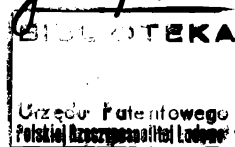


Warszawa, 22 września 1949 r.



CO 89 17/06



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 33637

Kl. 39 ⁶⁵ 17/06
~~2/46~~

The Calico Printers' Association Limited
(Manchester, Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania wysoko spolimeryzowanych substancji

Zgłoszono 16 sierpnia 1946 r.

Udzielono 15 marca 1949 r.

Pierwszeństwo: 29 lipca 1941 r. dla zastrz. 1; 14 lipca 1942 r. dla zastrz. 2 — 5 (Wielka Brytania)

Polimery estrów kwasu ftalowego i glikoli szeregu $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ są dobrze znane i znalazły zastosowanie np. przy wyrobie farb i lakierów. Właściwości tych estrów zmieniają się od miękkich, lepkich balsamów do twardych kruchych szklivi, zależnie od glikolu użytego do estryfikacji, jednak bez wyjątku są to substancje żywiczne bezpostaciowe i o niskiej temperaturze mięknięcia. Są one łatwo rozpuszczalne w wielu rozpuszczalnikach organicznych, lecz nie nadają się do wyrobu błon lub nitki giętkich i wytrzymałych w stopniu dostatecznym do ich zastosowania w praktyce.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wysoko spolimeryzowanych substancji, z których można na zimno wyciągać giętkie nitki, błony itd. i które posiadają wysoką temperaturę topnienia i małą rozpuszczalność nawet w dobrych rozpuszczalnikach.

Sposób według wynalazku dotyczy wytwarzania wysoko spolimeryzowanych, krystalicznych lub mikrokryształicznych substancji i obej-

muje reakcję glikolu szeregu $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ z kwasem tereftalowym lub z niższym alifatycznym estrem kwasu tereftalowego. Produkt reakcji ogrzewa się do temperatury wyższej niż jego temperatura topnienia. Temperaturę tę stopniowo się podnosi w miarę wzrostu lepkości, aż do osiągnięcia stanu, w którym nitki wyciągnięte lub wyciśnięte ze stopu będą miały właściwość rozciągania się na zimno.

Przy przeprowadzaniu sposobu według wynalazku ogrzewa się mieszaninę kwasu tereftalowego i glikolu szeregu $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, w której znajduje się nie mniej, a korzystnie więcej glikolu niż wynika ze stosunku cząsteczkowego, w atmosferze gazów obojętnych tak długo, aż cały kwas przereaguje. Można dodawać znanych katalizatorów estryfikacyjnych, jak chlorowodoru, kwasu p-toluenosulfonowego lub kwasu kamforosulfonowego, w celu przyspieszenia tej reakcji. Gdy wszystkie kwasy przereagują, usuwa się nadmiar glikolu przez destylację w próżni i pozostałość ogrzewa się powyżej jej

temperatury topnienia bądź w strumieniu gazu obojętnego, np. azotu, który korzystnie przepuszcza się przez stopioną masę, bądź też pod próżnią w obecności niewielkiej ilości obojętnego gazu, który wprowadza się przez kapilarę. W czasie ogrzewania lepkość stopionej substancji i jej temperatura topnienia stopniowo wzrastają. Ogrzewanie prowadzi się aż do osiągnięcia stanu, w którym nitki, wyciśnięte ze stopu, będą miały właściwość rozciągania się na zimno.

Można również korzystnie przeprowadzić pierwszą część reakcji ogrzewając glikol zamiast z wolnym kwasem tereftalowym z niższym alifatycznym estrem kwasu tereftalowego w obecności katalizatorów ułatwiających wymianę estrową. W przypadku zastosowania tej metody skraca się znacznie czas potrzebny do utworzenia tereftalanu glikolu i otrzymuje się czystszy produkt, który przy następnym ogrzewaniu daje wysoko spolimeryzowaną substancję. Ogrzewanie przeprowadza się w taki sam sposób, jak opisano wyżej.

