



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 286 174 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 G 63/82
C 08 G 63/183

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 08 G / 330 841 3 (22) 17.07.89 (44) 17.01.91

- (71) VEB Chemiefaserkombinat Schwarza „Wilhelm Pieck“, Breitscheidstraße 103, Rudolstadt-Schwarza, 6822, DD
- (72) Peuker, Isolde; Kühnpast, Wolfgang; Kriesche, Gerald, Dipl.-Chem.; Rucho, Klaus, Dipl.-Chem.; Selisko, Liselotte, Dipl.-Chem.; Maxdorf, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Apreck, Michael, Dipl.-Ing., DD
- (73) VEB Chemiefaserkombinat Schwarza „Wilhelm Pieck“, Rudolstadt-Schwarza, 6822; VEB Filmfabrik Wolfen, Wolfen 1, 4440; VEB Magnetbandfabrik Dessau, Dessau, 4500, DD
-

(54) Verfahren zur Herstellung inhomogenitätsarmer, linearer Polyethylterephthalate

(55) Polyethylterephthalatherstellung, linear und inhomogenitätsarm; Filmunterlagen; Aufzeichnungsmaterialien; Katalysatoren, stabil; Metallweinsäurekomplexverbindungen; Katalyseaktivität, hohe; Katalysatorrückstände, fehlende

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung inhomogenitätsarmer, linearer Polyethylterephthalate von hoher Reinheit, die besonders als Unterlagen für Filme und Aufzeichnungsmaterialien geeignet sind. Erfindungsgemäß erfolgt die Produktion unter Verwendung von bei den Bedingungen der Polyesterherstellung stabilen Metallweinsäurekomplexverbindungen als Katalysatoren. Das Katalysatorsystem mit hoher katalytischer Aktivität ist im Produktionsprozeß so stabil, daß keine unlöslichen und unschmelzbaren Katalysatorrückstände zu Inhomogenitäten im Polymeren führen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung inhomogenitätsarmer, linearer Polyethylterephthalate unter Verwendung von Katalysatoren, **gekennzeichnet** dadurch, daß als Katalysatoren unter den Bedingungen der Polyesterherstellung stabile Metallweinsäurekomplexverbindungen verwendet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet** dadurch, daß die Umwandlung von bisher üblichen Katalysatorsubstanzen zu Komplexverbindungen mit Weinsäure und tertiären aliphatischen Aminen erfolgt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, **gekennzeichnet** dadurch, daß die Komplexkatalysatoren in Mengen von 5 bis 500 ppm, vorzugsweise 10 bis 100 ppm, des jeweiligen Metalles, bezogen auf den Dicarbonsäureanteil, verwendet werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung linearer Polyethylterephthalate, die sich durch eine hohe Reinheit auszeichnen und besonders als Ausgangsprodukt von Unterlagen für Filme und Aufzeichnungsmaterialien geeignet sind.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, lineare Polyester aus Dicarbonsäuren bzw. ihren niederen Alkylestern und Alkylenglykolen unter Verwendung geeigneter Katalysatoren herzustellen. Üblicherweise finden als Katalysatoren für die Verfahrensschritte Umesterung und/oder Polykondensation Salze oder Oxide verschiedener Metalle, vorrangig Mangan, Calcium, Zink, Magnesium und Lithium für die Umesterung sowie Antimon, Titan und Germanium für die Polykondensation, Verwendung. (H. Ludewig, „Polyesterfasern“, Akademie-Verlag, Berlin)

Art und Menge des eingesetzten Katalysators bestimmen die Eigenschaften des Endproduktes Polyester in starkem Maße. Die verwendeten Katalysatoren verändern sich im Laufe des Prozesses teilweise und verbleiben als unlösliche und unschmelzbare Rückstände in unterschiedlicher Partikelgröße im Polyester, wo sie die Qualität des Endproduktes beeinträchtigen.

