



Patent dodatko-
wy do patentu: _____

Zgłoszono: 08. III. 1962 (P 98 454)

Pierwszeństwo: 09. III. 1961 Wielka
Brytania

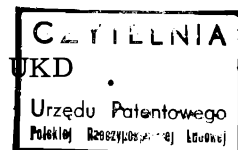
Opublikowano: 8. I. 1966

Kl.

39

MKP

C 08 g



Właściciel patentu: Imperial Chemical Industries Limited, Londyn
(Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania liniowych poliestrów tworzących włókna i błony

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania liniowych poliestrów, stosowanych do produkcji włókna i błon, otrzymywanych przez reakcję glikolu etylenowego z kwasem tereftalowym lub jego dwu-estrem i polikondensację utworzonego tereftalanu glikolowego w obecności związku tytanu i związku germanu jako katalizatorów. W układzie tym wykorzystuje się synergiczne, katalityczne działanie tych związków.

Do wytworzenia liniowych poliestrów, stosowanych do produkcji włókna i błon, takich jak wysoko spolimeryzowane tereftalany polietyleny, na przykład politereftalan etyleny i kopolitereftalan etyleny z małymi ilościami drugiego składnika, takiego jak izoftalan polietyleny lub sebacynian polietyleny i poliester będący pochodną kwasu tereftalowego i 1,4 — cykloheksanodwumetanolu, stosowano w skali przemysłowej wiele katalizatorów zarówno dla stadium estryfikacji jak i dla następnego stadium polikondensacji.

Miedzy innymi jako katalizatory stosowano oddzielnie german, antymon i tytan, oraz związki tych trzech metali.

W produkcji tereftalanu polietyleny w skali przemysłowej, na całym świecie stosuje się jako katalizator polikondensacji związek antymonu.

Amerykański opis patentowy nr 2.278.660 opisuje stosowanie germanu i dwutlenku germanu. Znane jest również stosowanie związku germanu, który łatwo rozpuszcza się w mieszaninie reakcyjnej poli-

2

kondensacyjnej lub który łatwo tworzy roztwór w glikolu, mieszający się z mieszaniną reakcyjną.

Zastosowanie związków tytanu jako katalizatorów w wytwarzaniu poliestrów stosowanych do produkcji włókna, podają brytyjskie opisy patentowe 775.316; 777.216; 793.111; 851.061 i opisy patentowe Stanów Zjednoczonych Ameryki 2.727.881 i 2.822.348. W wielu przypadkach związki tytanu mogą być stosowane zarówno w reakcji estryfikacji jak i w stadium polikondensacji.

Znane jest, że przy zastosowaniu związków germanu tworzą się poliestry o doskonałej bieli. Związki germanu nie wywołują jednak dużej szybkości polikondensacji, zaś związki tytanu chociaż zwiększają znacznie szybkość polikondensacji, tworzą w wyniku poliestry o wyraźnie żółtym zabarwieniu (brytyjski opis patentowy 851.061, przykłady IX—XIV).

Stwierdzono nieoczekiwanie, że jeśli zastosuje się alkoholan germanu równocześnie z alkoholanem tytanu, nie otrzymuje się żółtego zabarwienia w utworzonym poliestrze, przy czym zachowana jest znaczna szybkość polikondensacji.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania liniowych poliestrów, stosowanych do produkcji włókna i błon, otrzymywanych przez reakcję glikolu etylenowego z kwasem tereftalowym lub jego pochodną i polikondensację utworzonego tereftalanu glikolowego, znamienny tym, że alkoholan ty-

tanu wraz z alkoholanem germanu stosuje się przynajmniej podczas stadium polikondensacji.

Najkorzystniejszymi alkoholami tych dwóch metali są: tetraizopropanolan tytanu, tetrabutanolan tytanu, tetraetanolan germanu. Jeżeli poliestr wytwarza się z estru kwasu tereftalowego, reakcja z glikolem etylenowym może, jeżeli to jest pożądane, zachodzić w obecności dodatkowego katalizatora. Każdy ze znanych katalizatorów estryfikacji, stosowany do wytwarzania liniowych poliestrów dla produkcji włókna i błon, pochodzących od kwasów tereftalowych, może być stosowany w procesie według wynalazku. Najkorzystniejszymi katalizatorami reakcji estryfikacji są związki wapnia, zwłaszcza octan wapnia. Często pożądane jest inaktywować metal będący katalizatorem estryfikacji przed rozpoczęciem się polikondensacji i zwykle dokonuje się tego przez dodanie odpowiedniej ilości związku fosforu na przykład fosforynu trójfenyłu lub kwasu fosforowego.

Następujące przykłady, w których wszystkie części i procenty są wagowe, wyjaśniają wynalazek bez ograniczenia jego zakresu.

Przykład. Do naczynia szklanego wprowadza się 1 mol tereftalanu dwumetylowego i 2,5 mola glikolu etylenowego i ogrzewa się razem z octanem wapnia jako katalizatorem estryfikacji wziętym w ilości 0,07% w stosunku do tereftalanu dwumetylowego. Całość ogrzewa się w temperaturze 160° i stopniowo podnosi się ją do 210°C. Koniec estryfikacji wskazuje nie wydzielanie się metanolu. Do tak otrzymanej mieszaniny zawierającej ester dodaje się związek fosforu, oraz alkoholan germa-

nu w ilości 0,035% w stosunku do tereftalanu dwumetylu i (lub) alkoholan tytanu w ilości 0,02% w stosunku do tereftalanu dwumetylu, przy czym rodzaj tych związków podano w poniższej tablicy. Polikondensację prowadzono w temperaturze 285°C i pod ciśnieniem 0,1 mm Hg w czasie podanym w tablicy, przy czym dla różnych czasów polikondensacji i stosowanych katalizatorów osiągnęto rozmaite lepkości właściwe wskazane w tablicy (I. V).

W przypadku prowadzenia procesu w małej skali w przykładach I i II gęstości optyczne roztworu (S. O. D.) oznaczano stosując 6,5%-wy roztwór polimeru w kwasie dwuchlorooctowym. Cytowane wartości stanowią gęstości optyczne pomierzone w naczyniu o grubości 1 cm dla długości fali 400 m μ z czystym kwasem dwuchlorooctowym jako substancją porównawczą.

W przykładach III—VIII, dodawano w trakcie wytwarzania polimeru 0,5% w stosunku do tereftalanu dwumetylu dwutlenku tytanu jako czynnika matującego. Wartości luminescencji (L) i zażółcenia (Y) wytworzonych poliestrów oznaczano stosując „Colormaster” (jest to marka fabryczna różnicowego kolorymetu stosowanego przez Manufacturers Engineering and Equipment Corporation).

Luminescencję mierzy się stosunkiem ilości padającego na polimer światła zielonego do światła odbitego. Zażółcenie mierzy się współrzędnymi barwy w oparciu o system C. I. E. (Conference Internationale d'Eclairage). Miarą zażółcenia jest odchylenie jakie daje polimer od punktu wskazywanego przez wzorcowe źródło światła „C”, przy czym wartości dodatnie zażółcenia mierzy się w kierunku dominującej długości fali 580—590 m μ

Tablica

Przykład	związek tytanu	II-gi związek katalityczny	związek fosforowy	cykl polikondensacji (minuty)	I. V.	L	Y	L—Y	S. O. D.
I.	Ti(OC ₃ H ₇) ₄	—	T.P.P. (0,111%)	130	0,650	—	—	—	0,312
II.	Ti(OC ₃ H ₇) ₄	Ge(OC ₂ H ₅) ₄	T.P.P. (0,111%)	141	0,622	—	—	—	0,655
III.	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	—	H ₃ PO ₃ (0,035%)	58	0,673	74	38	36	—
IV.	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	Ge(OC ₂ H ₅) ₄	T.P.P. (0,111%)	71	0,686	74	16	58	—
V.	—	Ge(OC ₂ H ₅) ₄	T.P.P. (0,136%)	140	0,734	77	7	70	—
VI.	Ti(OC ₃ H ₇) ₄	—	T.P.P. (0,111%)	47	0,684	70	38	32	—
VII.	Ti(OC ₃ H ₇) ₄	kwas antymonowy	T.P.P. (0,111%)	54	0,683	68	36	32	—
VIII.	—	kwas antymonowy	T.P.P. (0,111%)	95	0,677	67	9	58	—
T. P. P. = fosforyn trójfenyłu.									

a wartości ujemne w kierunku dominującej długości fali 470—490 m μ .

Stosunkowo małe zmiany w wartościach luminescencji i zażółcenia poliestrów wytwarzanych do stosowania w produkcji włókna i błon, w końco-

wym stadium mają wielkie znaczenie i decydują o wartości przemysłowej tych poliestrów. Jest sprawą zasadniczą, zwłaszcza w wytwarzaniu włókna, żeby poliestry miały wysoki stopień luminescencji przy niskim stopniu zażółcenia.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania liniowych poliestrów, stosowanych do produkcji włókna i błon, otrzymywanych przez reakcję glikolu etylenowego z kwasem tereftalowym lub jego tworzącą ester pochodną i polikondensację utworzonego tereftalanu glikolowego, **znamienny tym**, że estryfikację i polikondensację lub tylko polikondensację prowadzi się w obecności mieszaniny alkoholów tytanu i germanu jako katalizatorów. 5 10
2. Sposób według zastrz. 1, w przypadku stosowania estru jako pochodnej kwasu tereftalowego, **znamienny tym**, że reakcję estryfikacji prowadzi 15

się wobec znanego katalizatora, zwłaszcza związku germanu lub octanu wapnia, zaś reakcję polikondensacji prowadzi się w obecności mieszaniny alkoholów tytanu i germanu jako katalizatora.

3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że jako związek tytanu stosuje się tetraizopropolan. 1
4. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że jako związek tytanu stosuje się tetrabutanolan.
5. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że jako związek germanu stosuje się tetraetanolan.