



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 38126

Kl. 12 o, 14

Imperial Chemical Industries Limited

C07c 69/82

Londyn, Wielka Brytania

Sposób wytwarzania nowych mieszanych estrów kwasu tereftalowego i ich polimerów

Udzielono patentu z mocą od dnia 22 grudnia 1953 r.
Pierwszeństwo: 22 grudnia 1952 r. (Wielka Brytania).

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowych mieszanych estrów kwasu tereftalowego i ich polimerów.

Według wynalazku otrzymuje się nowe mieszane estry kwasu tereftalowego o ogólnym wzorze $\text{HO/CH}_2\text{OOC} \langle \rangle \text{COOR}$, w którym R stanowi alkil.

Nowe mieszane estry można otrzymać działając jednoalkilowym estrem kwasu tereftalowego na tlenek etylenu w obecności lub nieobecności rozpuszczalnika lub środka rozcieńczającego takiego jak woda lub ciecz organiczna na przykład butanol trzeciorzędowy lub ksylen.

Jeżeli reakcję przeprowadza się bez rozpuszczalnika lub środka rozcieńczającego, to można zastosować ester jedno alkilowy w stanie stężonym.

Reakcję można przeprowadzić pod ciśnieniem atmosferycznym lub podwyższonym i w temperaturze pokojowej lub nawet pod zmniejszonym ciśnieniem w niższych temperaturach. Stwierdzono, że wystarczy stosować ciśnienie do 3,5 kg/cm² i temperaturę do 100°C. Można stosować katalizator, na przykład kwasy takie jak kwas siarkowy, kwasy arylosulfonowe, wodorotlenki

i sole metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych albo sole amonowe.

Nowe mieszane estry są krystalicznymi ciałami stałymi, umiarkowanie rozpuszczalnymi w wodzie. Są one cenne do wytwarzania polimerów tworzących włókna, a zwłaszcza te, w których alkil zawiera mniej niż pięć atomów węgla.

W czasie przebiegu procesu polimeryzacji tworzy się alkohol ROH i pożądaną jest, aby alkohol ten był łatwiejszy od glikolu etylenowego, w przeciwnym bowiem razie trzeba by usuwać alkohol z produktu na przykład przez przemnywanie odpowiednim rozpuszczalnikiem.

Ma to miejsce na przykład w przypadku tereftalanu metylowo-β-hydroksyetylowego, tereftalanu n-butylo-β-hydroksyetylowego lub tereftalanu izopropylowo-β-hydroksyetylowego.

W przypadku tych związków, a zwłaszcza z tereftalanu metylowo-β-hydroksyetylowego, tereftalanu n-butylo-β-hydroksyetylowego lub tereftalanu izopropylowo-β-hydroksyetylowego. W przypadku tych związków, a zwłaszcza tereftalanu metylowo-β-hydroksyetylowego, można otrzymać bardzo wartościowe polimery tworzące włókno. Polimeryzację przeprowadza

się przez ogrzewanie, w razie potrzeby pod zmniejszonym ciśnieniem, w takiej temperaturze i przez taki okres czasu, aby osiągnąć stadium, w którym nitki wyciągnięte lub wyłoczone z masy stopionej posiadają odpowiednią wytrzymałość.

Wewnętrzna przemiana estrowa i polimeryzacja mogą przebiegać w sposobie według wynalazku z dodatkiem glikoli bądź takich samych, bądź różniących się od glikoli zawartych w wyjściowych częściowych estrach, dwutioli, przy czym również można wprowadzić do reagującego polimeru siarkę, lub substancji pokrewnych lub pochodnych, jak dwuoctan etylenoglikolowy.

Sposób można także przyspieszyć za pomocą katalizatorów stosowanych do przemiany estrowej i reakcji polimeryzacji.

Wynalazek jest przedstawiony za pomocą przykładów, lecz nie ogranicza się do nich. W przykładach części są częściami wagowymi.

Przykład I. Mieszaninę składającą się ze 100 części tereftalanu jednometylowego, 1,86 części sodu kaustycznego i 250 części wody miesza się w temperaturze 90 — 95°C i wprowadza się do niej 32,5 części tlenu etylenu pod ciśnieniem 1,75 — 2,7 kg/cm², w ciągu 2 godzin. Mieszaninę reakcyjną usuwa się z naczynia reakcyjnego, sący na gorąco, a przesącz oziębia się i poddaje krystalizacji. Surowy produkt oddziela się za pomocą sączenia i oczyszcza od niewielkich ilości niezmiennego materiału wyjściowego za pomocą ekstrakcji wodnym roztworem dwuwęglanu sodowego. Otrzymuje się tereftalan metylowo- β -hydroksyetylowy w postaci stałej, krystalicznej substancji o temperaturze topnienia 81°C, posiadający ciężar równoważnikowy 112,1, określony przez zmydlanie.

