



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

- (54) Fremgangsmåde til fremstilling af
vanskeligt antændelige, lineære
polyestere.

$$-O-P(=O)(R^1)-R-C(=O)-$$

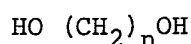
der udgør 3-20 molprocent af polyesterens syrekomponent, idet R i formlen betyder en mættet, åbenkædet eller cyclisk alkylengruppe, en arylengruppe eller en aralkylengruppe, og R¹ i formlen betyder en

UK 143856 B

alkylgruppe med 1 til 6 carbonatomer, en arylgruppe eller en aralkylgruppe, og at de phosphorholdige kædeled er statistisk fordelt i molekyllæderne.

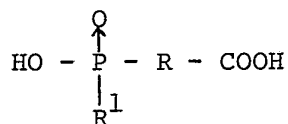
Fortrinsvis er $R = -CH_2-CH_2-$ eller $-C_6H_4-$ og
 $R^1 = -CH_3$ eller $-C_6H_5$.

Dicarboxylsyrekomponenterne er frem for alt i det væsentlige enheder af terephthalsyre og diolkomponenterne i det væsentlige enheder af dioler med den almene formel



hvor n er 2-10, eller af 1,4-cyclohexandimethanol. Særlig foretrukne er polyesterne, der afledes af polyethylenterephthalat.

Polyesterne fremstilles ved fremgangsmåden ifølge den ovennævnte patentansøgning ved omsætning af dicarboxylsyrer, der kan danne højmolekylære, lineære polyestere, eller af disses estere med lavere, aliphatiske alkoholer, fortrinsvis af terephthalsyre eller dimethylterephthalat, med dioler, fortrinsvis ethylenglycol, og phosphorforbindelser med formelen



eller disses estere med lavere, aliphatiske alkoholer eller også disses cycliske anhydrider i en mængde, der udgør 3-20 molprocent af den samlede mængde syrekomponenter, idet R i formlen betyder en mættet, åbenkædet eller cyclisk alkylengruppe, en arylengruppe eller en aralkylengruppe, og R^1 i formlen betyder en alkylgruppe med indtil 6 carbonatomer, en arylgruppe eller en aralkylgruppe, og at de phosphorholdige kædeled er statistisk fordelt i molekyllæderne.

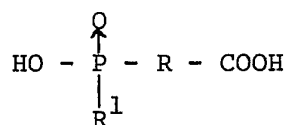
Trådene, fibre, folierne og formlegemerne af disse polyesterer med phosphorholdige kædeled udviser udmærkede brandmodstandsdygtige og selvslukkende egenskaber. Desuden er de også godt indfarvelige og med hensyn til deres øvrige egenskaber sammenlignelige med produkterne af de tilgrundliggende, umodificerede polyestere. Produkterne anvendes overalt, hvor der ønskes brandsikre materialer, altså f.eks. i

presenningstoffer, tapper, gardiner, elektriske apparater osv.

Ved fremstillingen af polyesterner ved fremgangsmåden ifølge den ovennævnte patentansøgning anvendes de phosphorholdige modificeringsforbindelser (phosphincarboxylsyrer) som frie syrer eller som disses estere eller også som cycliske anhydrider. Da især de cycliske anhydrider (2,5-dioxo-1,2-oxaphospholaner) er let tilgængelige, kommer det frem for alt på tale at anvende disse forbindelser. Anvendelsen af disse oxaphospholaner kan imidlertid ikke gennemføres helt uden problemer og vanskeligheder. Således har disse oxaphospholaner lige som mange andre cycliske anhydrider en tilbøjelighed til en vis sønderdeling og misfarvning, når de opvarmes over deres smeltepunkt, frem for alt når opvarmningen er af længere varighed. Oxaphospholanerne holder derfor ikke stand særlig længe uden sønderdeling ved de temperaturer, der anvendes ved polyesterfremstillingen. Misfarvninger af de fremstillede polyestere er imidlertid uønskede.