Reakcja wymiany estrowej, polegająca na ogrzewaniu niższego alifatycznego estru, np. estru metylowego, z alkoholem o większym ciężarze cząsteczkowym w celu otrzymania estru wyższego alkoholu jest znana i przeprowadza się ją zwykle w obecności niewielkiej ilości sodu jako katalizatora. Przy wytwarzaniu sposobem według wynalazków wyższych polimerów tereftalanów wykryto, że jako katalizatory mogą być użyte inne metale albo też korzystniej metale te mogą być użyte jako dodatek do sodu, przy czym zauważono, że metale te działają katalitycznie nie tylko na reakcję wymiany estrowej, która prowadzi do wytworzenia tereftalanu glikolu, lecz przyspieszają one również przemianę tereftalanu glikolu na wysokie polimery, wykazujące właściwości rozciągania się na zimno.

Metalami, które wypróbowano i które okazały się korzystnymi w różnym stopniu, są lit, sód, potas, wapń, beryl, magnez, cynk, kadm, glin, chrom, molibden, mangan, żelazo, kobalt, nikiel, miedź, srebro, rtęć, cyna, ołów, bizmut, antymon, platyna i pallad. Niektóre z tych metali, jak lit, potas, wapń, magnez, cynk, kadm, mangan, żelazo, nikiel, kobalt, cyna, ołów i bizmut, działają same skutecznie jako katalizatory, jednak dobre rezultaty otrzymano również przy użyciu niewielkiej ilości metalu alkalicznego, np. 0,025 — 0,1% sodu w stosunku do wagi tereftalanu metylu, z dodatkiem jednego lub kilku metali, np. berylu, magnezu, cynku, kadmu, miedzi, srebra, glinu, chromu,

molibdenu, manganu, żelaza, niklu, kobaltu, rtęci, cyny, ołowiu, bizmutu, antymonu, platyny i palladu. Metale te można stosować w postaci proszków, opilków, wiórków, taśm, drutu lub w jakiegokolwiek innej dogodnej postaci.

Znaleziono również, że reakcja ulega przyspieszeniu w obecności niewielkiej ilości metalu alkalicznego z dodatkiem boru lub jedynie powierzchniowych katalizatorów, jak kawałeczki szkła lub żelu krzemionkowego.

Metale alkaliczne lub ziem alkalicznych można rozpuścić w glikolu przed dodaniem niższego tereftalanu alkylowego. Można je rozpuścić również w metanolu i dodać w postaci metylanu metalu alkalicznego lub ziem alkalicznych. Inne metale nie rozpuszczają się w glikolach.

Wyższe polimery tereftalanów w temperaturach niewiele wyższych od ich temperatur topnienia mają postać przezroczystych i bardzo lepkich cieczy. Gdy zostaną nagle ochłodzone, np. przy pomocy wody, zastygają one na przezroczyste szkliwo i w tym stanie należy je uważać za ciecze przechłodzone. Przy ogrzewaniu tego szkliwa do temperatury nieco niższej od temperatury topnienia następuje nagle krystalizacja i szkliwo matowieje. Krystaliczną matową postać poliestrów otrzymuje się również, jeżeli stop oziębia się powoli.

Te krystaliczne i mikrokryształiczne polimeryczne tereftalany glikoli mają ściśle określone temperatury topnienia i można je wyciągać lub wytłaczać w stanie stopionym w postaci nitki. Nitki te można następnie rozciągać na zimno o kilkaset procent ich długości, wskutek czego otrzymuje się struktury o cząsteczkach zorientowanych o dużej wytrzymałości i giętkości. Pod tym względem politereftalany są podobne do odpowiednich alifatycznych estrów kwasów szeregu $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, gdzie n jest większe niż jeden, natomiast nie wykazują podobieństwa do odpowiednich estrów kwasu ftalowego.

Zachodzą jednak duże różnice między politereftalanami a poliestrami alifatycznymi dwuzasadowych kwasów, zwłaszcza w przypadku wysoko spolimeryzowanych produktów, które wykazują właściwość dawania się rozciągać na zimno.

