

(19)



**SUOMI - FINLAND**

**(FI)**

**PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS  
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN  
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE**

**(10) FI 760148 A7**

**(12) JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS  
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG  
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE  
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **760148**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -  
International patent classification  
**C08J**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **22.01.1976**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **22.01.1976**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **07.08.1976**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

06.02.1975 US 547686

(71) Hakija - Sökande - Applicant

**1 • The Goodyear Tire & Rubber Company, Akron, Ohio, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)**

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

**1 • Champlin, Roger A., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)**

(74) Asiamies - Ombud - Agent

**Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki**

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

**Menetelmä pigmentoitujen polyestereiden valmistamiseksi**

**Förfarande för framställning av pigmenterade polyestrar**

Menetelmä tasaisesti pigmentoitujen polyestereiden valmistamiseksi -  
Förfarande för framställning av jämnt pigmenterade polyestrar

On hyvin tunnettua lisätä hienojakoisia pigmentoimisaineita suurmolekyylisiin suoraketjuisiin polyestereihin, joita käytetään kuitujen valmistamiseen, tavallisimmin käytetyn pigmentoimisaineen ollessa titaanidioksidi. On myös hyvin tunnettua, että näitä hienojakoisia pigmentoimisaineita voidaan lisätä polyestereihin käyttämällä pigmentti/glykoli-lietteitä. Edelleen on tunnettua, että mahdollisesti ainoa tärkein ongelma, joka liittyy tällaisten polyestereiden pigmentoimiseen käytettäessä pigmentti/glykoli-lietteitä on, että ei päästä tasaiseen ja homogeeniseen hienojakoisten pigmenttien jakautumiseen pigmentoitavassa polyesterissä. Tämä ongelma on erityisen yleinen pigmentoitaessa suurmolekyylisiä suoraketjuisia polyestereitä, jotka on johdettu vapaista dikarboksyylihapoista ja glykoleista käyttäen tällaisia lietteitä, varsinkin, kun näitä lietteitä lisätään polyesterin valmistusprosessin aikana. Pigmenttiosasten agglomeroitumisen ongelmaan tässä erityistapauksessa ovat syynä suhteellisen kovat reaktio-olosuhteet, jotka vallitsevat pigmentin lisäyksen aikana.

Tämän ongelman voittamiseksi on esitetty erilaisia ratkaisuja, kuten

dispergoimisaineen tai -aineiden käyttöä yhdessä pigmentti/glykoli-lietteen kanssa tai esterin muodostavien reagoivien aineiden kanssa, joita käytetään suurmolekyyllisiä polyesteriä valmistettaessa. On myös ehdotettu käytettäväksi pigmentoituja perusseoksia, joissa pigmentti on dispergoitu polymeeri-sideaineeseen, joka voi olla sama tai erilainen kuin polyesteri, johon perusseos on lisättävä. Käytettäessä perusseosmenetelmää, perusseos yleensä lisätään polyesterin muodostamisprosessin lopussa tai lähellä sitä, ts. kondensoitumisreaktion lopussa tai lähellä sitä. Näiden ratkaisujen haitat ovat pääasiallisesti luonteeltaan taloudellisia. Esimerkiksi menetelmissä, joissa käytetään pigmentti/glykoli-lietteitä, dispergoimisaineiden lisääminen hienojakoisten pigmentti-osasten agglomeroitumisen välttämiseksi ei ainoastaan lisää lopputuotteen kustannuksia, vaan muuttaa myös lopputuotteen ominaisuuksia. Menetelmissä, joihin liittyy pigmentoitujen perusseosten käyttö, polyesteri-sideaineen valmistus ei ainoastaan nosta kustannuksia, vaan lisää myös prosessivaiheita.

Nyt on keksitty parannus sellaisten suurmolekyyllisesten suoraketjuisten polyestereiden pigmentointiin.

