



(19) REPUBLIKA HRVATSKA
DRŽAVNI ZAVOD ZA
INTELEKTUALNO VLASNIŠTVO



(10) Identifikator
dokumenta:

HR P960247 A2

HR P960247 A2

(12) PRIJAVA PATENTA

(51) MKP⁶: **C 08 G 63/82**

(21) Broj prijave:

P960247A

(22) Datum podnošenja prijave patenta:

31.05.1996.

(43) Datum objave prijave patenta:

31.12.1997.

(31) Broj prve prijave: MI 95/A 001141

(32) Datum podnošenja prve prijave: 01.06.1995.

(33) Država ili organizacija podnošenja prve prijave:

MI 95/A 001728 04.08.1995. IT

MI 95/A 001765 09.08.1995. IT

MI 95/A 001992 29.09.1995. IT

(62) Broj i datum prvobitne prijave u slučaju podjele patenta:

(71) Podnositelj prijave:

Enichem S.p.A., Piazza della Repubblica 16, Milano, IT

(72) Izumitelj:

Riccardo Po', 17 Via Ebrei Vittime del Nazismo, Livorno, IT

Luigi Pelosini, Via A. Volta, 10, Fontaneto d' Agogna (NO), IT

Ernesto Occhiello, Via Dell'Archivio 1/C, Novara, IT

Luisa Fiocca, Via Marco Minghetti, 1, Firenze, IT

(74) Zastupnik:

CPZ - CENTAR ZA PATENTE d.o.o., Zagreb, HR

(54) Naziv izuma: **KATALITIČKI SISTEM VISOKE AKTIVNOSTI ZA SINTEZU POLIETILEN TEREFTALATA**

(57) Sažetak: Opisuje se razred katalizatora koji se upotrebljavaju u stupnju polikondenzacije kod sinteze poli(etilen tereftalata), a sastoji se od tolike količine derivata metala da je sadržaj tih metala u krajnjem polimeru ispod 130 ppm.

HR P960247 A2

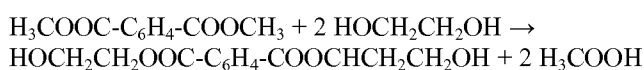
Izum se odnosi na razred katalizatora koji se upotrebljavaju u fazi polikondenzacije tijekom sinteze poli(etilentereftalata).

Poli(etilentereftalat) (PET) je termoplastični poliester koji se upotrebljava za proizvodnju tekstilnih vlakana, posuda i filmova za hranu, podloga za magnetske trake i fotografske filmove. On se industrijski dobiva sintezom u više stupnjeva od etilen glikola i tereftalne kiseline ili dimetil tereftalata, u prisutnosti prikladnih katalizatora.

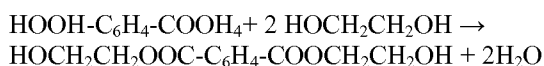
PET se sintetizira u dva stupnja. Tijekom prvog stupnja (shema 1), dimetil tereftalat (DMT) u prisutnosti alkoholnih katalizatora reagira tako da se dobije mješavina oligomera čiji glavni sastojak je bis-(2-hidroksietil)-tereftalat (BHET).

Zahvaljujući poboljšanjima kod čišćenja tereftalne kiseline i zbog njene niže cijene od DMF-a, u suvremenim usavršenim procesima umjesto estera kao sirovina upotrebljava se tereftalna kiselina. U tom slučaju reakcija prvog stupnja (shema 2) je esterifikacija (čiji rezultat u tom slučaju je BHET). BHET dobiven na bilo koji od iznijetih načina pretvara se (shema 3 polikondenzacije) u poli(etilentereftalat).

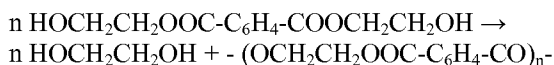
Shema 1



Shema 2



Shema 3



Optimalna svojstva katalizatora polikondenzacije jesu:

- a) Visoka aktivnost tijekom polimerizacije u oba slučaja, u stanju taline i u čvrstom stanju, prikladna sa osiguranje vremenskog trajanja reakcije kompatibilnog s procesima industrijske proizvodnje i istovremena prikladnost za upotrebu u proizvodnji najmanjih mogućih ograničenih količina.
- b) Odsutnost sekundarnih reakcija kao što je tvorba dietilen glikola (DEG) i acetaldehida, nastajnje neželjenog obojenja u krajnjem materijalu, tvorba karboksilnih skupina u krajnjem proizvodu. Osobito za primjenu u području tekstilnih vlakana prednost se daje polimeru s minimalnim sadržajem DEG-a.
- c) Netoksičnost, jer u mnogim slučajevima primjene PET dolazi u dodir s hranom.

