się ze sobą i przerabia w sposób opisany w przykładzie I. Produkt reakcji jest wysoko spolimeryzowanym dwufenylo-4,4'-dwukarboksylanem sześciometylenowym, jasno żółtą twardą substancją stałą, dającą przerabiać się na włókna i o temperaturze topnienia 210 — 214°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wysoko spolimeryzowanych poliestrów o liniowej strukturze cząsteczek, znamieny tym, że kwasy dwukarboksylowe (albo ich estrotwórcze pochodne) o wzorze ogólnym



w którym R

oznacza wiązanie, łączące dwie reszty fenylowe albo grupę $-(\text{CH}_2)_x-$, przy czym x jest liczbą całkowitą, nie przekraczającą 4-eh, ogrzewa się z co najmniej jednym molem glikolu o wzorze ogólnym $\text{HO}(\text{CH}_2)_y\text{OH}$, w którym y oznacza liczbę całkowitą większą od jedności, lecz nie przekraczającą 6-ciu, przy czym ogrzewanie przeprowadza się w takich warunkach i tak długo, aż oddestyluje się lotne produkty uboczne i ewentualny nadmiar glikolu, a włókna wytworzone z roztopionego produktu reakcji będą zdolne do rozciągania na zimno na trwałe włókna.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że na 1 mol kwasu dwukarboksylowego stosuje się od 4 do 5-ciu moli glikolu.
3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że w razie użycia estru kwasu dwukarboksylowego

wego stosuje się $1\frac{1}{2}$ — $2\frac{1}{2}$ mola glikolu na 1 mol kwasu.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że do mieszaniny reakcyjnej dodaje się katalizatora, ułatwiającego wymianę grup estrowych, albo mieszaniny takich katalizatorów.
5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że ogrzewanie przeprowadza się w atmosf-

rze wolnej od tlenu, np. azotu, przepuszczanego przez masę reakcyjną lub ponad nią.

Imperial Chemical Industries
Limited

Zastępca: inż. W. Zakrzewski
rzecznik patentowy