So wird z. B. Antimontrioxid teilweise zu metallischem Antimon reduziert. Das führt zu einer Verminderung der katalytischen Wirksamkeit und zur Vergrauung des Polyesters. Werden zur Katalyse organische Titan-Ester verwendet, können durch Hydrolyse unkontrollierte Ausfällungen von Titandioxid auftreten. In beiden Fällen erhöht sich die Inhomogenitätsbelastung des Polymeren.

Es sind Verfahren bekannt, bei denen die obengenannten Nachteile durch die zusätzliche Verwendung verschiedener organischer Verbindungen gemindert bzw. vermieden werden sollen. So soll z. B. der Zusatz von Glycerin (DD-PS 104308), ethylenisch ungesättigter Verbindungen (DD-PS 130255) oder Dicarbonsäuren (DE-OS 2 166285) die Reduktion von Antimon und die Verfärbung des Polymerisates vermindern.

Der Nachteil dieser Verfahren besteht darin, daß durch das Einbringen der zusätzlichen Substanzen in den Polyesterherstellungsprozeß unerwünschte Nebenreaktionen auftreten und eine Anreicherung von Fremdstoffen bei der destillativen Aufarbeitung der Nebenprodukte und deren Wiedereinsatz erfolgt. Eine großtechnische Anwendung der vorgeschlagenen Lösungen ist deshalb bisher nicht bekannt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung hochreiner Polyethylterephthalate, deren Inhomogenitätsbelastung durch Katalysatorreste stark herabgesetzt ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Katalysatorsystem zur Herstellung linearer Polyethylterephthalate zu verwenden, das bei gleichbleibender katalytischer Aktivität im Produktionsprozeß so stabil ist, daß keine unlöslichen und unschmelzbaren Katalysatorrückstände zu Inhomogenitäten im Polymeren führen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die für Veresterung bzw. Umesterung und/oder Polykondensation als Katalysator bekannten Metallverbindungen vor ihrem Einsatz durch separate Aufbereitung in stabile Weinsäurekomplexverbindungen der jeweiligen Metalle überführt werden, die sich unter den Bedingungen der Polyethylterephthalatherstellung nicht zersetzen.

Diese Komplexverbindungen besitzen eine wesentlich höhere katalytische Aktivität als die äquivalenten Mengen bisher üblicher Verbindungen. Bei gleichbleibender Reaktionsgeschwindigkeit kann infolgedessen erfindungsgemäß die Katalysatorkonzentration insgesamt abgesenkt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Komplexverbindungen erfolgt zweckmäßigerweise durch Umsetzung der bisher üblichen Katalysatorsubstanzen mit Weinsäure und tertiären aliphatischen Aminen.

Die erfindungsgemäßen Komplexkatalysatoren werden zweckmäßig in Mengen von 5 bis 500 ppm, vorzugsweise 10 bis 100 ppm, des jeweiligen Metalles, bezogen auf den Dicarbonsäureanteil, verwendet.

Erfindungsgemäß hergestellte Polyethylterephthalate zeichnen sich durch eine hohe Reinheit und Klarheit aus, da bei gleichbleibender Reaktionsgeschwindigkeit geringere Katalysatormengen erforderlich sind und keine Zersetzungsprodukte entstehen. Sie sind deshalb besonders für hochwertige Film- und Folienunterlagen geeignet. Die Filterstandzeiten bei Herstellung und Verarbeitung sind gegenüber der Anwendung üblicher Katalysatoren erhöht.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Zur Herstellung von hochreinem Polyethylterephthalat-Granulat (PETP-) für Filme wird zunächst die erforderliche Komplexkatalysatorlösung hergestellt. Dazu wird ein Gemisch aus 175 g Weinsäure, 120 g Triethylamin und 235 g Wasser auf 70–80°C erwärmt. Diesem Gemisch werden 200 g Tetrabutyltitanat zugegeben und unter Rühren bei 80°C im Verlauf einer Stunde umgesetzt. Anschließend entmischt sich die Reaktionslösung und das freigewordene Butanol wird abgetrennt. Der wäßrige Titankomplex wird mit Ethylenglykol auf etwa 2500 ml Katalysatorlösung verdünnt. 2050 kg Dimethylterephthalat (DMT) und 1330 l Ethylenglykol (EG) werden unter Verwendung der obigen Titankomplexkatalysatorlösung in üblicher Weise umgeestert und anschließend in ebenfalls bekannter Weise unter einem Druck von kleiner als 1 Torr und Temperaturen von 285–286°C ohne weitere Zusätze polykondensiert. Der erhaltene Polyester zeichnet sich durch eine hohe Klarheit sowie einem geringen Anteil an Inhomogenitäten aus und hat folgende analytische Kenndaten:

COOH-Gehalt:	30 µÄqu/g
Trübung:	0,01 %
Diethylenglykol-(DEG-)Gehalt:	0,65 Masseanteile in %, bezogen auf PETP
Asche-Gehalt:	0,01 Masseanteile in %, bezogen auf PETP
Differentialthermoanalyse (DTA):	255°C/27 mm
Filterwert (FW):	0,1 bar/min

Beispiel 2

Zur Herstellung von inhomogenitätsarmen PETP für die Verarbeitung zu magnetischen Aufzeichnungsmaterialien werden 1000 kg DMT und 650 l EG sowie 0,01 Masseanteile in %, bezogen auf DMT, Manganacetat in üblicher Weise umgeestert. Bei Erreichen einer Innentemperatur im Reaktionsgefäß von 200°C wird ein folgendermaßen hergestellter Antimonkomplexkatalysator zugesetzt: 300 g Weinsäure, 205 ml Triethylamin und 360 g Wasser werden unter Rühren auf 70–80°C erhitzt. Nach Lösen der Weinsäure erfolgt die Zugabe von 150 g Antimontrioxid, das sich im Verlauf von 15 min umsetzt. Die klare Reaktionslösung wird mit etwa 1 l EG zur Komplexkatalysatorlösung verdünnt und ist gut lagerfähig. Bei Erreichen einer Innentemperatur von 215°C im Polyesterumesterungsgefäß nach Zusatz der Komplexkatalysatorlösung wird der zur Umesterung verwendete Mangankatalysator mit 0,4 Masseanteilen in %, bezogen auf DMT, Triphenylphosphat blockiert. Zur Erzielung der für dünne Folien erforderlichen Gleiteigenschaften werden anschließend 0,2 Masseanteile in %, bezogen auf DMT, feinvermahlene Kaolin als glykolische Suspension zugegeben. Die Polykondensation erfolgt in bekannter Weise. Der erhaltene Polyester zeichnet sich infolge fehlender Reduktion des Antimon durch eine besonders helle Farbe, einen niedrigen DEG-Gehalt und eine geringe Inhomogenitätsbelastung aus. Die analytische Untersuchung ergibt folgende Werte:

COOH-Gehalt:	29 µÄqu/g
DEG-Gehalt:	0,70 Masseanteile in %, bezogen auf PETP
DTA:	238°C/251°C/23 mm
FW:	0,15 bar/min

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel zum Stand der Technik)

2050 kg DMT und 1330 l EG werden in Gegenwart von 0,027 Masseanteilen in % Manganacetat, bezogen auf DMT, in üblicher Weise umgeestert. Bei Erreichen einer Innentemperatur im Reaktionsgefäß von 215°C wird der Umesterungskatalysator durch Zugabe von 0,15 Masseanteilen in %, bezogen auf DMT, Triphenylphosphat blockiert. Die Polykondensation wird durch Zugabe von 0,045 Masseanteilen in %, bezogen auf DMT, Antimontrioxid in glykolischer Suspension katalysiert und in üblicher Weise unter vermindertem Druck und einer Reaktionstemperatur von 288–290°C durchgeführt. Der erhaltene Polyester ist leicht grau verfärbt und hat folgende Kenndaten:

COOH-Gehalt:	28 µÄqu/g
Trübung:	0,12 %
DEG-Gehalt:	1,2 Masseanteile in %, bezogen auf PETP
Asche-Gehalt:	0,07 Masseanteile in %, bezogen auf PETP
DTA:	232°C/253°C/46 mm
FW:	0,3 bar/min