Patentna literatura opisuje veliko mnoštvo anorganskih, organskih i organometalnih spojeva koji su učinkoviti kao katalizatori reakcije polikondenzacije.

Od otkrića katalizatora za PET, koje predstavljaju spojevi antimona, opisani su oksidi, acetati i alkoholi. Poznato je, međutim, za dovoljno brzu kinetiku reakcije temeljna je upotreba tih spojeva u takvim količinama da na kraju reakcije PET sadrži 200-300 ppm metala. To je nepoželjno kod primjene polimera u posudama za hranu.

Titanovi spojevi imaju vrlo visoku aktivnost, ali oni zbog stvaranja acetaldehida i degradacije proizvoda uzrokuju nastajanje žutog obojenja u krajnjem materijalu (J.M. Besnoin i K.Y. Choi, J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, 55 (1989)). Opisane su smjese titanovih spojeva s drugim derivatima metala, kao kobalta, mangana i magnezija, nikla, cinka, lantana, kositra i drugih. Spojevi germanija predstavljaju drugi značajan razred katalizatora polikondenzacije. Nedostatak spojeva germanija je u neobično visokoj cijeni i višoj toksičnosti od antimona. Kombinacije titana i germanija objavljene su u nekoliko patenata. Drugi metal, koji daje derivate koji imaju katalitičku aktivnost je kositar, ali oni imaju prilično ograničenu aktivnost i oni također uzrokuju tamno žuto obojenje polimera.

Protonske kiseline imaju umjerenu katalitičku aktivnost, i uzrokuju di- i trimerizaciju etilen glikola, koji ostaje u lancu krajnjeg proizvoda, drastično snižujući njegovu temperaturu spajanja, sve dok postane potpuno amorfan, a smanjuje i njegovu toplinsku i hidrolitičku postojanost. Opisani spojevi jesu sumporna kiselina i kiseline, esteri, anhidridi, amidi i sulfonski amidi.

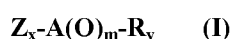
Ni jedan od tih sistema nema istovremeno gore opisana svojstva visoke aktivnosti, netoksičnosti i odsutnosti sekundarnih reakcija.

U Talijanskoj patentnoj prijavi IT-A-9402585 opisan je katalizator, koji se sastoji od smjese sulfonske kiseline, titana i eventualno antimona, za dobivanje PET-a sa značajkama (netoksičnost i odsutnost sekundarnih reakcija) koje su potrebne za proizvodnju boca i praoblaka boca. Međutim, u spomenutom patentu količina DEG-a je u nekim slučajevima iznad 1%, što čini polimer neprikladnim za proizvodnju vlakna.

Prijavitelj sada obznanjuje katalitički sistem za upotrebu u fazi polikondenzacije kod sinteze poli(etilen tereftalata) koji prevladava bilo koji eventualan nedostatak već poznatih katalizatora u ovom području, i koji se čini da ima skupinu već spomenutih značajki koje određuju optimalno ponašanje katalizatora.

Sukladno tome, zadatak ovog izuma je stvoriti katalitički sistem prikladan za kataliziranje polikondenzacije bis-(2-hidroksietil)-tereftalata ili njegovih homolognih oligomera, i koji je karakteriziran činjenicom da sadrži:

- spoj formule



ili njegov anhidrid, gdje

Z je OH, OM, OR', NR''₂, dok

M je jednostavan ili složeni metalni ion jednovalentan ili dvovalentan ili trovalentan ili drugačiji organski ion;

A je P, S, B, Si, As ili C, i u tom slučaju

R je alkil-perfluoratna skupina;

R, R', R''₂, su, međusobno jednaki ili različiti radikali, koji sadrže do 20 ugljikovih atoma, odabrani između alkila ili arila, linearni ili razgranati, zasićeni ciklički ili aromatski;

m je 0, 1 ili 2;

y je jednak ili veći od 1;

x je jednak ili iznad 0;

jedan od antimonovih ili germanijevih derivata tolikom količinom da je sadržaj antinoma ili germanija u krajnjem polimeru između 5 i 130 ppm;

derivat titana tolikom količinom da je sadržaj titana u u krajnjem polimeru između 0 i 20 ppm; dok je sadržaj metala koji potječu od spomenutog katalitičkog sistema polikondenzacije u krajnjem polimeru ispod 130 ppm.

