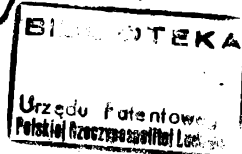


Warszawa, dnia 4 maja 1951 r.



C089 17/06



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 34133

Kl. 39

65, 17/06

The Calico Printers' Association Limited

(Manchester, Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania wysokospolimeryzowanych estrów glikolu wielometylenowego i kwasu tereftalowego

Zgłoszono 24 stycznia 1947 r.

Udzielono 27 maja 1950 r.

Pierwszeństwo: 20 lipca 1945 r. (Wielka Brytania)

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania wysokospolimeryzowanych estrów glikolu wielometylenowego i kwasu tereftalowego.

Znany jest z patentu polskiego nr 33637 sposób wytwarzania wysokospolimeryzowanych produktów, polegający na reakcji glikolu szeregu $HO(CH_2)_nOH$ z kwasem tereftalowym, lub z jego niższymi estrami alifatycznymi.

Obecnie stwierdzono, że zamiast kwasu tereftalowego lub jego niższych estrów alifatycznych stosować można inne pochodne funkcjonalne kwasu tereftalowego.

Sposób wytwarzania według wynalazku wysokospolimeryzowanych estrów o łańcuchach prostych polega na ogrzewaniu glikolu szeregu $HO(CH_2)_nOH$, gdzie n oznacza liczbę od 2 do 10, z funkcjonalną pochodną kwasu tereftalowego, z wyjątkiem jego niższych estrów alifatycznych, dopóki nie wytworzy się ester glikolowy kwasu tereftalowego, po czym tak otrzymany ester kwasu tereftalowego ogrzewa się w temperaturze

wyższej od jego temperatury topnienia dopóty, dopóki nie osiągnie się stadium, w którym nitki wyciągnięte lub wyprzędzone z tego produktu nie wykażą zdolności rozciągania się na zimno.

Do tego celu według wynalazku można stosować glikol etylenowy, trójmetylenowy, czterometylenowy, pięciometylenowy, sześciometylenowy, siedmiometylenowy, ośmiometylenowy, dziewięciometylenowy i dziesięciometylenowy.

Jako funkcjonalne pochodne kwasu tereftalowego stosuje się np. kwaśne estry, inne estry niż niższe estry alifatyczne, włączając w to estry cykloalifatyczne i estry aryłowe, haloidki kwasowe, sole amonowe lub sole kwasu tereftalowego i amin, najkorzystniej aminy trzeciorzędowej. Zwykle stosuje się estry otrzymywane przez estryfikację alkoholi lub fenoli o niższej temperaturze wrzenia, niż temperatura wrzenia glikolu.

W przypadku stosowania estrów kwasu tereftalowego używa się nadmiaru glikolu w sto-

sunku do estru kwasu tereftalowego. W celu wytworzenia estru glikolowego kwasu tereftalowego mieszaninę ogrzewa się do temperatury wyższej od jej temperatury topnienia i to do temperatury, która jest zawarta między temperaturą wrzenia alkoholu lub fenolu wydzielającego się w wyniku wymiany, a temperaturą wrzenia glikolu. Ogrzewanie prowadzi się w takich warunkach, aby alkohol lub fenol, podlegający wymianie mógł być usunięty ze strefy reakcyjnej za pomocą zwykłego urządzenia destylacyjnego. Gdy alkohol lub fenol, podlegający wymianie, przestanie się wydzielać w postaci par, tworzenie się estru glikolowego można uważać za skończone. Korzystnie jest w celu ułatwienia tworzenia się estru glikolowego stosować odpowiednie katalizatory. Można np. stosować lit, sól, potas, wapń, beryl, magnez, cynk, kadm, glin, chrom, molibden, mangan, żelazo, kobalt, nikiel, miedź, srebro, rtęć, cynę, ołów, bizmut, antymon, platynę i pallad. Odpowiednie ilości wynoszą od 0,025% do 0,1% w stosunku do wagi użytego estru kwasu tereftalowego. Katalizatory można dodawać w postaci proszku, opilek, wiórków, wstęg, drutu lub w innej odpowiedniej postaci. Potasowce i wapniowce lub magnez stosuje się zwykle w postaci alkoholanów, otrzymanych przez rozpuszczenie ich w glikolu lub alkoholu jednowodorotlenowym, np. metylowym lub etylowym. Potasowce można również stosować w postaci ich węglanów lub innych soli o odczynie zasadowym, np. w postaci boranów. Magnez stosuje się w postaci flenków.