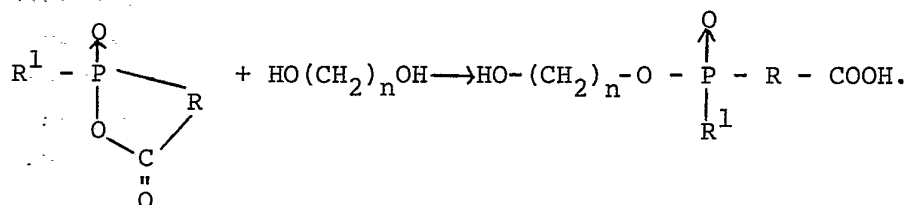
Endvidere er de cycliske anhydrider af phosphincarboxylsyrerne i almindelighed temmelig hygroskopiske, faste stoffer. Overføringen i en fint pulveriseret form, der er ønskelig ved videreforarbejdningen, kan imidlertid - i det mindste i større målestok - ikke gennemføres uden yderligere foranstaltninger (omhyggelig udelukkelse af fugtighed).

Det har derfor været opfindelsens opgave at tilvejebringe en fremgangsmåde, der gør det muligt at anvende oxaphospholaner ved polyesterfremstillingsmetoden uden de nævnte vanskeligheder. Denne opgave løses ifølge opfindelsen ved, at oxaphospholanerne først opløses ved forhøjet temperatur i en diol, der er egnet til polyesterfremstilling, hvorefter denne opløsning sættes til en polyesterfremstillings-udgangsblandingen. Opfindelsen angår således en fremgangsmåde til fremstilling af vanskeligt antændelige, lineære polyestere ved omsætning af dicarboxylsyrer, der kan danne højmolekylære, lineære polyestere, eller af disses estere med lavere, aliphatiske alkoholer, fortrinsvis af terephthalsyre eller dimethylterephthalat, med dioler, fortrinsvis med ethylenglycol, og cycliske anhydrider af phosphorforbindelser med formlen

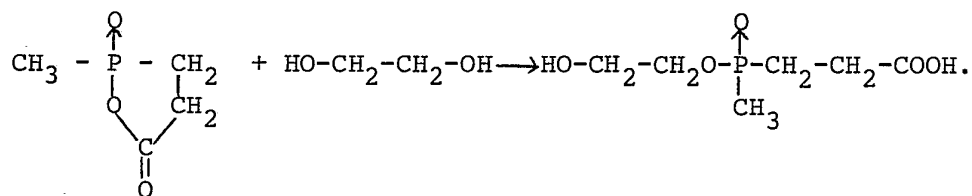


i en mængde, der udgør 3-20 molprocent af den samlede mængde syrekomponenter, idet R i formlen betyder en mættet, åbenkædet eller cyclisk alkylengruppe med højst 15 carbonatomer, en arylengruppe eller en aralkylengruppe, og R^1 i formlen betyder en alkylgruppe med indtil 6 carbonatomer, en arylgruppe eller en aralkylgruppe, i hvilke polyestere de phosphorholdige kædeled er statistisk fordelt i molekyllkæderne, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at de cycliske anhydrider af phosphorforbindelserne med den ovenfor nævnte formel anvendes efter, at de er opløst ved forhøjet temperatur i en diol, der er egnet til polyesterfremstilling, fortrinsvis den som hovedkomponent anvendte diol.

Ved opløsning af de cycliske anhydrider i den anvendte diol åbnes ringen under addition af 1 mol diol og i det væsentlige ifølge følgende reaktionsligning:



Ved opløsning af det cycliske anhydrid af 2-carboxyethylmethylphosphinsyre, altså 2-methyl-2,5-dioxo-1,2-oxaphospholan, i ethylen-glycol finder der f.eks. følgende omsætning sted:



Dette er en foretrukken udførelsesform for den forbedrede fremgangsmåde ifølge opfindelsen.

Temperaturen, ved hvilken opløsningen foretages, afhænger naturligvis i høj grad af oxaphospholanets og diolens art. I almindelighed ligger temperaturen imidlertid i området 50-150°C. Ved opløsning af 2-methyl-2,5-dioxo-1,2-oxaphospholan i ethylenglycol ligger den gunstige opløsningstemperatur ved 105-130°C. Mængdeforholdet mellem diol og oxaphospholan kan varieres inden for særdeles vide grænser. Nedefter er mængden af diolen kun begrænset af, at der skal være tilstrækkelig meget diol til stede til omsætningen, altså mindst 1 mol diol pr. mol anhydrid, og at der desuden skal sikres en tilstrækkelig viskositet af opløsningen. Opefter er diolmængden egentlig kun begrænset af de økonomiske hensyn, da overskydende glycol jo eventuelt skal afdestilleres igen senere.

Phosphincarboxylsyrehalvesterne, der dannes ved opløsning af de cycliske anhydrider i diolerne, er - som det er tilfældet med 2-carboxyethyl-methylphosphinsyre-ethylenglycolesteren - ved stuetemperatur for de flestes vedkommende viskøst-flydende stoffer, der også ved de højere temperaturer, der anvendes ved polyesterfremstillingen, ikke mere eller kun i tilladeligt omfang sønderdeles under dannelse af uønskede misfarvninger. Halvesterne indbygges i polyesterkædemolekylet på samme måde som de andre anvendte, phosphorholdige modificeringsmidler.

Tilsætningen af oxaphospholanopløsningen i den anvendte diol til polyesterfremstillings-udgangsblandingen foretages ligeledes på samme måde som beskrevet for carboxyphosphinsyrerne og disses derivater. Opløsningen tilsættes altså, når de sædvanlige udgangsstoffer, der er egnet til fremstilling af højmolekylære, især fiber- og filmdannende, lineære polyestere, er omsat på i og for sig kendt måde, før eller under polykondensationen eller kort tid før dennes slutning. Mængden af carboxyphosphinsyrekomponenten skal udgøre 3-20 molprocent af den samlede mængde syrekomponent.

Som dicarboxylsyreudgangsstoffer og som diolkomponenter anvendes der de samme som ved fremgangsmåden ifølge den ovennævnte patentansøgning. På tale som dicarboxylsyreudgangsstoffer kommer altså - enten i fri form eller forestret med lavere, aliphatiske alkoholer (med fortrinsvis 1-4 carbonatomer, især methanol) - foruden den foretrukne terephthalsyre også andre dicarboxylsyrer, fortrinsvis som cocomponenter. Der skal her nævnes f.eks. isophthalsyre, 5-sulfoisophthalsyre, 5-sulfopropoxyisophthalsyre, naphthalen-2,6-dicarboxylsyre, diphenyl-p,p'-dicarboxylsyre, p-phenylendieddikesyre, diphenyl-oxid-p,p'-dicarboxylsyre, diphenoxyalkandicarboxylsyrer, trans-hexahydroterephthalsyre, adipinsyre, sebacinsyre, 1,2-cyclobutandicarboxylsyre osv.

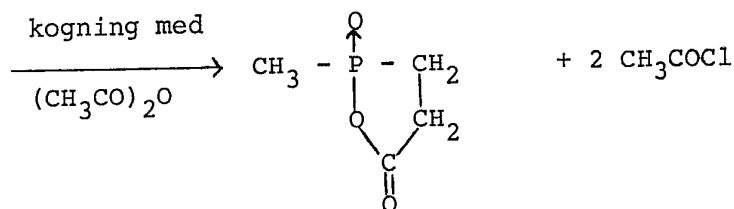
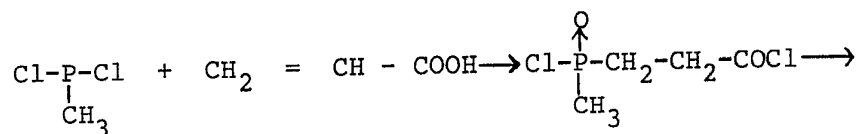
På tale som diolkomponenter kommer foruden ethylenglycol f.eks. 1,3-propandiol, 1,4-butandiol og de højere homologe af 1,4-butandiol samt endvidere 2,2-dimethyl-1,3-propandiol, 1,4-cyclohexandimethanol osv. og også som cocomponenter. Ved anvendelse som cocomponent kan den anvendte diol naturligvis også anvendes eller medanvendes til fremstilling af opløsninger af oxaphospholanerne.

Når der foruden terephthalsyre og/eller dennes derivater også anvendes andre af de nævnte dicarboxylsyrer, anvendes der fortrinsvis ikke væsentlig mere end 10 molprocent af den samlede mængde syrekomponent. Der gås frem på lignende måde ved sammensætningen af diolkomponenten. Hvis der her f.eks. foruden ethylenglycol også anvendes andre dioler som cocomponenter, andrager mængden af disse ligeledes ikke væsentlig mere end 10 molprocent af den samlede mængde diolkomponent. Hvis der fremstilles copolyestere, anvendes der til opløsning af oxaphospholanerne hensigtsmæssigt hoved-diolkomponenten i copolyesteren og ellers diolkomponenten i (homo)-polyesteren.

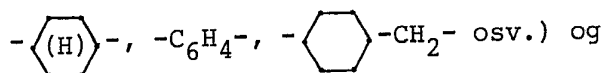
Hvis der gås ud fra de frie dicarboxylsyrer og dioler, gennemføres der, som det er sædvanligt ved disse reaktionspartnere, først en direkte forstring og derefter en polykondensation. Hvis der i stedet for de frie dicarboxylsyrer gås ud fra dicarboxylsyreesterne, især dimethylesterne, gennemføres der, som det er sædvanligt, først en omestring og derefter ligeledes en polykondensation og i begge tilfælde under anvendelse af de hertil sædvanlige katalysatorer.

Naturligvis kan der under polyesterfremstillingen foruden de gængse katalysatorer også tilsættes sædvanlige tilsætningsstoffer (tværbindingmidler, matterings- og stabiliseringsmidler, nukleringsmidler, farve- og fyldstoffer osv.).

Med hensyn til fremstillingen af de cycliske anhydrider af carboxyphosphinsyrerne kan der henvises til den i den ovennævnte patentansøgning omtalte litteratur. Her skal der kun som eksempel vises fremstillingen af 2-methyl-2,5-dioxo-1,2-oxaphospholan ifølge det af V.K. Chajrullin et al. f.eks. i Z obsc. Chim 37 (1967), nr. 3, side 710-714 beskrevne reaktionsskema:



Grupperne R og R¹ i de cycliske anhydrider af phosphincarboxylsyernerne, der anvendes ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende ansøgning, er i øvrigt nøjagtigt de samme som angivet i den ovennævnte ansøgning. R betyder altså en mættet, åbenkædet eller cyclisk alkylengruppe med 1-15 carbonatomer, fortrinsvis 2-10 carbonatomer, eller en arylen- eller aralkylengruppe (altså f.eks. -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -(CH₂)₃-, -CH(CH₃)-CH₂-, -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-, -(CH₂)₄-,



R¹ betyder en alkylgruppe med indtil 6 carbonatomer, en aryl- eller aralkylgruppe (altså f.eks. CH₃, C₂H₅, n- og iso-C₄H₉, C₅H₁₁, C₆H₁₃, C₆H₅, C₆H₅-CH₂ osv.

Der foretrækkes de forbindelser, hvori

R = -CH₂-CH₂- eller C₆H₄ og

R¹ = -CH₃ eller -C₆H₅.

Særlig foretrukne er de forbindelser, hvori

R = -CH₂-CH₂- og

R¹ = -CH₃.

Polyesterslutproduktet, der er fremstillet ved den her omhandlede, forbedrede fremgangsmåde, er i princippet det samme som det i den ovennævnte patentansøgning beskrevne. De phosphororganiske strukturenheder er altså fordelt i makromolekylet og kan som følge af denne statistiske fordeling undertiden også foreligge som endestillede

grupper. Polyesterne forarbejdes på gængs måde til tråde, fibre, folier samt formlegemer. Særlig fordelagtige er formede genstande af sådanne polyestere, der som dicarboxylsyrekomponent hovedsagelig indeholder terephthalsyre og som diolkomponent hovedsagelig ethylenglycol.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen forklares nærmere ved de følgende eksempler.

Eksempel 1

Fremstilling af en opløsning af 2-methyl-2,5-dioxo-1,2-oxaphospholan i ethylenglycol.

I en rørebeholder, der er forsynet med kappekøling og er sluttet til en rendestillation af oxaphospholanet, der er fremstillet ifølge V.K. Chajrullin et al., Z. obsc. Chim 37 (1967) nr. 3, side 710-714, anbringes der 10 kg ethylenglycol. Fra destillationsforlaget og via en justeret mellembeholder føres 10 portioner på hver 870 ml (1 kg) af det til 120°C afkølede oxaphospholan til kappebeholderen. Under tilsætningen holdes der en temperatur på 120°C i rørebeholderen. Efter tilsætning af den tiende og sidste portion føres blandingen direkte til videreforarbejdning (polykondensation) eller afkøles til stuetemperatur og oplagres indtil videreanvendelsen.