U drugoj izvedbi ovog izuma katalitički sistem u kojem derivat titana je 0, dodatno sadrži derivat kositra tolikom količinom da je sadržaj kositra zaostalog u polimeru od 1 do 50 ppm.

U najpovoljnijoj izvedbi x je barem 1.

Primjeri spojeva formule (I) u kojima x je jednak ili veći od 1 jesu p-toluensulfonska kiselina, naftalen-sulfonska kiselina, etansulfonska kiselina, propansulfonska kiselina i cikloheksan-sulfonska kiselina. Prednost se daje sulfonskim aromatskim kiselinama kao što su benzensulfonska kiselina, p-toluensulfonska kiselina, naftalensulfonska kiselina ili derivati sulfonskih kiselina, kao anhidridi, esteri i amidi. Fenilsulfonska kiselina i fenilboronska kiselina primjeri su fosfonskih i boronskih kiselina kojima se daje prednost. Primjeri spojeva u kojima x je 0 jesu trialkil ili triarilfosfin-oksidi i trialkil ili triarilborati.

Prema tipičnom postupku tijekom prvog stupnja (shema 1) dimetil tereftalat (DMT) pod atmosferskim tlakom i pri temperaturi od pribl. 160-190°C reagira s etilen glikolom u suvišku (2-2,2: 1 molu) u prisutnosti katalizatora alkoholize, tako da se dobije smjesu oligomera čiji glavni sastojak je bis-(2-hidroksietil) tereftalat (BHET). U reakciji se oslobađa metanol kao zaostali proizvod. Katalizatori koji se najčešće upotrebljavaju za stupanj alkoholize jesu acetati magnezija, kobalta, manganana, cinka i kalcija i drugi acetati i alkoholi titana.

Kao sirov materijal umjesto estera može se upotrijebiti tereftalna kiselina. U tom slučaju reakcija prvog stupnja (shema 2) je esterifikacija (i u tom slučaju proizvod je također BHET), a zaostali destilirani proizvod reakcije je voda; reakcija se odvija pod niskim tlakom pri temperaturama koje su nekih 10 stupnjeva više nego u slučaju reakcije DMT-a. U tom slučaju obično se ne upotrebljava katalizator. Reakcijska smjesa može eventualno sadržavati male količine komonomera

(0,1-5% po molu).

BHET dobiven jednim od dva opisana načina pretvara se (shema 3) u poli(etilen tereftalat) pri temperaturama od 260-290°C i pod tlakom ispod milibara u prisutnosti stabilizatora i katalizatora polikondenzacije koji je predmet izuma. Tijekom reakcije etilen glikol se uklanja destilacijom. Funkcija stabilizatora (fosforna kiselina, trimetil fosfat, trifenil fosfat, ili odgovarajući fosfiti) je deaktiviranje katalizatora prvog stupnja (ako se koriste) i sprječavanje odvijanja neželjenih sekundarnih reakcija.

Količina upotrijebljenog spoja formule (I) osigurava poliestar koji sadrži A izražen kao sumpor, bor, silicij ili elementarni arsen količinom koja ne prelazi 30 ppm, ponajprije ispod 10 ppm. Primjeri spojeva formule (I) koji se upotrebljavaju za provedbu izuma jesu sulfonska, sulfinska, fosfonska, fosfinska, boronska, arsonska i druge kiseline ili njihove soli, esteri, amidi ili anhidridi. Derivati antimona, germanija i kositra mogu biti različitog tipa pod uvjetom da su topivi u reakcijskom mediju.

Spomenuti elementi mogu se uzeti posebno kao oksidi, anorganske soli, karboksilati (ponajprije acetati), alkoholi (posebno glikolati, metilati, etilati, izopropilati ili butilati) ili sulfonati, posebno benzensulfonati, toluensulfonati, naftalensulfonati. Posebno se ističu antimonov acetat ili oksid, oksid dibutil-kositra, germanijev oksid, butiliran (ili etiliran ili izopropiliran) titan.