Podczas gdy temperatury topnienia alifatycznych poliestrów nie zależą od stopnia polimeryzacji i w żadnym przypadku nie przekraczają 110°C , temperatury topnienia politereftalanów rosną znacznie wraz ze stopniem polimeryzacji i osiągają wartości znacznie wyż-

sze niż w przypadku alifatycznych poliestrów. Estrы tereftalowe wyodrębnione we wczesnym stadium reakcji pomiędzy kwasem tereftalowym i glikolem etylenowym wykazują temperaturę topnienia około 130° C, natomiast wyższe polimery nie topią się w temperaturach niższych niż 240° C.

Rozpuszczalność alifatycznych poliestrów w wielu rozpuszczalnikach organicznych jest właściwością niezależną od ich ciężaru cząsteczkowego, natomiast rozpuszczalność politereftalanów znacznie się zmniejsza w miarę wzrostu stopnia polimeryzacji. I tak niskie polimery tereftalanu etylenu są łatwo rozpuszczalne w pospolitych rozpuszczalnikach, jak aceton i chloroform, i mogą być z nich przekrystalizowane. Wyższe polimery jednak nie rozpuszczają się w tych rozpuszczalnikach, a rozpuszczają się z trudnością tylko w nieznacznym stopniu i w stosunkowo wysokich temperaturach w dobrych rozpuszczalnikach, jak formamid, nitrobenzen i fenole.

Przykład I. 50 gramów kwasu tereftalowego i 89 gramów glikolu etylenowego ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w ciągu około 72 godzin aż do rozpuszczenia się kwasu. Otrzymany tereftalan glikolu przemyto wodą, wysuszono w próżni i ogrzewano w strumieniu azotu przez 8½ godzin do temperatury 280° C. Otrzymana substancja o temperaturze topnienia 254° — 255° C wykazywała dużą lepkość i dobrze dawała się rozciągać na zimno.

Przykład II. 10 gramów tereftalanu metylu, 4,85 grama glikolu etylenowego i 0,003 grama sodu ogrzewano w kolbie destylacyjnej w strumieniu azotu w ciągu około 3 godzin do temperatury 197° C, aż większość alkoholu metylowego została usunięta i reakcja wymiany estrowej, praktycznie biorąc, dobiegła do końca. Otrzymany tereftalen glikolu ogrzewano najpierw do temperatury 280° C pod zwykłym ciśnieniem w ciągu 30 minut, a następnie w ciągu 10 godzin pod próżnią, wprowadzając niewielką ilość azotu przez kapilarę. Utworzony produkt był polimerem o białej barwie, topił się w temperaturze 256° C, dając lepłą ciecz, nitki zaś wytworzone z niego dawały się rozciągać na zimno.

Przykład III. 15 gramów tereftalanu metylu, 7,27 gramów glikolu etylenowego, 0,0075 grama sodu i 15 cm oczyszczonej wstążki magnezowej ogrzewano, tak jak w przykładzie II, do temperatury 197° C, przy czym już po upływie jednej godziny reakcja wymiany estrowej przebiegła, praktycznie biorąc, do końca.

Utworzony nisko spolimeryzowany tereftalan glikolu ogrzewano do temperatury 280° C, tak jak w przykładzie II i otrzymano już po dwóch godzinach wysoko spolimeryzowaną substancję wykazującą pożądane właściwości.

Przykład IV. Przebieg reakcji był ściśle taki sam, jak w przykładzie III, tylko zamiast wstążki magnezowej dodano 0,1 grama boru.

Przykład V. Przebieg reakcji był taki sam, jak w przykładzie III i IV, tylko jako katalizatora, użyto opiłków manganowych z dodatkiem sodu.

Przykład VI. 15 gramów tereftalanu metylu, 7,27 gramów glikolu etylenowego i 0,005 grama litu (w postaci metylanu litu rozpuszczonego w alkoholu metylowym) ogrzewano, tak jak w przykładzie II, do temperatury 197° C. Reakcja wymiany estrowej przebiegła, praktycznie biorąc do końca, po 45 minutach, a przy następującym potem, tak jak w przykładzie II, ogrzewaniu otrzymano po 2,5 godzinach substancję wysoko spolimeryzowaną, dającą się rozciągać na zimno.

