

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

49707

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 13.III.1964 (P 104 004)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 25.VI.1965

Kl.

39-~~18~~

MKP

C 08 g

UKD

BIBLIOTEK

Współtwórcy wynalazku: Kenji Nukushina, Rei Yokouchi, Yoshio Takehisa, Yoshimitsu Ichikawa

Właściciel patentu: Toyo Rayon Kabushiki Kaisha, Tokio (Japonia)

Sposób wytwarzania liniowego poliestru o wysokim ciężarze cząsteczkowym

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania liniowych poliestrów kwasu tereftalowego i glikolu etylenowego, a w szczególności poliestrów o wysokim stopniu polimeryzacji, zwłaszcza zaś politereftalanu etylenu, w którego cząsteczce co najmniej 80% składnika kwasowego jest w postaci grup tereftaloilowych i co najmniej 80% składnika glikolowego jest w postaci grup dwuhydroksyetylenowych.

Znany sposób wytwarzania politereftalanu etylenu na skalę przemysłową prowadzi się w dwóch fazach. W pierwszej fazie przeprowadza się estryfikację, ogrzewając kwas tereftalowy i glikol etylenowy do temperatury 200–260°C pod ciśnieniem atmosferycznym lub pod ciśnieniem zwiększonym, usuwając powstającą wodę, względnie przez wymianę estrową między tereftalanem dwumetylowym i glikolem etylenowym w temperaturze 150–260°C, usuwając powstający metanol, przez co otrzymuje się tereftalan bis-(2-hydroksyetylu) lub jego niższe polimery. Otrzymany produkt estryfikacji poddaje się następnie w drugiej fazie reakcji polikondensacji przez ogrzewanie go do temperatury 260–290°C pod zmniejszonym ciśnieniem, usuwając powstający glikol etylenowy. Wiadomo też, że przez częściowe zastąpienie kwasu tereftalowego innymi składnikami kwasowymi, nadającymi się do kondensacji mieszanej i/lub częściowe zastąpienie glikolu etylenowego innymi kopolimeryzującymi składnikami glikolowymi, można w opisany

2

sposób wytwarzać modyfikowane politereftalany etylenu.

Zazwyczaj w celu przyspieszenia reakcji w pierwszej i drugiej fazie tego procesu stosuje się katalizatory. Dla każdej z tych faz proponowano różne katalizatory, a mianowicie dla pierwszej fazy to jest do reakcji estryfikacji, proponowano sole amonowe słabych kwasów, np. węglan amonowy lub octan amonowy. Katalizatory te przyspieszają jednak tylko reakcję estryfikacji i nie mają żadnego wpływu na drugą fazę procesu, to jest na reakcję polikondensacji. Z drugiej zaś strony związki antymonu, stosowane jako katalizatory w drugiej fazie tego procesu, nie dają dobrych wyników w reakcji polikondensacji dla wytworzenia poliestrów tereftalowych etylenu o wysokim stopniu spolimeryzowania, na które jest ostatnio coraz większe zapotrzebowanie przemysłowe. Stąd też znany proces wytwarzania związków wysoko spolimeryzowanych przebiega zbyt wolno i daje produkty za kosztowne.

Jako katalizatory dla reakcji wymiany estrowej i polikondensacji proponowano liczne związki tytanu, np. tytania organiczne, jak tytania czterobutyłu lub czterofluorki tytanu. Związki te przyspieszają wprowadzenie polimeryzację lepiej niż związki antymonu, ale i przy ich użyciu wytwarzanie polimeru wysoko spolimeryzowanego trwa wiele godzin. Jest zaś rzeczą oczywistą, że skrócenie czasu trwania procesu otrzymywania wysoce

spolimerizowanych poliestrów kwasu tereftalowego i glikolu etylenowego poprawiłoby znacznie opłacalność procesu. Również wynalezienie lepszego katalizatora, który nie tylko przyspieszałby reakcję estryfikacji, ale także i reakcję polikondensacji, byłoby pożądane z wielu względów, np. dlatego, że pozwoliłoby na uproszczenie czynności oraz aparatury, koniecznych dotychczas przy wytwarzaniu wysoce spolimerizowanych poliestrów kwasu tereftalowego i glikolu etylenowego.