Tako pripremljeni katalitički sistemi imaju sljedeće značajke:

- a) Oni imaju visoku aktivnost tijekom polimerizacije u oba slučaja, i u talini i u čvrstom stanju.
- b) Oni ne uzrokuju široke sekundarne reakcije, što se vidi po boji krajnjeg polimera i razinama dietilenglikola i acetaldehida.
- c) Oni doprinose tome da su količine teških metala ispod 130 ppm.
- d) Oni su umjerene cijene.

Polimer dobiven pomoću ovog katalitičkog sistema naznačen je sljedećim parametrima.

- 1.) Strukturna viskoznost (IV) mjeri se u otopini polimera u fenol-tetrakloretanu s masenim omjerom 60:20 pri 30°C pomoću automatskog viskozimetra Shotte-Gerate.
- 2.) Sadržaj metala definiran je kao ppm metala u krajnjem polimeru prema količini odvađenog i u reakcijsku smjesu unijetog katalizatora.
- 3.) Sadržaj dietilen glikola (DEG) sastoji se u masenom postotku DEG-a u polimeru i određen je analitički plinskom kromatografijom proizvoda hidrolize PET-a po B.J. Allenovoj ovoj metodi iz Anal. Chem, vol. 49, str. 741, 1977.
- 4.) Izlučivanje acetaldehida. Polimer se smrvljuje u tekućem dušiku i drži 20 minuta pri 150°C. Acetaldehid, trajno izlučen iz polimera tijekom 5 minuta pri 280°C, analitički je izmjeren toplinskom desorpcijom kombiniranom s plinskom kromatografskom analizom.

Zbog tih svojstava dobiveni PET posebno je dobar za proizvodnju tekstilnih vlakana, jer nizak sadržaj metala reducira onečišćenja mlaznice, a može se također upotrijebiti i za proizvodnju filmova ili posuda za tekućine.

Sljedeći primjeri navode se za bolje razumijevanje izuma i nije im svrha ograničiti izum.

Karakteristični podaci polimera proizvedenih kako je opisano u primjerima 1-11 navedeni su u tablici 1.

Karakteristični podaci polimera proizvedenih kako je opisani u primjerima 12-13 navedeni su u tablici 2.

Primjer 1

U čelični reaktor od 40 l, u inertoj atmosferi, stavi se 19,4 kg (100 mola) dimetil tereftalata, 13,64 kg (220 mola) etilen glikola i 100 ml glikolne otopine koja se sastoji od 0,70 g tetrahidrata manganovog acetata, 3,06 g tetrahidrata magnezijevog acetata, 1,25 g dihidrata cinkovog acetata, 2,84 g tetrahidrata kobaltovog acetata i 1,64 natrijevog benzoata. Reakcijsku smjesu se zagrije na 180°C i pri toj temperaturi drži se približno 4 sata do završetka destilacije metanola, nakon čega se temperatura spusti na 225°C. Doda se katalizator polikondenzacije pripremljen od sljedeće mješavine:

- 0,84 g oksida dibutil-kositra,
- 1,84 g monohidrata p-toluensulfonske kiseline,
- 1,92 g antimonovog trioksida u glikolnoj otopini.

Tlak se zatim postupno smanji na 0,6 tora, a temperatura povisi na 285°C; ti uvjeti održavaju se 2 sata i 10 minuta; tijekom

tog vremena uklanja se suvišak etilen glikola. Nakon povratka opreme natrag pod atmosferski tlak s N₂, polimer se ekstrudira i granulira.

Primjer 2

Polimer je proizveden primjenom istog postupka i reaktanata kao u primjeru 1, ali je kao katalizator upotrijebljena slijedeća mješavina:

0,42 g oksida dibutil-kositra,
1,84 g monohidrata p-toluensulfonske kiseline,
1,92 g antimonovog trioksida,
6,3 g fosforne kiseline.
Pri 285°C reakcija je trajala 3 sata i 25 minuta.

Primjer 3

Polimer je proizveden primjenom istog postupka i reaktanata kao u primjeru 1, ali je kao katalizator upotrijebljena slijedeća mješavina:

1,68 g oksida dibutil-kositra,
2,30 g monohidrata p-toluensulfonske kiseline,
1,44 g antimonovog trioksida,
6,3 g fosforne kiseline.

Primjer 4

Polimer je proizveden primjenom istog postupka i reaktanata kao u primjeru 1, ali je kao katalizator upotrijebljena slijedeća mješavina:

1,26 g oksida dibutil-kositra,
1,84 g monohidrata p-toluensulfonske kiseline,
1,92 g antimonovog trioksida,
6,3 g fosforne kiseline.
Reakcija je trajala 2 sata i 50 minuta.

Primjer 5

Polimer je proizveden primjenom istog postupka i reaktanata kao u primjeru 1, ali je mješavina katalizatora dodana glikolnoj otopini prije povišenja temperature reakcije na 180°C. Osim toga, temperatura je održavana pri 285°C tijekom 2 sata i 30 minuta.

Katalizator je bio slijedeći:

0,84 g oksida dibutil-kositra,
3,93 g antimonovog acetata.

Kad je temperatura dosegla 225°C dodano je 0,92 g monohidrata p-toluensulfonske kiseline i 1,89 g fosforne kiseline.

Reakcija je trajala 3 sata i 45 minuta.

Primjeri 6-7 (usporedbeni)

Polimeri su proizvedeni primjenom istog postupka i reaktanata kao u primjeru 1, ali je upotrijebljena slijedeća mješavina sistema katalizator/stabilizatora.

Primjer 6:

7,36 g antimonovog trioksida,
10 g trimetilfosfata.

Primjer 7

3,68 g antiraonovog trioksida,
10 g trimetilfosfata.

U oba slučaja reakcija je trajala 2 sata i 50 minuta.

Krajnji materijal bio je sive boje i sadržavao je visoku razinu acetaldehida.

Primjeri 8-10 (usporedbeni)

Polimeri su proizvedeni primjenom istog postupka i reaktanata kao u primjeru 1, ali je upotrijebljena slijedeća mješavina sistema katalizator/stabilizatora.

Primjer 8

2,76 g antimonovog trioksida,
10 g trimetilfosfata.

Primjer 9

1,84 g antimonovog trioksida,
10 g trimetilfosfata.

Primjer 10

6,72 g oksida dibutil-kositra,
6,3 g fosforne kiseline.

Vrijeme trajanja reakcije u ova tri primjera bilo je: 3 sata i 10 minuta, 5 sati, 3 sata i 20 minuta.

Aktivnost katalizatora bila je ekstremno niska.

Primjer 11 **(usporedbeni)**

Polimer je proizveden primjenom istog postupka i reaktanata kao u primjeru 1, ali je upotrijebljena slijedeća mješavina sistema katalizator/stabilizatora.

36,8 g hidrata p-toluensulfonske kiseline,
10 g trimetilfosfata.

Polimer sadrži velike količine di- i trietilenglikola, koje uzrokuju drastično smanjenje svojstava (odsutnost tališta).

Primjer 12

U čelični reaktor od 40 l, u inertnoj atmosferi, stavi se 19,40 kg (100 mola) dimetil tereftalata, 13,64 kg (220 mola) etilen glikola i glikolnu otopinu koja se sadrži: 0,70 g tetrahidrata manganovog acetata, 3,06 g tetrahidrata magnezijevog acetata, 1,25 g dihidrata cinkovog acetata, 2,84 g tetrahidrata kobaltovog acetata i 1,64 natrijevog benzoata.

Reakcijsku smjesu se zagrije na 180°C i pri toj temperaturi drži se približno 4 sata do završetka destilacije metanola, nakon čega se temperatura spusti na 225°C. U glikolne otopine doda se slijedeće: 0,12 g titanovog tetraizopropoksida, 0,92 g monohidrata p-toluen-sulfonske kiseline, 3,84 g antimonovog trioksida i 6,30 g fosforne kiseline.

Tlak se zatim postupno smanji na 0,6 tora, a temperatura se povisi na 285°C. Nakon 2 sata i 30 minuta reakcije oprema se dovede natrag pod atmosferski tlak s N₂, a polimer se ekstrudira i granulira.

Primjer 13

Polimer je proizveden primjenom istog postupka i reaktanata kao u primjeru 12, s tom razlikom da je katalitički sistem sastavljen od glikolne otopine koja sadrži: 0,23 g titanovog tetraizopropilata, 1,84 g monohidrata p-toluensulfonske kiseline, 2, 88 g antimonovog trioksida i 1,9 g fosforne kiseline.

Tlak se zatim postupno smanji na 0,6 tora, a temperatura se povisi na 285°C. Nakon 2 sata reakcije oprema se dovede

natrag pod atmosferski tlak s N₂, a polimer se ekstrudira i granulira.

Primjer 14

- 5 U čelični reaktor od 40 l u inertnoj atmosferi uvede se slijedeće:
- 20 kg (103 mola) dimetil tereftalata,
14 kg (226 mola) etilen glikola u glikolnoj otopini koja sadrži:
0,82 g tetrahidrata Mn acetata, 3,38 g tetrahidrata Mg acetata, 1,23 g dihidrata Zn acetata i 2,62 g tetrahidrata Co acetata.
- 10 Temperatura reakcijske smjese povisi se na 180°C i održava se 4 sata do završetka destilacije metanola, a zatim se povisi na 225°C i doda se slijedeće:
- 5,24 g trimetil fosfata,
15 1,92 g antimonovog trioksida,
0,57 g tetrahidrobutiliranog Ti,
1,98 g Zn p-toluensulfonata
- u glikolnim otopinama. Tlak se zatim postupno smanji na 0,6 tora, a temperatura se povisi na 285°C i ti uvjeti se drže 1 sat i 45 minuta; tijekom tog vremena suvišak etilen glikola se uklanja. Oprema se dovede natrag pod atmosferski tlak s N₂, a polimer se ekstrudira i granulira.
- 20

Primjer 15

- 25 Uzorak je proizveden pod istim uvjetima kao u primjeru 14 s izuzetkom da je umjesto cinkovog spoja upotrijebljen natrijev p-toluensulfonat i da je povišena temperatura od 285°C održavana 2 sata i 15 minuta.

Primjer 16

- 30 U čelični reaktor od 40 l u inertnoj atmosferi uvede se slijedeće:
- 5 kg (26 mola) dimetil tereftalata,
3,5 kg (53 mola) etilen glikola u glikolnoj otopini koja sadrži:
- 35 0,20 g tetrahidrata Mn acetata, 0,85 g tetrahidrata Mg acetata, 0,31 g dihidrata Zn acetata i 0,65 g tetrahidrata Co acetata.
- Temperatura reakcijske smjese povisi se na 180°C i održava se 2 sata do završetka destilacije metanola, a zatim se ohladi.
- Doda se slijedeće:
- 40 17 g (102 mola) trimetil fosfata,
10 g (161) tereftalne kiseline, i glikolnu otopinu koja sadrži:
0,82 g tetrahidrata Mn acetata,
3,38 g tetrahidrata Mg acetata,
45 1,23 g dihidrata Zn acetata i
2,62 g tetrahidrata Co acetata.
- Temperaturu reakcijske smjese povisi se na 230°C i održava se 4 sata do završetka destilacije metanola, a zatim se doda slijedeće:
- 50 5,24 g trimetil fosfata,
1,92 g antimonovog trioksida,
0,57 g tetrabutiliranog titana,
1,89 g natrijavog p-toluensulfonata
- 55 u glikolnim otopinama. Tlak se zatim postupno smanji na 0,6 tora, a temperaturu povisi na 285°C i ti uvjeti se drže 2 sata i 20 minuta; tijekom tog vremena suvišak etilen glikola se uklanja. Oprema se dovede natrag pod atmosferski tlak s dušikom, a polimer se ekstrudira i granulira.

- 60 **Primjer 17**
(usporedbeni)

Reakcija se provodi kao u primjeru 14 osim što se koristi 7,43 g antimonovog oksida umjesto:

1,92 g antimonovog oksida,
0,57 g tetrabutiranog titana,
1,98 g Zn p-toluensulfonata.
Reakcija traje 2 sata.

Primjer 18
(usporedbeni)

U čelični reaktor od 40 l u inertnoj atmosferi uvede se sljedeće:

19,4 kg (100 mola) dimetil tereftalata,
13,64 kg (220 mola) etilen glikola
i glikolnu otopinu koja sadrži:

0,70 g tetrahidrata Mn acetata, 3,06 g tetrahidrata Mg acetata, 1,25 g dihidrata Zn acetata, 2,84 g tetrahidrata Co acetata i 1,64 g Na benzoata.

Temperaturu reakcijske smjese povisi se na 180°C i održava se 4 sata do završetka destilacije metanola, a zatim se povisi na 225°C i doda sljedeće:

1,84 g antimonovog trioksida,
0,69 g tetrabutiranog titana,
10 g trimetilfosfata,

u glikolnim otopinama. Tlak se zatim postupno smanji na 0,6 tora, a temperatura povisi na 285°C i ti uvjeti se drže 4 sata i 45 minuta; tijekom tog vremena suvišak etilen glikola se uklanja. Oprema se dovede natrag pod atmosferski tlak s dušikom, a polimer se ekstrudira i granulira.

Primjer 19

U čelični reaktor od 40 l u inertnoj atmosferi uvede se sljedeće:

20 kg (103 mola) dimetiltereftalata,
14 kg (226 mola) etilen glikola u glikolnoj otopini koja sadrži:
0,82 g tetrahidrata Mn acetata, 3,38 g tetrahidrata Mg acetata, 1,23 g dihidrata Zn acetata, 2,62 g tetrahidrata Co acetata.

Temperaturu reakcijske smjese povisi se na 180°C i održava se 4 sata do završetka destilacije metanola, a zatim se povisi na 225°C i doda sljedeće:

1,92 g antimonovog trioksida,
0,57 g tetrabutiranog titana,
5,24 g trimetilfosfata,
1,95 g di-natrijevog fenilfosfonata

u glikolnim otopinama. Tlak se zatim postupno smanji na 0,6 tora, a temperatura povisi na 285°C i ti uvjeti se drže 2 sata i 45 minuta; tijekom tog vremena suvišak etilen glikola se uklanja. Oprema se dovede natrag pod atmosferski tlak s dušikom, a polimer se ekstrudira i granulira. Dobije se polimer strukturne viskoznosti mjerene u fenol/tetrakloreтанu 60:40 pri 30°C od 0,66 dl/g i sa sadržajem dietilen glikola od 0,80 (maseno).

Primjer 20

U čelični reaktor od 40 l u inertnoj atmosferi uvede se sljedeće:

20 kg (103 mola) dimetil tereftalata,
14 kg (226 mola) etilen glikola i glikolnu otopinu koja sadrži:
0,70 g tetrahidrata Mn acetata, 3,06 g tetrahidrata Mg acetata, 1,25 g dihidrata Zn acetata, 2,84 g tetrahidrata Co acetat i 1,64 g natrijevog benzoata.

Temperaturu reakcijske smjese povisi se na 190°C i održava se 4 sata do završetka destilacije metanola, a zatim se povisi na 220°C i doda sljedeće:

3,93 g antimonovog trioksida,
 0,28 g tetrabutiranog titana,
 3,61 fenilboronske kiseline,
 6,3 g fosforna kiseline

u glikolnim otopinama. Tlak se zatim postupno smanji na 0,6 tora, a temperaturu povisi na 285°C i ti uvjeti se drže 2 sata i 45 minuta; tijekom tog vremena suvišak etilen glikola se uklanja. Oprema se dovede natrag pod atmosferski tlak s dušikom, a polimer se ekstrudira i granulira. Dobije se polimer strukturne viskoznosti mjerene u fenol/tetraklorethanu 60:40 pri 30°C od 0,60 dl/g.

Tablica 1

Primjer	Strukturna viskoznost (dl/g)	DEG (maseni %)	CH ₃ CHO (μg/g)
1	0,51	0,66	57
2	0,59	0,92	15
3	0,61	0,96	36
4	0,61	0,72	14
5	0,64	0,50	28
6	0,67	0,70	51
7	0,66	0,74	45
8	0,50	0,51	34
9	0,30	n.d.	35
10	0,56	1,97	27
11	n.d.	16,0	n.d.

n.d. = nije određeno.