Przy użyciu haloidku kwasu tereftalowego początkową reakcję z glikolem prowadzi się zwykle w obecności środka rozcieńczającego, np. obojętnej cieczy organicznej, i w obecności zasady, np. trzeciorzędowej zasady organicznej.

Przy użyciu soli amonowych kwasu tereftalowego lub soli kwasu tereftalowego i amin, wydziela się amoniak lub amina, które usuwa się z mieszaniny reakcyjnej.

Przemianę produktów pierwszego stadium reakcji, to jest estru glikolowego kwasu tereftalowego w produkt o wysokim ciężarze cząsteczkowym, z którego wytwarza się nitki, uskutecznia się przez ogrzewanie w temperaturze powyżej temperatury wrzenia glikolu i prowadzi się w takich warunkach, aby glikol można było usunąć ze strefy reakcyjnej. Korzystne jest w tym stadium ogrzewania lub w jego części obniżenie ciśnienia, w celu ułatwienia szybszego usunięcia glikolu. Zwłaszcza nadaje się ciśnienie 20—0,5 mm słupa rtęci, lecz można stosować ciśnienie jeszcze niższe. Włókna można wytwarzać przez przetłaczanie stopu lub przez wyciąganie go bez-

pośrednio po ukończonym ogrzewaniu lub ponownym stopieniu. Stosuje się w tym celu odpowiednie aparaty. Włókna można rozciągać na zimno więcej niż kilkakrotnie w stosunku do ich początkowej długości. Rozciąganie na zimno przeprowadza się, gdy włókna zastygną i zestalą się po ich wytworzeniu lub też bezpośrednio po ich wytworzeniu, jako część procesu ciągłego. Do rozciągania na zimno stosuje się odpowiednie urządzenia, np. włókna można przewijać z jednego krążka na drugi, nadając temu ostatniemu większą szybkość obrotu np. 4 lub 5-ciokrotnie większą.

Użyty w opisie termin „rozciąganie na zimno” obejmuje również ogrzewanie włókien w celu ułatwienia rozciągania, np. przez przepuszczanie ich przez ciepłą lub gorącą wodę lub parę przed i (lub) podczas rozciągania na zimno.

Wynalazek bliżej objaśniają, lecz nie ograniczają jego zakresu następujące przykłady, w których ilości użytych do reakcji składników podane są w częściach wagowych.

Przykład I. 6 części tereftalanu dwufenyloвого, 2,4 części glikolu etylenowego i 0,005 części węglanu potasowego miesza się razem i ogrzewa w strumieniu azotu nie zawierającego tlenu, w temperaturze 197°C w ciągu godziny, w kotle, zaopatrzonym w odpowiedni wylot, przez który odpędza się fenol, wydzielający się przy reakcji wymiany estrów. W tych warunkach większa część fenolu zostaje usunięta, resztę zaś usuwa się przez podwyższenie temperatury do 280°C i dalsze ogrzewanie w tej temperaturze w ciągu 30 minut. Ciśnienie zmniejsza się do 1 mm słupa rtęci i ogrzewa dalej w temperaturze 280°C w ciągu 5 godzin. Włókna wytworzone z tak otrzymanego stopu można rozciągać na zimno. Produkt stanowi tereftalan etylenowy.

Przykład II. 1,4 części tereftalanu jednoetyloвого i 2,7 części glikolu etylenowego miesza się i ogrzewa w temperaturze 200°C w kotle, zaopatrzonym w wylot parowy i wlot do gazu, przez który wprowadza się i przepuszcza przez mieszaninę strumień azotu nie zawierającego tlenu. Po upływie godziny do mieszaniny dodaje się 0,006 części litu i 0,001 części magnezu i ogrzewa się dalej w ciągu 2 godzin w temperaturze 200°C, po czym temperaturę podnosi się do 285°C i utrzymuje w ciągu godziny pod ciśnieniem atmosferycznym. Następnie ciśnienie zmniejsza się w przybliżeniu do 0,5 mm słupa rtęci i ogrzewa dalej w ciągu następnych 3 godzin. Nitki, wytworzone z tak otrzymanego stopu można rozciągać na zimno. Produkt stanowi wysokospolimeryzowany tereftalan etylenowy.

Podobne wyniki otrzymuje się, stosując za-

miał tereftalanu jednoetylowego tereftalan jednoetylowy.

Przykład III. 9,15 części chlorku tereftalowego dodaje się powoli do mieszaniny 3,45 części glikolu etylenowego, 8 części pirydyny i 75 części chloroformu, przygotowanej w kotle, zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną. Mieszaninę gotuje się ostrożnie w ciągu godziny, ochładza i wlewa do eteru. Olej po oddzieleniu wstrząsa się z nadmiarem kwasu chlorowodorowego, przy czym wydziela się nisko spolimeryzowany tereftalan etylenowy w postaci białej substancji stałej. Substancję tę przemycza się dokładnie wodą, suszy i ogrzewa w strumieniu azotu, nie zawierającego tlenu, w obecności jednej części magnezu. Początkowo utrzymuje się temperaturę 197°C w ciągu 15 minut, a następnie 280°C w ciągu 6 godzin, zmniejszając stopniowo ciśnienie do 1 mm słupa rtęci. Nitki wytworzone z tak otrzymanego stopu można wyciągać na zimno. Produkt stanowi wysokospolimeryzowany tereftalan etylenowy.

Przykład IV. 100 części tereftalanu amonowego i 120 części glikolu etylenowego miesza się z sobą i ogrzewa w obecności azotu, w kotle, zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną, w temperaturze 200 — 220°C. Przy ogrzewaniu wydziela się amoniak, a po upływie 27 godzin otrzymuje się przezroczysty stop, co wskazuje, że tworzenie się estru glikolowego jest zakończone. Następnie temperaturę podnosi się do 282°C i przez stop przepuszcza się strumień azotu nie zawierającego tlenu. Gdy większa część nadmiaru glikolu zostanie usunięta, zmniejsza się ciśnienie najpierw do 10 mm słupa rtęci a po 45 minutach do 0,5 mm słupa rtęci i utrzymuje na tym poziomie w ciągu 4 godzin. Nitki wytworzone z tak otrzymanego stopu można rozciągać na zimno. Produkt stanowi wysokospolimeryzowany tereftalan etylenowy.

Przykład V. 8 części soli otrzymanej z trójetiloaminy i kwasu tereftalowego i 12 części glikolu etylenowego miesza się ze sobą i ogrzewa w atmosferze azotu w kotle zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną w temperaturze 200 — 220°C. Wydziela się trójetiloamina, a po upływie 16 godzin ogrzewania otrzymuje się przezroczysty stop. Kocioł zaopatruje się następnie w wylot parowy, podnosi się temperaturę do 282°C i przez

stop przepuszcza się strumień azotu nie zawierającego tlenu. Gdy większa część nadmiaru glikolu zostanie usunięta, zmniejsza się ciśnienie do 0,5 mm słupa rtęci i utrzymuje na tym poziomie w ciągu 4 godzin. Nitki wytworzone z tak otrzymanego stopu można rozciągać na zimno. Produkt stanowi wysokospolimeryzowany tereftalan etylenowy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wysokospolimeryzowanych estrów glikolu wielometylenowego i kwasu tereftalowego, znamienny tym, że glikol szeregu $HO(OH_2)_nOH$, w którym n oznacza liczbę od 2 — 10, ogrzewa się z funkcjonalną pochodną kwasu tereftalowego, inną niż niższy ester alifatyczny, tak, aby utworzył się ester glikolowy kwasu tereftalowego, a otrzymany ester glikolowy ogrzewa w temperaturze powyżej jego temperatury topnienia do chwili, aż nitki wyciągnięte lub wytłoczone z tego stopu będą posiadały zdolność rozciągania się na zimno.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że funkcjonalną pochodną kwasu tereftalowego stanowi kwaśny ester lub ester inny, niż niższy ester alifatyczny.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że funkcjonalną pochodną kwasu tereftalowego stanowi jego haloidek kwasowy.
4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że funkcjonalną pochodną kwasu tereftalowego stanowi jego sól amonowa lub jego sól z aminami, najkorzystniej z aminą trzeciorzędową.
5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że otrzymany ester glikolowy kwasu tereftalowego ogrzewa się powyżej temperatury wrzenia glikolu w takich warunkach, aby glikol można było usuwać ze strefy reakcyjnej.
6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że ogrzewanie prowadzi się w atmosferze bez-tlenowej, najkorzystniej w strumieniu gazu nie zawierającego tlenu, np. azotu, przepuszczanego przez masę reakcyjną lub nad masą reakcyjną.

The Calico Printers'
Association Limited
Zastępca: inż. W. Zakrzewski
rzecznik patentowy