Głównym celem wynalazku jest przeto ulepszenie sposobu wytwarzania liniowych poliestrów kwasu tereftalowego i glikolu etylenowego, a zwłaszcza poliestrów o wysokim stopniu polimeryzacji, osiąganych w stosunkowo krótkim czasie trwania reakcji polikondensacji. Inne cele i zalety wynalazku wynikają z opisu.

Sposób według wynalazku polega na tym, że wytwarzanie liniowych poliestrów kwasu tereftalowego lub tereftalanu niższego dwualkilu i glikolu etylenowego, względnie z innych składników kwasowych i/lub innych składników glikolowych, podlegających mieszanej kondensacji, które to poliestry mają w cząsteczce co najmniej 80% składnika kwasowego w postaci grup tereftaloilowych i co najmniej 80% składnika glikolowego w postaci grup dwuhydroksyetylenowych, przynajmniej w fazie polikondensacji prowadzi się w obecności katalizatora w postaci tróchlorku tytanu, ortotytanianu amonowego lub metatytanianu amonowego.

Zgodnie z wynalazkiem katalizator stosuje się w ilości zależnej od ilości użytego składnika kwasowego i przeważnie stosuje się go co najmniej 0,001%, a korzystnie co najmniej 0,005% w stosunku molowym do ilości składnika kwasowego. Wprawdzie górna granica ilości katalizatora nie ma decydującego znaczenia, jednak z punktu widzenia opłacalności procesu zaleca się jako górną granicę 0,3% w stosunku molowym do składnika kwasowego. Ponieważ katalizator według wynalazku działa doskonale nie tylko podczas reakcji polikondensacji, ale także podczas reakcji wymiany estrowej, przeto wskazana jest jego obecność podczas obu tych reakcji.

Jako tereftalany niższych dwualkili korzystnie jest zgodnie z wynalazkiem stosować takie, które mają grupy alkilowe o 1—4 atomach węgla. Jako składniki kwasowe mogą być stosowane np. dwukarboksylowe kwasy alifatyczne, jak kwas węglowy, kwas szczawiowy, kwas adypinowy, kwas azelainowy i kwas sebacynowy, dwukarboksylowe kwasy aromatyczne, jak kwas izoftalowy, kwas ftalowy, kwas naftalenodwukarboksylowy-2,6 i kwas dwufenowy, dwukarboksylowe kwasy alicykliczne, jak kwas cyklobutanodwukarboksylowy-1,2 i kwas sześciowodorotereftalowy oraz inne kwasy dwukarboksylowe, zawierające jeszcze inne atomy oprócz węgla, wodoru i tlenu, na przykład związki zawierające siarkę lub azot, o wzorach 1 i 2, lub sól sodową kwasu sulfoizoftalowego-5, kwas 5-metylsulfoizoftalowy, kwas trójmelitowy, kwas piromelitowy i jego estry z niższymi alkilami oraz estry glikolowe, dwuetylenoglikol, propylenoglikol, polietylenoglikol, butandiol, tioglikol, p-ksylenoglikol, cykloheksanodwumetanol-1,4, 2,2-bis-(p-

-2-hydroksyfenilo)-propan, 2,2-bis-(p-hydroksyetyloksyfenilo)-propan itp. Może być użyty poza tym kwas p-hydroksyetyloksybenzoesowy, kwas p-hydroksymetylobenzoesowy i kwas glikolowy.

Sposób według wynalazku może być też prowadzony w obecności dodatków takich jak tlenek tytanu, sadza węglowa, bezwodnik krzemowy, ftalocyjanina, wodorotlenek czterometyloamonowy, wodorotlenek potasowy, węglan sodowy, fosforan trójfenu, fosforan trójmetylu, fosforan trójetylu, fosforyn trójfenu, kwas fosforowy i kwas fosforawy. Ewentualnie można też równocześnie ze stosowaniem katalizatora według wynalazku dodawać w razie potrzeby znane katalizatory, jak związki Li, Na, K, Ca, Mg, Zn, Ba, Sr, La, Al, Pb, Sn, Ti, Sb, Co, Ge, Mn, Nb, Ce, Fe, Nd, Er oraz inne.

Przykład I. 100 części tereftalanu dwumetylu i 70 części glikolu etylenowego oraz 0,03 części tróchlorku tytanu i 0,03 części octanu wapnia poddawano reakcji w kolbie destylacyjnej z mieszałem, utrzymując przez 3,5 godziny w temperaturze 150—230°C i oddestylizując stale wytwarzający się metanol. Następnie przeprowadzano reakcję polikondensacji w temperaturze 275°C, pod ciśnieniem poniżej 1 mm Hg, przez czas podany w tabeli 1. W tejże tabeli podano osiągnięte przy tym wyniki. Lepkość istotną polimeru mierzono w rozpuszczalniku, będącym mieszaniną 1:1 fenolu i czterochloroetanu w temperaturze 25°C.

Tabela 1

Czas polimeryzacji w godzinach	Lepkość istotna	Temperatura mięknienia w °C
2,0	0,76	260,9
3,0	0,97	261,2

Powyższy proces wymiany estrowej i reakcję polimeryzacji powtórzono, stosując zamiast tróchlorku tytanu 0,03 części tytanianu czterobutylu. Wyniki podano w tabeli 2.

Tabela 2

Czas polimeryzacji w godzinach	Lepkość istotna	Temperatura mięknienia w °C
2,0	0,55	261,1
3,0	0,73	260,3

Proces ten powtórzono, stosując zamiast tróchlorku tytanu czterofluorek tytanu. Wyniki podano w tabeli 3.

Tabela 3

Czas polimeryzacji w godzinach	Lepkość istotna	Temperatura mięknienia w °C
2,0	0,61	260,4
3,0	0,77	260,1

Przykład II. 100 części tereftalanu dwumetylu, 71 części glikolu etylenowego, 12 części oddzielnie przygotowanego adypinianu bis-2-hydro-

ksyetylu i 0,04 części chlorku kobaltu poddawano reakcji wymiany estrowej przez 4 godziny, podwyższając stopniowo temperaturę od 150 do 230°C i usuwając w sposób ciągły powstający metanol. Następnie dodano 0,4 części tlenku tytanu, 0,1 części fosforanu trójfenyli i 0,02 części tróchlorku tytanu i podwyższano stopniowo temperaturę do 275°C, zmniejszając równocześnie ciśnienie do 0,5 mm Hg. W tych warunkach prowadzono reakcję przez 3 godziny. Otrzymano biały polimer o odcieniu niebieskawym. Jego lepkość istotna, mierzona jak w przykładzie 1, wynosiła 0,82, a temperatura mięknięcia 241,8°C.

Przykład III. Do autoklawu z nierdzewnej stali, wyposażonego w mieszkado i rurę do napełniania, załadowano 100 części kwasu tereftalowego, 50 części glikolu etylenowego i 0,05 części wodorotlenku czteretyloamonowego i prowadzono reakcję estryfikacji przez 2 godziny w temperaturze 240°C, odprowadzając często z autoklawu wodę tak, aby utrzymywać ciśnienie w autoklawie do 3 kG/cm². Następnie przeniesiono mieszaninę reakcyjną do reaktora z nierdzewnej stali, wyposażonego jak wspomniany autoklaw i dodano 0,03 części tróchlorku tytanu, po czym podwyższano stopniowo temperaturę i prowadzono reakcję przez 3 godziny w temperaturze 275°C, pod ciśnieniem poniżej 1 mm Hg. Otrzymany polimer miał lepkość istotną, mierzoną jak w przykładzie 1, równą 0,93 i temperaturę mięknięcia 257°C.

Przykład IV. 100 części tereftalanu dwumetylu, 70 części glikolu etylenowego i 0,05 części ortotytanianu amonowego mieszano wprowadzając gazowy azot w temperaturze 150–220°C przez 4 godziny i usuwając powstający metanol. Następnie podwyższono temperaturę do 275°C i prowadzono reakcję polikondensacji przez 4 godziny, pod ciśnieniem 1,5 mm Hg, mieszając gazowym azotem. Lepkość istotna otrzymanego polimeru, mierzona w temperaturze 25°C w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku 6:4, wynosiła 0,89.