Keksinnön kohteena on tarkemmin sanottuna menetelmä tasaisesti pigmentoitujen polyestereiden valmistamiseksi, jotka perustuvat dikarboksyylimahappoihin ja glykoleihin, varsinkin tereftaalihappoon ja etyleeniglykoliin, jolloin lisätään vähintään yhtä glykolia ja esteröidään liuottimessa, joka koostuu ennakolta muodostetusta polyesteristä, joka käsittää samat reaktiokomponentit ja jonka molekyylipaino on 300-2000, reaktioastiassa lämpötilassa, joka on liuottimen sulamispisteen ja  $300^{\circ}\text{C}$ :n välillä paineessa  $1,4-70,3 \text{ kp/cm}^2$ , jolloin reaktiossa muodostunutta vettä tislataan pois sellaisella nopeudella, että paine pysyy vakiona annetulla alueella, minkä jälkeen lisätään polykondensaatiokatalysaattoria ja seos saatetaan reagoimaan lämpötilassa  $265-280^{\circ}\text{C}$  paineessa enintään 1 mm Hg suurmolekyylliseksi esteriksi jonka rajaviskositeetti on vähintään 0,4, ja jolloinreaktion kuluessa lisätään lietettä, joka koostuu pigmentistä, varsinkin titaanidioksidista, ja glukolista, keksinnölle on tunnusomaista, että liete kuumennetaan  $90^{\circ}\text{C}$ :sta lämpötilaan, joka on  $1-2^{\circ}\text{C}$  lietteen kiehumispisteen alapuolella, ja että kuumennettu liete lisätään ennakolta muodostettuun polyesteriliuottimeen liuotettuun dikarboksyylimahapon ja glykolin reaktioseokseen, kun reaktioseoksen lämpötila on  $210-240^{\circ}\text{C}$  ja paine reaktioastiassa on  $1,4-4,92 \text{ kp/cm}^2$ .

Käsite "polyesteri", kuten sitä kautta tämän selityksen käytetään, on tarkoitettu käsittämään sekä homopolyesterit että kopolyesterit. Käsite "suurmolekyylinen" määritellään polyesteriksi, jonka rajaviskositeetti on ainakin 0,4 ja edullisesti 0,6 mitattuna 60/40 fenoli/tetrakloorietaani-sekaliuottimessa  $30^{\circ}\text{C}$ :ssa.

Edellä kuvattua menetelmää, johon tämän keksinnön parannusta voidaan soveltaa, voidaan käyttää panoksittaisena tai jatkuvana prosessimenetelmänä. Käytettäessä menetelmää panoksittain on ennalta muodostetun pienmolekyylisen polyesteri-liuottimen painosuhte koko panokseen (happo ja glykoli lisättyinä) noin 30/70 - 60/40. Yleensä käytetään suhdetta 50/50. Tietyissä jatkuvissa käytöissä suhte voi olla niinkin korkea kuin 98/2 tai suurempikin. Edullisinta on kuitenkin käyttää menetelmää jatkuvatoimisena. Kun menetelmää käytetään jatkuvana lisätään vapaata dikarboksyylihappoa ja glykolia jatkuvasti ennakolta muodostettuun sulaan pienmolekyyliseen polyesteri-liuottimeen, joka on valmistettu samasta haposta ja glykolista ja poistetaan jatkuvasti pienmolekyylistä polyesteri-esipolymeerituotetta määrää, joka on suunnilleen yhtä suuri kuin lisätyn hapon ja glykolin määrä. Pienmolekyylistä polyesteri-esipolymeeriä, jota jatkuvasti poistetaan, siirretään jatkuvasti polymeroimislaitteeseen ja polymeroidaan suurmolekyylipainoiseksi hartsiksi, jota jatkuvasti poistetaan polymeroimisastista suunnilleen samalla nopeudella, kuin siihen tuodaan pienmolekyylipainoista polyesteri-esipolymeeriä.

Menetelmää, johon tämän keksinnön parannus on sovellettavissa, voidaan käyttää laajalla lämpötila-alueella. Lämpötilan, jota käytetään dikarboksyylihapon esteröimisreaktioon glykolin kanssa, tulisi olla ainakin yhtä korkea kuin ennakolta muodostetun sulan pienmolekyylipainoisen polyesteri-liuottimen sulamislämpötila, mutta ei niin korkea, että se aiheuttaisi tämän liuottimen huonontumista suuremmassa määrin, mistä voi olla seurauksena alentumista lopullisen tuotteen haluttuihin ominaisuuksiin. Lämpötila voi vaihdella välillä noin 150°C ja noin 300°C ja edullisesti toimitaan lämpötilassa noin 220 - 260°C. Lämpötila, jota käytetään esteröimisreaktiosta saadun pienmolekyylipainoisen polyesterituotteen polykondensoinnissa tai polymeroinnissa voi vaihdella välillä 265 ja 285°C.

Paineet, joita käytetään dikarboksyylihapon esteröimisreaktiossa glykolin kanssa, samoin kuin käytetyt lämpötilat, voivat vaihdella laajalla alueella. Paineet, joita käytetään menetelmän tässä vaiheessa, voivat vaihdella alueella noin 1,4-70,3 kp/cm<sup>2</sup> ja edullisesti alueella 1,4-7,0 kp/cm<sup>2</sup>. Polykondensoimisvaihe saatetaan tapahtumaan alennetussa paineessa, 1 mm Hg tai sen alapuolella.

Edellä esitettyjen paine- ja lämpötilaolosuhteiden lisäksi, joita vaaditaan menetelmän polykondensoimisvaihetta varten, vaaditaan myös sopiva polymeroimiskatalyytti. Sopivia polymeroimiskatalysaattoreita ovat tunnetut katalysaattorit, joita käytetään estereiden polykondensoimiseen, kuten antimoni-trioksidi, sinkkiboraatti, lyijyoksidi, lyijyasetaatti, magnesiumoksidi ja niiden kaltaiset. Mitään katalysaattoria ei vaadita alkuesteröimisreaktiota varten, vaikkakin haluttaessa voidaan käyttää katalysaattoria, kuten sinkkiasetaattia, mangaani-

niasetaattia ja alkalimetallialkoholaatteja. Lisäksi alkalimetallisuoloja, kuten natriumasetaatteja, voidaan haluttaessa käyttää stabiloimisaineina. Reaktio saatetaan myös edullisesti tapahtumaan ilman että happa on läsnä tavallisin tunnetuin menetelmin.

Ennalta muodostetulle sulalle pienmolekyyllipainoiselle polyesterille, jota aluksi käytetään liuottimena esterireaktiota varten, on ominaista, että sen lukukeskimääräinen molekyyllipaino on noin 300 - 2 000. Lisäksi sillä voi olla sama lukukeskimääräinen molekyyllipaino kuin esteröimisreaktion lopputuotteella tai sillä voi olla eri lukukeskimääräinen molekyyllipaino ts. sillä voi olla suurempi tai pienempi lukukeskimääräinen molekyyllipaino, koska esteröimisreaktion lopputuotteen lukukeskimääräistä molekyyllipainoa säätelevät systeemiin lisättyjen dikarboksyylihapon ja glykolin määrät ja suhteet. Ennakolta muodostettu sula pienmolekyyllipainoinen polyesteri, jota käytetään liuottimena, koostuu yksiköistä samaa happoa ja glykolia, jotka saatetaan reagoimaan sekoitettuna ennakolta muodostetun sulan pienmolekyyllipainoisen polyesteriliuottimen kanssa. Jos esimerkiksi halutaan valmistaa pigmentoitua polyeteenitereftalaattia, koostuu polyesteriliuotin myös tereftaalihappo- ja eteeniglykoli-yksiköistä. Ennakolta valmistettu sula pienmolekyyllipainoinen polyesteri-alkuliuotin voidaan valmistaa polymeroimalla bisglykoliesteriä tai jollakin muulla hyvin tunnetulla ja sopivalla menetelmällä.

Kuten aikaisemmin todettiin, voidaan suurmolekyyllipainoisia suoraketjuisia polyestereitä, jotka on valmistettu edellä kuvatun menetelmän mukaisesti, pigmentoida käyttäen joko pigmentti/glykoli-lietteitä, pigmentoituja perusseoksia tai pigmentti/glykoli-lietteitä, joissa käytetään dispergoimisaineita. Näillä menetelmillä on kuitenkin yleensä saatu tuotteita, joilla on ominaista epätasainen ja epähomogeeninen pigmenttiosasten dispergoituminen ja jotka ovat osoittautuneet epäedullisiksi taloudelliselta kannalta tai ovat antaneet tuotteita, joilla on huonommat fysikaaliset ominaisuudet. Käyttämällä tätä keksintöä nämä haitat voidaan voittaa kuten seuraavat esimerkit osoittavat. Seuraavissa esimerkeissä kaikki osat ja prosentit on laskettu painosta, ellei toisin ole ilmoitettu.

#### Esimerkki 1

##### A. Pigmentti/glykoli-lietteen valmistus

Seosta, jossa oli 50 osaa titaanidioksidia ( $\text{TiO}_2$ ) ja 50 osaa etyleeniglykolia, käsiteltiin hiekkamyllyssä ja syntynyt dispersio laskettiin 5  $\mu\text{m}$  suodatuslaitteen läpi ennen käyttöä.

##### B. Pienmolekyyllipainoisen polyesteri-liuottimen valmistus

Vaipalla varustettuun ruostumattomasta teräksestä valmistettuun reaktioastiaan, joka oli varustettu sekoittimella, höyrynpoistolaitteella, typenjohtaukolla ja poistoaukolla, pantiin 129,9 osaa tereftaalihappoa ja 52,3 osaa

etyleeniglykolia. Reaktori huuhdottiin sitten typellä ja poistoaukko suljettiin. Reaktioseoksen sekoittaminen ja kuumentaminen aloitettiin sitten typpi-atmosfäärissä paineessa  $2,46 \text{ kp/cm}^2$ . Reaktio oli täydellinen, kun  $28,1$  osaa sivutuotevedestä oli tislautunut pois. Kokonaisreaktioaika oli  $4$  ja  $5$  tunnin väliltä ja sulan pienmolekyyllipainoisen polyeteenitereftalaatti-liuottimen lämpötila oli noin  $270^\circ\text{C}$  reaktion loppuunkulumisajankohtana.

### C. Pigmentoitun polyeteenitereftalaatin valmistus

Edellä saatuaan sulaan pienmolekyyllipainoiseen polyeteenitereftalaatti-liuottimeen lisättiin sitten  $86,6$  osaa tereftaalihappoa,  $35,5$  osaa etyleeniglykolia,  $0,015$  osaa natriumia (natriumasetaattina) ja  $0,004$  osaa fosforia (trieteenidifosfiittina). Näiden aineosien lisäämisen ja sekoittamisen jälkeen pienmolekyyllipainoisen liuottimen kanssa seoksen lämpötila laski noin  $217^\circ\text{C}$ :een. Tässä pisteessä paine reaktioastiassa korotettiin arvosta  $2,46$  arvoon  $4,92 \text{ kp/cm}^2$  käyttäen typpikaasua. Heti kun paine reaktioastiassa nousi arvoon  $4,92 \text{ kp/cm}^2$  lisättiin  $0,25$  osaa hiekkamyllyssä käsiteltyä ja suodatettua edellä valmistettua  $\text{TiO}_2$ /etyleeniglykoli-lietettä reaktioseokseen typpikehässä. Ennen tätä lisäystä liete kuitenkin kuumennettiin noin  $162^\circ\text{C}$ :n lämpötilaan. Lietteen lisäämisen jälkeen paine alennettiin arvoon  $2,46 \text{ kp/cm}^2$  ja tereftaalihapon esteröiminen alkoi. Kun  $18,75$  osaa sivutuotevettä oli koottu ja reaktion lämpötila oli saavuttanut  $270^\circ\text{C}$  siirrettiin  $40 \%$  tämän reaktioastian seoksesta toiseen reaktioastiaan. Välittömästi sen jälkeen kun tämä siirto oli tehty lisättiin reaktioseokseen  $0,195$  osaa antimonia (antimoniglykolaattina) ja aloitettiin paineen alentaminen tässä astiassa ilmakehän paineesta noin  $5,0 \text{ mm Hg}$  paineeseen. Aika, joka vaadittiin  $5,0 \text{ mm Hg}$  paineen saavuttamiseksi oli noin  $115$  minuuttia. Tänä samana ajanjaksona polymeroituvan polyeteenitereftalaatin lämpötila nousi noin  $260^\circ\text{C}$ :sta noin  $272^\circ\text{C}$ :een. Tämän ajan kuluttua polymeroituva polyeteenitereftalaatti siirrettiin vielä kolmanteen reaktioastiaan, jossa paine alennettiin arvoon noin  $0,2 \text{ mm Hg}$  ja polymeroimismassan lämpötila nostettiin noin  $280^\circ\text{C}$ :een. Tänä aikana sivutuote-etyleeniglykolia poistettiin jatkuvasti ja  $115$  minuutin kuluttua saatiin pigmentoitua polyeteenitereftalaattia, jolla oli haluttu rajaviskositeetti. Sula polyesteri suulakepuristettiin sitten kolmanteesta reaktioastiasta, jäähdytettiin ja paloitettiin rakeiksi. Tuote oli tasaisesti himmentynyt ja sen pigmenttidispersio oli erinomainen. Himmennetyn polyesterin  $0,05 \text{ g:n}$  näytteen mikroskooppitutkimus osoitti, että läsnä oli yksi  $\text{TiO}_2$ -osanen  $10\text{--}20 \mu\text{m}$  alueella eikä yhtään hiukasta  $20\text{--}100 \mu\text{m}$  alueella tai sen yläpuolella.

### Esimerkki 2

### Vertailuesimerkki

Valmistettiin toinen pigmentoitu polyeteenitereftalaattinäyte yhtä poik-

keusta lukuunottamatta, samalla tavalla kuin esimerkissä 1 käyttäen samoja määriä reagoivia aineita ja lisäyksiä sekä niin tarkkaan kuin mahdollista samoja paine- ja lämpötilaolosuhteita. Ainoa poikkeus esimerkissä 1 käytettyyn menetelmään oli, että tässä esimerkissä  $\text{TiO}_2$ /glykoli-lietettä ei kuumennettu ennen sen lisäämistä reaktiomassaan. Lopputuotteella oli hiukkaslaskennan perusteella huomoinpi disperio kuin mikä saatiin esimerkin 1 tuotteessa. Mikroskooppitutkimuksessa oli tässä toisessa esimerkissä saadun tuotteen 0,05 g:n näytteenä läsnä 6 osasta 10-100  $\mu\text{m}$  alueella 2/3:n näistä osasista ollessa 20-100  $\mu\text{m}$  alueella.

### Esimerkki 3

#### Vertailuesimerkki

Valmistettiin kolmas pigmentoitu polyeteenitereftalaattinäyte samalla tavalla kuin esimerkissä 1, paitsi että tässä tapauksessa paine reaktioastiassa alennettiin arvosta 2,46  $\text{kp/cm}^2$  ilmakehän paineeseen, lisättiin  $\text{TiO}_2$ /glykoli-liete ja astia paineistettiin välittömästi takaisin arvoon 2,46  $\text{kp/cm}^2$ . Tämän polyesterin 0,05 g:n näytteen mikroskooppitutkimus paljasti 10 osasta 10-100  $\mu\text{m}$  alueella yhden kymmenesosan näistä osasista ollessa 20-100  $\mu\text{m}$  alueella.

### Esimerkki 4

#### Vertailuesimerkki

Valmistettiin neljäs pigmentoitu polyeteenitereftalaattinäyte samalla tavalla kuin esimerkissä 1, paitsi että tässä  $\text{TiO}_2$ /glykoli-lietettä ei kuumennettu ja liete lisättiin sen jälkeen kun paine reaktioastiassa oli alennettu arvosta 2,46  $\text{kp/cm}^2$  ilmakehän paineeseen. Lietteen lisäämisen jälkeen paine reaktioastiassa palautettiin taas takaisin arvoon 2,46  $\text{kp/cm}^2$  ja reaktion annettiin kulua loppuun kuten esimerkissä 1. Tämän polyesterin 0,05 g:n näytteen myöhempi tutkimus paljasti, että siinä oli 16 pigmenttiosasta 10-100  $\mu\text{m}$  alueella neljäsosan näistä osasista ollessa 20-100  $\mu\text{m}$  alueella. Edellä esitetyistä esimerkeistä saadut tulokset on koottu seuraavaan taulukkoon.