Przykład II. Mieszaninę składającą się z 10 części tereftalanu jednometylowego, 30 części p-toluylanu metylowego i 0,1 części metalicznego sodu miesza się w temperaturze 150°C i wprowadza do niej 2,6 części tlenu etylenu w czasie 5³/₄ godziny. Produkt reakcji oziębia się i dodaje doń 50 części chloroformu i uwodnionego węglanu sodowego w ilości wystarczającej do usunięcia kwaśnych związków z warstwy bezwodnej. Mieszaninę wstrząsa się i gdy się odstoi oddziela się obie warstwy. Wodną warstwę traktuje się nadmiarem kwasu chlorowodorowego i wytrącony osad odsącza się i suszy; składa się on z 4,24 części nieprzereagowanego tereftalanu jednometylowego. Chloroform usuwa się z warstwy chloroformowej przez odparowanie a do pozostałości dodaje się eteru naftowego. (temperatura wrzenia 80—100°C) aż

do zaprzestania wytrącania się osadu. Produkt odsącza się i suszy. Składa się on z 6,15 części tereftalanu metylowo- β -hydroksyetylowego, stanowiącego 85,6% teoretycznie obliczonego w stosunku do tereftalanu jednometylowego, użytego do reakcji.

Przykład III. 182 części tereftalanu jednoetylowego umieszcza się w szklanym, cylindrycznym reaktorze i ogrzewa do temperatury 170°C. W temperaturze tej dodaje się do mieszaniny reakcyjnej 1,8 części metalicznego sodu i rozpoczyna przepuszczanie przez masę reakcyjną tlenu etylenu. W całości przepuszcza się 50 części tlenu etylenu w ciągu 15 godzin. Produkt reakcji oziębia się następnie do 50°C i dodaje 300 części benzenu. Po ogrzewaniu mieszaniny pod chłodnicą zwrotną w ciągu jednej godziny, oziębia się ją do temperatury pokojowej i odsącza. Przesącz ekstrahuje się nasyconym roztworem dwuwęglanu sodowego aż do usunięcia substancji kwaśnych. Po wysuszeniu i destylacji przesączu otrzymuje się 50 części produktu, który po powtórным przekrystalizowaniu z mieszaniny benzenu i eteru naftowego wziętych w stosunku 50:50 (temperatura wrzenia 60 — 80°C) daje 20 części tereftalanu etylowo- β -hydroksyetylowego.

Przykład IV. Mieszaninę 7 części tereftalanu metylowo-hydroksyetylowego, 1 część glikolu etylenowego i 0,002 części octanu cynku ogrzewa się w ciągu 1 godziny w temperaturze 197°C (na łaźni parowej wrzącego glikolu etylenowego), przy czym oddestylowuje metanol i masa stopiona zaczyna się zestalać. Temperaturę kąpieli parowej podnosi się do 220°C na okres 1/4 godziny w celu usunięcia ostatnich śladów metanolu. W okresie tym produkt całkowicie się zestala. Temperaturę podnosi się do 275° i gdy mieszanina reakcyjna stopi się na nowo, zmniejsza się ciśnienie w ciągu 30 minut do poniżej 0,5 mm słupa rtęci. Po trzech godzinach występuje znaczne zwiększenie lepkości a po oziębieniu otrzymuje się biały krystaliczny produkt polimeryzacji.

Produkt ten topi się ponownie w celu otrzymania włókna, które można ciągnąć na zimno.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych mieszanych estrów kwasu tereftalowego i ich polimerów, znamienny tym, że ester jednoalkilowy kwasu tereftalowego poddaje się przemianię z tlenkiem etylenu, po czym otrzymamy mieszaniny ester o wzorze ogólnym. $\text{HO}/\text{CH}_2/\text{OOC}$ $\langle \rangle$ COOR , w którym R oznacza alkil za-

wierający najlepiej mniej niż 5 atomów węgla poddaje się polimeryzacji.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że polimeryzacji poddaje się tereftalan metylo- β -hydroksyetylowy.

3. Sposób według zastrz. 1,2 znamienny tym, że polimeryzację przeprowadza się przez ogrzewanie w razie potrzeby pod zmniejszonym ciśnieniem, w takiej temperaturze i w ciągu takiego okresu czasu, aby osiągnąć stan, w którym nitki ciągnione lub tłoczone z masy

stopionej będą posiadały odpowiednią wytrzymałość.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że do masy dodaje się glikolu, bądź takiego samego, bądź odmiennego od zawartego w wyjściowym częściowym estrze, dwutiolu lub pokrewnej substancji albo pochodnej, np. dwuoctanu etyleno-glikolowego.

Imperial Chemical Industries
Limited

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych