



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 20. VIII. 1965 (P 110 546)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30. VIII. 1967

Kl. 39 ~~18~~

MKP C 08 g **A**

**CZYTELNIA
UKD**

Urzędu Patentowego
~~Polish - English Patent Office~~

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Zofia Kłosowska, mgr inż. Ryszard Ostrysz, mgr inż. Piotr Penczek, Felicja Janowska, mgr inż. Stanisław Jaroń

Właściciel patentu: Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania średniocząsteczkowych poliestrów tereftalowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania średniocząsteczkowych poliestrów tereftalowych z wielkocząsteczkowego politereftalanu etylenu. Poliestry te są przeznaczone do otrzymywania piecowych lakierów elektroizolacyjnych i antykorozyjnych, które stosuje się do powlekania metali, a zwłaszcza miedzianych drutów nawojowych.

Średniocząsteczkowe poliestry tereftalowe służące do wytwarzania lakierów piecowych powinny mieć budowę rozgałęzioną i zawierać przeważnie końcowe grupy wodorotlenowe i jak najmniej grup karboksylowych.

Średniocząsteczkowe poliestry tereftalowe do lakierów piecowych wytwarza się w znany sposób z alkoholi dwuwodorotlenowych i trójwodorotlenowych i z kwasu tereftalowego lub tereftalanu dwumetylu. Jednakże kwas tereftalowy jest mało dostępny w skali przemysłowej, a przy wyrobie poliestrów z tereftalanu dwumetylu wydziela się lotny, toksyczny i łatwopalny alkohol metylowy.

Poza tym znany jest sposób wytwarzania średniocząsteczkowych poliestrów tereftalowych do lakierów piecowych z wielkocząsteczkowego włóknotwórczego politereftalanu etylenu, a zwłaszcza z jego odpadów, co jest dogodniejsze pod względem ekonomicznym od produkcji z kwasu tereftalowego lub z tereftalanu dwumetylu. Sposób ten polega na ogrzewaniu wielkocząsteczkowego politereftalanu etylenu z gliceryną, przy czym następuje zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego i wbudowa-

2

nie gliceryny do poliestru na miejsce części glikolu etylenowego, który oddestylowuje w czasie ogrzewania z gliceryną. Sposób ten jest dosyć niebezpieczny, gdyż stopienie i rozpuszczenie politereftalanu etylenu w stosunkowo niewielkiej ilości gliceryny jest trudne, a przy tym w czasie rozpuszczania polimeru może nastąpić częściowe usieciowanie rozgałęzionego poliestru. Nawet niewielka zawartość częściowo usieciowanego poliestru powoduje pogorszenie jego rozpuszczalności i pogorszenie rozlewności lakieru.

Odmianą tego sposobu otrzymywania średniocząsteczkowych poliestrów tereftalowych jest znany sposób, polegający na daleko posuniętej degradacji wielkocząsteczkowego poliestru tereftalowego za pomocą gliceryny i następnie na zwiększeniu ciężaru cząsteczkowego przez kondensację z kwasem dwukarboksylowym; w ten sposób zmniejsza się częściowo trudności wynikające przy bezpośrednim otrzymywaniu średniocząsteczkowych rozgałęzionych poliestrów tereftalowych z wielkocząsteczkowego politereftalanu etylenu i gliceryny.

Lakiery ze średniocząsteczkowych poliestrów tereftalowych wytwarza się w znany sposób przez rozpuszczenie poliestru w rozpuszczalnikach organicznych, zwłaszcza w mieszaninie krezoli, ewentualnie z dodatkiem politytanianu butylu lub polizocyjanianów z blokowanymi grupami izocyjanianowymi; dodatki te spełniają rolę utwardzaczy. Otrzymane w ten sposób lakiery nanosi się na po-

wierzchnię metalu i utwardza w podwyższonych temperaturach.

Stwierdzono, że średniocząsteczkowe poliestry tereftalowe do wyrobu lakierów piecowych można otrzymać z wielkocząsteczkowego politereftalanu etylenu bez niebezpieczeństwa częściowego usiecienia przy rozpuszczaniu, przez ogrzewanie politereftalanu etylenu z alkoholem dwuwodorotlenowym (glikolem) do stopienia i rozpuszczenia, dodanie alkoholu trójwodorotlenowego i ogrzewanie z oddestylowaniem glikolu do uzyskania temperatury mięknięcia 60—140°C, najkorzystniej 80—110°C. Przy wytwarzaniu średniocząsteczkowych poliestrów tereftalowych sposobem według wynalazku nie grozi niebezpieczeństwo żelowania (usiecienia), jeżeli nie przekroczy się określonej temperatury mięknięcia. Średniocząsteczkowe poliestry tereftalowe otrzymane sposobem według wynalazku nie zawierają częściowo usiecionych frakcji, dzięki czemu wykazują one dobrą rozpuszczalność w trójkrezolu, ewentualnie z dodatkiem węglowodorów aromatycznych, a roztwory odznaczają się bardzo dobrą rozlewnością.