Tablica 2

Primjer	t*, sati	Strukturna viskoznost (dl/g)	DEG (maseni %)	Boja
12	2.40	0,62	0,48	bezbojno
13	2.00	0,69	0,82	"

*Vrijeme mjereno od trenutka kad je reaktor evakuiran na tlak od 1 tora u trenutku prekida reakcije.

PATENTNI ZAHTEJEVI

- Katalitički sistem za katalizu polimerizacije bis-(2-hidroksietil) tereftalata ili njegovih homolognih oligomera, **naznačen time**, da sadrži:

- spoj formule



ili njegov anhidrid, gdje

Z je OH, OM, OR', NR''₂, dok

M je jednostavan ili složeni metalni ion, jednovalentan ili dvovalentan ili trovalentan ili drugačiji organski ion;

A je P, S, B, Si, As ili C, u tom slučaju

R je alkil-perfluoratna skupina;

R, R', R''₂ su, međusobno jednaki ili različiti, radikali koji sadrže do 20 ugljikovih atoma, odabrani između alkila ili arila, linearni ili razgranati, zasićeni ciklički ili aromatski;

m je 0, 1 ili 2;

y je jednak ili veći od 1;

x je jednak ili iznad 0;

- jedan od antimonovih ili germanijevih derivata tolikom količinom da se količina antimona ili germanija u

krajnjem poliraeru kreće između 5 i 130 ppm;

- derivat titana tolikom količinom da se količina titana u u krajnjem polimeru kreće između 0 i 20 ppm; dok je sadržaj metala koji potječu od spomenutog katalitičkog sistema polikondenzacije u krajnjem polimeru ispod 130 ppm.

- 5 2. Katalitički sistem prema zahtjevu 1, **naznačen time**, da kad je derivat titana 0, rečeni katalitički sistem dodatno sadrži derivat kositra tolikom količinom da se količina zaostalog kositra u krajnjem polimeru kreće između 1 i 50 ppm.
3. Katalitički sistem prema zahtjevu 2, **naznačen time**, da derivat kositra je dialkilni derivat kositra.
4. Katalitički sistem prema zahtjevu 2, **naznačen time**, da derivat kositra je alkoholat.
- 10 5. Katalitički sistem prema zahtjevu 2, **naznačen time**, da derivat kositra je oksid dibutil-kositra.
6. Katalitički sistem prema zahtjevima 1 do 5, **naznačen time**, da spoj formule (I), u kojem A je jednako S, sadrži sulfonsku kiselinu u tolikoj količini da se količina sumpora u krajnjem polimeru kreće između 0,1 i 50 ppm.
7. Katalitički sistem prema zahtjevu 6, **naznačen time**, da sulfonska kiselina je p-toluensulfonska kiselina.
8. Katalitički sistem prema zahtjevu 6, **naznačen time**, da sulfonska kiselina je benzensulfonska kiselina.
- 15 9. Katalitički sistem prema zahtjevu 6, **naznačen time**, da sulfonska kiselina je naftalensulfonska kiselina.
10. Katalitički sistem prema zahtjevima 1 do 5, **naznačen time**, da spoj formule (I), u kojem A je jednako P, sadrži fosfonsku kiselinu u tolikoj količini da se sadržaj fosfora u krajnjem polimeru kreće između 1 i 100 ppm.
11. Katalitički sistem prema zahtjevu 10, **naznačen time**, da fosfonska kiselina je fenilfosfonat.
12. Katalitički sistem prema zahtjevima 1 do 5, **naznačen time**, da spoj formule (I), u kojem A je jednako B, sadrži bornu kiselinu.
- 20 13. Katalitički sistem prema zahtjevu 12, **naznačen time**, da bormna kiselina fenilborna.
14. Poli(etilen tereftalat) dobiven u skladu sa zahtjevima 1-13, **naznačen time**, da sadrži derivate metala koji potječu iz katalitičkog sistema količinom ispod 130 ppm.
15. Upotreba poli(etilen tereftalata) dobivenog u skladu sa zahtjevima 1 do 13, **naznačena time**, da se koristi za
- 25 proizvodnju filma, vlakana i posuda.

SAŽETAK

- 30 Opisuje se razred katalizatora koji se upotrebljavaju u stupnju polikondenzacije kod sinteze poli(etilen tereftalata), a sastoji se od tolike količine derivata metala da je sadržaj tih metala u krajnjem polimeru ispod 130 ppm.