Polyesterfremstilling.

1000 g dimethylterephthalat omestres med 720 ml ethylenglycol i nærværelse af 230 mg $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ som katalysator under nitrogen ved temperaturer på 170-220°C. Efter methanolfraspaltningens tilendebringelse tilsættes der 200 g af den ovenfor beskrevne oxaphospholanopløsning ved 220°C. Efter tilsætning af 350 mg antimontrioxid opvarmes reaktionsbeholderen videre, mens der samtidig evakueres langsomt, således at der nås et tryk på 1 mm Hg ved en indre temperatur på 250°C. Polykondensationen gennemføres ved 0,2 mm Hg og en temperatur på 275°C, indtil der foreligger en viskositetsbrøk på 1,85 (1% opløsning i dichloreddikesyre ved 25°C). Polyesterens smeltepunkt er 240-244°C, og den har et phosphorindhold på 1,98%.

På sædvanlig måde smeltespindes polykondensatet til tråde, der strækkes. Trådene slukkes straks af sig selv ved fjernelse fra en bunsenbrænderflamme og er godt indfarvelige med dispersionsfarvestoffer.

Eksempel 2

Der gås frem som beskrevet i eksempel 1 og anvendes ialt 450 g 2,4-dimethyl-2,5-dioxo-1,2-oxaphospholan (fremstillet ifølge V.K. Chajrullin et al. Z. obsch. Chim. 38 (1968) nr. 2, side 288-292) og 450 g ethylenglycol ved 60°C i en 2-liters rørebeholder.

Polyesterfremstilling.

1000 g dimethylterephthalat omestres med 930 ml 1,3-propandiol i nærværelse af 444 mg titan-tetraisopropylat som katalysator under nitrogen ved temperaturer på 170-210°C, indtil methanolfraspaltningen er tilendebragt. Derefter tilsættes der 125 g af den ovenfor beskrevne opløsning samt 200 mg Sb_2O_3 og 100 mg GeO_2 . Polykondensationen gennemføres ved 0,1 mm Hg og 270°C.

Viskositetsbrøk (1% opløsning i dichloredikesyre ved 25°C) 1,82.

Smeltepunkt: 223-226°C.

Phosphorindhold: 1,1%.

Eksempel 3

Polyesterfremstillingen gennemføres som beskrevet i eksempel 1 med den forskel, at der anvendes 120 ml af den i eksempel 2 beskrevne oxaphospholanopløsning.

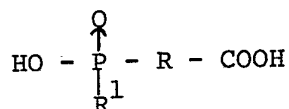
Viskositetsbrøk (1% opløsning i dichloredikesyre ved 25°C): 1,87.

Smeltepunkt: 246-249°C.

Phosphorindhold: 1,1%.

P a t e n t k r a v .

Fremgangsmåde til fremstilling af vanskeligt antændelige, lineære polyestere ved omsætning af dicarboxylsyrer, der kan danne højmolekylære, lineære polyestere, eller af disses estere med lavere, aliphatiske alkoholer med dioler og cycliske anhydrider af phosphorforbindelser med formlen



i en mængde, der udgør 3-20 molprocent af den samlede mængde syrekomponenter, idet R i formelen betyder en mættet, åbenkædet eller cyclisk alkylengruppe med højst 15 carbonatomer, en arylengruppe eller en aralkylengruppe, og R¹ i formelen betyder en alkylgruppe med indtil 6 carbonatomer, en arylgruppe eller aralkylgruppe, i hvilke polyestere de phosphorholdige kædeled er statistisk fordelt i molekylkæderne, k e n d e t e g n e t ved, at de cycliske anhydrider af phosphorforbindelserne med den ovenfor nævnte formel anvendes efter, at de i forvejen er opløst ved forhøjet temperatur i en diol, der er egnet til polyesterfremstilling, fortrinsvis den som hovedkomponent anvendte diol.

Fremdragne publikationer:

Dansk patent nr. 136158
Norsk patent nr. 105998.