Przykład VII. 15 gramów tereftalanu metylu, 7,27 grama glikolu etylenowego i niewielką ilość wiórków magnezowych ogrzewano do temperatury 197° C tak jak w przykładach poprzednich. Reakcja wymiany estrowej przebiegła, praktycznie biorąc, do końca już po upływie 30 minut. Przy następnym ogrzewaniu do temperatury 280° C po 4 godzinach otrzymano substancję wysoko spolimeryzowaną, dającą się rozciągać na zimno.

Przykład VIII. 15 gramów tereftalanu metylu, 8,9 grama glikolu trójmetylenowego, 0,0015 grama sodu i 15 cm oczyszczonej wstążki magnezowej ogrzewano razem do temperatury 197° C w kolbie destylacyjnej w strumieniu azotu wolnego od tlenu w ciągu 1½ godziny. W ciągu tego czasu reakcja wymiany estrowej przebiegła, praktycznie biorąc, do końca. Otrzymany tereftalan glikolu trójmetylenowego ogrzewano następnie do temperatury 280° C w ciągu 30 minut pod ciśnieniem zwykłym i przez dalsze 3 godziny pod próżnią. Otrzymano substancję o temperaturze topnienia 221° C dającą się rozciągać na zimno.

Przykład IX. 2,4 grama tereftalanu metylu, 3,2 grama glikolu dziesięciometylenowego, 0,0024 grama sodu i 10 cm oczyszczonej wstążki magnezowej ogrzewano razem do temperatury 197° C w ciągu 1,5 godziny i następnie do temperatury 280° C pod próżnią w ciągu 3 godzin

w warunkach opisanych w przykładach II — VIII. W wyniku otrzymano substancję spolimeryzowaną o barwie białej, dającą się rozciągać na zimno, posiadającą temperaturę topnienia 123°C i bardziej miękką niż polimery, otrzymane z glikolu etylenowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wysoko spolimeryzowanych substancji, znamieny tym, że mieszaninę kwasu tereftalowego i glikolu szeregu $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, w której znajduje się nie mniej, a korzystnie więcej glikolu, niż wynika ze stosunku cząsteczkowego, ogrzewa się w strumieniu gazu obojętnego w obecności lub nieobecności katalizatora estryfikacyjnego, po czym ewentualny nadmiar glikolu usuwa się przez destylację w próżni, a pozostałość ogrzewa się powyżej jej temperatury topnienia w strumieniu gazu obojętnego albo pod próżnią, podnosząc stale temperaturę w miarę wzrostu lepkości stopu do czasu, aż substancja osiągnie właściwość dawania się rozciągać na zimno.
2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że niższy alifatyczny ester kwasu tereftalowego poddaje się reakcji z glikolem szeregu $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ w obecności katalizatora wymiany estrowej, a następnie ogrzewa się utworzony tereftalan glikolu do temperatury wyższej niż jego temperatura topnienia w strumieniu gazu obojętnego lub pod próżnią, przy czym temperaturę stopniowo się podnosi w miarę wzrostu lepkości stopu aż do osiągnięcia stanu, w którym nitki wyciągnięte lub wyciśnięte ze stopu będą miały właściwość rozciągania się na zimno.
3. Sposób według zastrz. 2, znamieny tym, że jako katalizatory stosuje się pojedynczo lub w mieszaninie lit, sód, potas, wapń, magnez, cynk, kadm, mangan, żelazo, nikiel, kobalt, cynę, ołów i bizmut.
4. Sposób według zastrz. 2, znamieny tym, że jako katalizatory stosuje się pojedynczo lub w mieszaninie beryl, magnez, cynk, kadm, glin, chrom, molibden, mangan, żelazo, kobalt, nikiel, miedź, srebro, rtęć, cynę, ołów, bizmut, antymon, platynę i pallad wraz z niewielką ilością metalu alkalicznego wynoszącą 0.025 — 0.1% w stosunku do wagi niższego alifatycznego estru kwasu tereftalowego.
5. Sposób według zastrz. 2, znamieny tym, że jako katalizatory stosuje się niewielkie ilości metalu alkalicznego razem z borem lub katalizatorami jedynie powierzchniowymi, np. kawałeczkami szkła lub żelom krzemionkowym.

The Calico Printers'
Association Limited
Zastępca: inż. W. Zakrzewski
rzecznik patentowy