Jako wielkocząsteczkowy politereftalan etylenu można stosować odpady z produkcji włókien i folii: szarże politereftalanu etylenu o ciężarze cząsteczkowym niezgodnym z wymaganiami przetworstwa na włókno lub folię, występujące w postaci granulatu lub nieregularnych brył, odpady w postaci skłębionych włókien, odpadową folię o niewłaściwej grubości, obcięte obrzeża folii lub odpady folii z produkcji kondensatorów.

Jako alkohole dwuwodorotlenowe stosuje się glikol etylenowy, 1,2-propylenowy, 1,3-butylenowy, dwuetylenowy, inne alkohole dwuwodorotlenowe lub ich mieszaniny. Ogrzewanie z glikolami prowadzi się w temperaturze wynoszącej od 180°C do temperatury wrzenia mieszaniny, aż do uzyskania jednorodnego stopu; następuje przy tym częściowa depolimeryzacja.

Jako alkohole trójwodorotlenowe stosuje się zwłaszcza glicerynę i trójmetylopropan, a także inne alkohole trójwodorotlenowe i ich mieszaniny. Ogrzewanie z alkoholami trójwodorotlenowymi prowadzi się w temperaturze 220—300°C, najkorzystniej 250—280°C. Po pewnym czasie od dodania alkoholu trójwodorotlenowego temperatura mięknięcia stopu osiąga minimum; w tym momencie korzystnie jest dodać jeden ze znanych katalizatorów estryfikacji, na przykład tlenek cynku.

Otrzymany poliestr przerabia się na lakiery poliesterowe lub poliuretanowe w znany sposób przez rozpuszczenie w krezolu z dodatkiem węglowodorów aromatycznych i dodanie katalizatorów estryfikacji lub blokowanych dwuizocyjanianów.

Przykład. W kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną umieszcza się 300 g politereftalanu etylenu w postaci odpadów z produkcji folii i 30 g glikolu etylenowego i ogrzewa się do wrzenia w ciągu 1 godziny, mieszając od chwili stopienia się politereftalanu etylenu. Następnie zamienia się chłodnicę zwrotną na destylacyjną, dodaje 50 g gliceryny i ogrzewa 2 godziny w 260°C, oddestylowując glikol etylenowy, aż punkt mięknięcia produktu spadnie do 60°C, po czym dodaje się 0,3 g tlenku cynku i ogrzewa dalej w 270°C aż do uzyskania punktu mięknięcia 80—100°C. Po ochłodzeniu do 190°C dodaje się 300 g trójkrezolu i miesza się produkt do rozpuszczenia. Uzyskany 50%-owy roztwór średniocząsteczkowego poliestru tereftalowego jest stosowany do wyrobu lakierów elektroizolacyjnych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania średniocząsteczkowych poliestrów tereftalowych z wielkocząsteczkowego politereftalanu etylenu i alkoholu trójwodorotlenowego, **znamienny tym**, że ogrzewa się wielkocząsteczkowy politereftalan etylenu z glikolem etylenowym, 1,2-propylenowym, 1,3-butylenowym lub dwuetylenowym, z innymi alkoholami dwuwodorotlenowymi lub ich mieszaninami do uzyskania jednorodnego roztworu, a następnie dodaje się glicerynę, trójmetylopropan, inne alkohole trójwodorotlenowe lub ich mieszaniny oraz katalizator estryfikacji i ogrzewa się z oddestylowaniem glikolu do uzyskania punktu mięknięcia produktu 60—140°C, korzystnie 80—100°C.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wielkocząsteczkowy politereftalan etylenu ogrzewa się z alkoholami dwuwodorotlenowymi w temperaturze wynoszącej od 180°C do temperatury wrzenia mieszaniny.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że mieszaninę po dodaniu alkoholu trójwodorotlenowego ogrzewa się w temperaturze 220—300°C, korzystnie 250—280°C.