Taulukko 1

| Esimerkki<br>n:o | Paine reaktio-<br>rissa $\text{TiO}_2$ :n<br>lisäämisen<br>aikana, psig | $\text{TiO}_2$ -lietteen<br>lämpötila li-<br>säämisen ai-<br>kana, $^{\circ}\text{C}$ | Pigmenttiosasten kokolaskenta,<br>$\mu\text{m}$ |        |     |
|------------------|-------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------|-----|
|                  |                                                                         |                                                                                       | 10-100                                          | 20-100 | 100 |
| 1                | 70                                                                      | 162                                                                                   | 1                                               | 0      | 0   |
| 2                | 70                                                                      | R.T. (b)                                                                              | 6                                               | 4      | 0   |
| 3                | ATM (a)                                                                 | 145                                                                                   | 10                                              | 1      | 0   |
| 4                | ATM                                                                     | R.T.                                                                                  | 16                                              | 4      | 0   |

(a) ATM: ilmakehän paine

(b) R.T. huoneen lämpötila

Pigmentti/glykoli-lietteen kuumentamisen merkitys ennen sen lisäämistä alkupolyesterin muodostaviin reagoiviin aineisiin sekä reaktioastiassa lietteen lisäämisen aikana vallitsevien lämpötila- ja paineolosuhteiden merkitys on kuvattu edellä. Näistä esimerkeistä käy selvästi ilmi, että pigmentin tasaiseen ja homogeeniseen dispersioon polyeteenitereftalaatissa voidaan päästä käyttämällä tätä keksintöä. Jonkun näistä kolmesta oleellisesta ehdosta puuttumisesta on seurauksena epähomogeeninen dispergoituminen ja edellisessä on esitetty myös esimerkkejä, jotka kuvaavat tätä asiaa.

Keksintöä on edellä kuvattu erityisesti tereftaalihapon ja etyleeniglykolin käytön kannalta reagoivina aineina. Sitä voidaan käyttää myös polyestereiden valmistamiseksi muista hapoista ja muista glykoleista. Esimerkiksi tereftaalihapon ja etyleeniglykolin asemesta voidaan käyttää muita happoja ja muita glykoleja.

Keksintö on käyttökelpoinen erilaisten bikarboksyylihappojen ja erilaisten glykolin polyestereiden ja sekapolyestereiden valmistukseen. Edustavia esimerkkejä käyttökelpoisista hapoista ovat aromaattiset dikarboksyylihapot, kuten isoftaalihappo, ortoftaalihappo, p,p'-difenyylidikarbonihappo ja 2,6-naftaliinihappo, sykloalifaattiset dikarbonihapot, kuten heksahydrotereftaalihappo, sekä tyydyttyt alifaattiset dikarboksyylihapot, joissa on 4-10 hiiliatomia, kuten meripihkahappo, adipiinihappo, sebasiinihappo jne. Muiden glykolin polyestereitä voidaan myös valmistaa samalla tavalla. Edustavia esimerkkejä tällaisista glykoleista ovat polymetyleeniglykolit sarjasta  $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ , jossa n on kokonaisluku väliltä 2-10, kuten etyleeniglykoli, propyleeniglykoli, tetrametyleeniglykoli, heksametyleeniglykoli ja dekametyleeniglykoli, sykloheksaanidiolit, kuten sykloheksaanidimetanoli, aromaattiset diolit, kuten di- $\beta$ -hydroksietoksibentseeni ja 2,2-bis-[4( $\beta$ -hydroksietoksi)fenyyli]propani ja samanlaiset glykolin muunnelmat. Keksintöä voidaan käyttää sekapolyestereiden valmistukseen saattamalla yksi tai useampi happoreagoimaan yhden tai useamman glykolin kanssa.

Keksintö on erityisen sopiva tereftaalihapon sekapolyestereiden, kuten etyleenitereftalaatti-etyleeni-isoftalaatti-sekapolyestereiden valmistukseen, jotka sisältävät tereftaalihapon happokomponentin pääosana kuten 90/10, 80/20, 70/30 ja 60/40 sekapolyesterien valmistukseen ts. niiden sekapolyestereiden valmistukseen, jotka sisältävät 90-60 mooli-% tereftaalihappoa laskettuna kokonaishappokomponentista ja 10-40 mooli-% isoftaalihappoa, laskettuna kokonaishappokomponentista.

## Patenttivaatimus:

Menetelmä tasaisesti pigmentoitujen polyestereiden valmistamiseksi, jotka perustuvat dikarboksyylihappoihin ja glykoleihin, varsinkin tereftaalihappoon ja etyleeniglykoliin, jolloin lisätään vähintään yhtä glykolia ja esteröidään liuottimessa, joka koostuu ennakolta muodostetusta polyesteristä, joka käsittää samat reaktiokomponentit ja jonka molekyylipaino on 300-2 000, reaktioastiassa lämpötilassa, joka on liuottimen sulamispisteen ja 300°C:n välillä paineessa 1,4-70,3 kp/cm<sup>2</sup>, jolloin reaktiossa muodostunutta vettä tislataan pois sellaisella nopeudella, että paine pysyy vakiona annetulla alueella, minkä jälkeen lisätään polykondensaatiokatalysaattoria ja seos saataan reagoimaan lämpötilassa 265-280°C paineessa enintään 1 mm Hg suurmolekyyliksi esteriksi, jonka rajaviskositeetti on vähintään 0,4, ja jolloin reaktion kuluessa lisätään lietettä, joka koostuu pigmentistä, varsinkin titaanidioksidista, ja glykolista, t u n n e t t u siitä, että liete kuumennetaan 90°C:sta lämpötilaan, joka on 1-2°C lietteen kiehumispisteen alapuolella, ja että kuumentettu liete lisätään ennakolta muodostettuun polyesteri-liuottimeen liuotettuun dikarboksyylihapon ja glykolin reaktioseokseen, kun reaktioseoksen lämpötila on 210-240°C ja paine reaktioastiassa on 1,4-4,92 kp/cm<sup>2</sup>.

## Patentkrav:

Förfarande för framställning av jämnt pigmenterade polyestrar på basis av dikarboxylsyror och glykoler, i synnerhet teraftalsyra och etylen-glykol, varvid minst en glykol tillsättes och förestras i ett lösningsmedel bestående av en på förhand bildad polyester, vilken omfattar desamma reaktionskomponenterna och vilken har en molekylvikt av 300-2 000, i ett reaktionskärn vid en temperatur mellan lösningsmedlets smältpunkt och  $300^{\circ}\text{C}$  under ett tryck av  $1,4-70,3 \text{ kp/cm}^2$ , varvid det vatten som bildas vid reaktionen bortdestilleras med en sådan hastighet, att trycket hålles konstant inom det angivna området, varefter en polykondensationskatalysator tillsättes och blandningen omsättes vid en temperatur av  $265-280^{\circ}\text{C}$  under ett tryck av högst 1 mm Hg till en högmolekylär ester med en gränsviskositet av minst 0,4, och varvid under reaktionsförloppet ett elam bestående av ett pigment, i synnerhet titandioxid, och en glykol tillsättes, k ä n n e t e c k n a t därav, att slammet uppvärms från  $90^{\circ}\text{C}$  till en temperatur  $1-2^{\circ}\text{C}$  under slämmets kokpunkt och att det uppvärmda slammet sättes till reaktionsblandningen av dikarboxylsyra och glykol, när temperaturen i reaktionsblandningen är  $210-240^{\circ}\text{C}$  och trycket i reaktionskärlet är  $1,4-4,92 \text{ kp/cm}^2$ .

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

4p1

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

---

 Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland \_\_\_\_\_  
 Iso-Britannia - Storbritannien \_\_\_\_\_  
 Norja - Norge \_\_\_\_\_  
 Ranska - Frankrike 1.381.018 \_\_\_\_\_  
 Ruotsi - Sverige \_\_\_\_\_  
 Saksa - BRD - Tyskland \_\_\_\_\_  
 Sveitsi - Schweiz \_\_\_\_\_  
 Tanska - Danmark \_\_\_\_\_  
 USA 3.002.942 \_\_\_\_\_

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.



Allekirjoitus