Podobną próbę przeprowadzono, stosując zamiast ortotytanianu amonowego 0,05 części tytanianu czterobutylu i 0,03 części octanu wapnia. Lepkość istotna otrzymanego polimeru wynosiła 0,45. Stosując zaś zamiast ortotytanianu amonowego 0,09 części octanu wapnia i 0,05 części tlenku antymonu, w podobny sposób otrzymano polimer o lepkości istotnej 0,49.

Przykład V. W sposób opisany w przykładzie 1 prowadzono przez 4,5 godziny reakcję wymiany estrowej, stosując 100 części tereftalanu dwumetylu, 71 części glikolu etylenowego, 10 części oddzielnie otrzymanego izoftalanu bis-2-hydroksyetylu i 0,09 części octanu wapnia. Następnie do-

dano 0,03 części metatytanianu amonowego i 0,03 części kwasu fosforowego i prowadzono przez 5 godzin reakcję polimeryzacji, jak opisano w przykładzie 1. Lepkość istotna otrzymanego polimeru, mierzona jak w przykładzie 4, wynosiła 0,81 i temperatura mięknięcia 247°C.

Przykład VI. Autoklaw z nierdzewnej stali, wyposażony jako opisano wyżej, załadowano 100 częściami kwasu tereftalowego, 50 częściami glikolu etylenowego i 0,05 częściami ortotytanianu amonowego i prowadzono estryfikację przez 2,5 godziny w temperaturze 240°C, odprowadzając często powstającą wodę, aby utrzymać ciśnienie w autoklawie 3 kG/cm². Produkt przeniesiono do reaktora, opisanego w przykładzie 3, i podwyższając stopniowo temperaturę utrzymywano następnie przez trzy godziny w temperaturze 275°C, pod ciśnieniem poniżej 1 mm Hg. Otrzymano polimer którego lepkość istotna, mierzona jak w przykładzie 4, wynosiła 0,88 i temperatura mięknięcia 257°C.

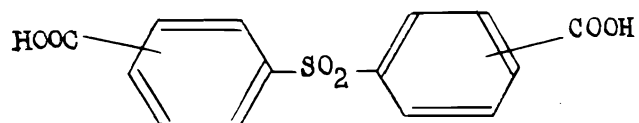
Postępując podobnie, lecz biorąc zamiast ortotytanianu amonowego 0,05 części tlenku antymonu, po trzygodzinnej estryfikacji oraz opisanej w tym przykładzie polimeryzacji, otrzymano polimer o lepkości istotnej 0,64 i temperaturze topnienia 251°C.

Postępując w podobny sposób, lecz biorąc zamiast ortotytanianu amonowego 0,05 części węgla amonowego i prowadząc estryfikację przez 2,8 godziny, otrzymano produkt, który poddany polikondensacji w opisanych w tym przykładzie warunkach, nie wykazywał wcale wzrostu stopnia polimeryzacji.

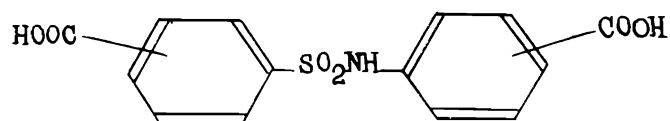
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania liniowego poliestru o wysokim ciężarze cząsteczkowym z dwuzasadowego kwasu lub z jego estru z niższym dwualkilem i glikolu, mającego w cząsteczce co najmniej 80% składnika kwasowego w postaci grup tereftaloilowych i co najmniej 80% składnika glikolowego w postaci grup dwuhydroksyetylenowych, **znamienny tym**, że przynajmniej w fazie polikondensacji stosuje się jako katalizator tróchlorok tytanu, ortotytanian amonowy lub metatytanian amonowy.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wspomniany katalizator stosuje się również w fazie estryfikacji lub wymiany estrowej.
3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że katalizator stosuje się w ilości 0,001–0,3%, a zwłaszcza 0,001–0,005% w stosunku molowym do wspomnianego składnika kwasowego.

49707.



WZÓR 1



WZÓR 2

BIBLIOTEKA
Urzędu Patentowego
[Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej]