

URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

52061

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 13.III.1964 (P 104 005)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.X.1966

Kl. 39 ~~18~~

MKP C 08 g 17/64

UKD BIBLIOTEKA
Urzedu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej LudowejWspółtwórcy wynalazku: Kenji Nukushina, Rei Yokouchi, Yoshio
Takehisa, Yoshimitsu Ichikawa, Kozo Touma

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

Sposób wytwarzania liniowego poliestru o dużym ciężarze
cząsteczkowym

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania liniowych poliestrów kwasu tereftalowego i etylenu, a w szczególności takich, w których cząsteczki co najmniej 80% składnika kwasowego jest w postaci grup tereftaloilowych i co najmniej 80% składnika glikolowego jest w postaci grup dwuhydroksyetylenowych.

Znany jest np. sposób wytwarzania tereftalanu polietyleny na skalę przemysłową, polegający na tym, że w pierwszej fazie prowadzi się reakcję wymiany estrowej w celu otrzymania produktu wstępnej kondensacji w postaci tereftalanu bis-2-hydroksyetylenowego lub jego niższych polimerów. Reakcję tę prowadzi się ogrzewając tereftalan niższego alkilu, np. tereftalan dwumetylowy z glikolem etylenowym do temperatury 150—260 °C. W drugiej fazie procesu przeprowadza się polikondensację wspomnianego produktu wstępnej kondensacji. Wiadomo również, że przez częściowe zastąpienie kwasu tereftalowego innymi kwasowymi składnikami, nadającymi się do kondensacji mieszanej i/lub częściowe zastąpienie glikolu etylenowego innymi kopolimeryzującymi składnikami glikolowymi, można otrzymywać modyfikowane tereftalany polietyleny.

Proces polikondensacji prowadzi się pod zmniejszonym ciśnieniem, w temperaturze wyższej od temperatury topnienia polimeru, który ma być otrzymany, np. w temperaturze 260—290 °C. Można też ochłodzić produkt wstępnej kondensacji, zemleć go na proszek lub płatki o odpowiednich wymiarach

2

i następnie poddawać polikondensacji w temperaturze niższej od temperatury topnienia polimeru, który ma być otrzymany, przy czym reakcja może być prowadzona pod obniżonym ciśnieniem lub w strumieniu obojętnego gazu.

W celu usprawnienia przebiegu opisanego procesu wymiany estrowej i obniżenia kosztu otrzymywanego estru, zazwyczaj stosuje się dodatek katalizatora, który zależnie od rodzaju wywiera wpływ na odcień barwy, przezroczystość otrzymywanego polimeru i zawartość obcych substancji. Również wpływ na przyspieszenie reakcji pierwszej i drugiej fazy zależy w dużym stopniu od rodzaju użytego katalizatora.

Jako katalizatory przy wytwarzaniu liniowych poliestrów etylenowotereftalowych, a zwłaszcza podczas reakcji estryfikacji lub wymiany estrowej, proponowano stosować niektóre związki cynku i związki manganu. Związki te stosowano w postaci soli ze słabymi kwasami, to jest kwasami, których stała dysocjacji elektrolitycznej jest mniejsza niż 10⁻¹ np. z kwasem octowym, kwasem borowym i kwasem benzoowym, lub też w postaci tlenków, np. tlenku cynku. Gdy związki te stosuje się jako katalizatory przy produkcji liniowych politereftalanów etylenu, wówczas faza wymiany estrowej przebiega dostatecznie szybko, natomiast jak wiadomo, katalizatory te nie umożliwiają otrzymywania poliestrów o wysokim stopniu polimeryzacji, to też trzeba je stosować równocześnie z innymi ka-

talizatorami, np. związkami antymonu, nadającymi się do fazy polikondensacji. Jednakże, aczkolwiek związki antymonu, np. tlenek antymonu, są ogólnie uważane za katalizatory odpowiednie do reakcji polikondensacji, to jednak powodują one, że polimer otrzymany w ich obecności nabiera niepożądanego szarawego odcienia i zawartość w nim substancji obcych rośnie nadmiernie. Poza tym tak ważna cecha, jaką jest przejrzystość otrzymanego polimeru, jest w tych przypadkach niezadowalająca.

Obecnie stwierdzono, że bardzo dobrymi katalizatorami dla wspomnianej reakcji polikondensacji są chlorek cynku i chlorek manganowy, a zwłaszcza pierwszy z wymienionych chlorków. Oba te związki są doskonałymi przyspieszaczami reakcji wymiany estrowej. Stwierdzono również, że przy stosowaniu tych katalizatorów w pierwszej fazie procesu i bez dodawania następnie innego katalizatora do fazy polikondensacji, otrzymuje się poliestry o wysokim stopniu spójnym, o doskonałym odcieniu barwy i przejrzystości oraz zawierające małą domieszkę substancji obcych.

Zasadniczym przedmiotem wynalazku jest więc ulepszony sposób wytwarzania liniowych politereftalanów etylenu, a zwłaszcza poliestrów o doskonałym odcieniu barwy i przejrzystości. Dalsze cechy i zalety sposobu według wynalazku wynikają z poniższego opisu.

Sposób według wynalazku polega na tym, że przy wytwarzaniu liniowych poliestrów z tereftalanu niższego dwualkilu oraz glikolu etylenowego, względnie z innych składników kwasowych, nadających się do mieszanej kondensacji, w których to poliestrach co najmniej 80% składnika kwasowego w cząsteczce jest w postaci grup tereftaloilowych i co najmniej 80% składnika glikolowego jest w postaci grup dwuhydroksyetylenowych, stosuje się jako katalizator chlorek cynku lub chlorek manganowy.

Zgodnie z wynalazkiem chlorek cynku lub chlorek manganowy można dodawać podczas procesu wymiany estrowej lub podczas reakcji polikondensacji, ale najlepiej jest dodatek ten stosować przed rozpoczęciem się reakcji polikondensacji. Ilość dodawanego katalizatora wynosi co najmniej 0,001%, a korzystnie 0,005 — 0,3% w stosunku molowym do ilości użytego kwasowego składnika poliestru.

Katalityczne działanie chlorku cynku i chlorku manganowego uwidacznia się w pełni nawet gdy związki te są użyte pojedynczo, ale można je też stosować w mieszaninie. Poza tym mogą one być także stosowane wraz z innymi, znanymi katalizatorami. Ogólnie biorąc, przez stosowanie katalizatorów według wynalazku wraz ze znanymi katalizatorami, przyspieszające działanie w pierwszej fazie procesu, to jest w reakcji wymiany estrowej i w drugiej fazie, to jest podczas polikondensacji, potęguje się jeszcze bardziej i otrzymuje się poliestry o doskonałym odcieniu barwy, przejrzystości i zawierające małą ilość substancji obcych.

Zgodnie z wynalazkiem, łącznie z katalizatorem w postaci chlorku cynku i chlorku manganowego najkorzystniej jest ze znanych katalizatorów stosować związki tytanu, a szczególnie organiczne związki tytanu o wzorze ogólnym $Ti(OR)_4$, w którym R oznacza alkil, aryl, aralkil, acyl, aloil lub

grupy hydroksyalkilowe o 1 — 20 atomach węgla, przy czym grupy R mogą być te same lub różne, np. tytania czterometylu, tytania czteroeptylu, tytania czteroizopropolu, tytania czterobutylu, tytania czterostearylu, tytania metylotrójfenylu, tytania dwupropylodwubenzylu, tytania dwubutylodwu-(2-hydroksyetylu), octan dwuizopropoksytytanu, benzoesan dwubutoksytytanu i ich produkty kondensacji. Szczególnie nadają się tytania czterometylu, tytania czteroizopropylu i tytania czterobutylu. Znacznie silniejsze działanie katalityczne osiąga się stosując te organiczne związki tytanu wraz z chlorkiem cynku lub chlorkiem manganowym, niż gdy stosuje się je same, toteż poliestry o pożądanym stopniu polimeryzacji otrzymuje się w znacznie krótszym czasie.

Organiczne związki tytanowe o podanym wyżej wzorze, stosowane razem z chlorkiem cynku lub chlorkiem manganowym, mogą być wprowadzone równocześnie do masy reakcyjnej podczas procesu wymiany estrowej, chociaż można też przeprowadzać wymianę estrową jedynie w obecności chlorku cynku lub chlorku manganowego i organiczny związek tytanu dodawać dopiero podczas reakcji polikondensacji. Organiczne związki tytanu o podanym wyżej wzorze ogólnym stosuje się zgodnie z wynalazkiem w ilości nie przekraczającej 150%, a korzystnie w ilości 3 — 50% w stosunku molowym do ilości użytego chlorku cynku lub chlorku manganowego.

Jako tereftalan niższego dwualkilu zgodnie z wynalazkiem najlepiej jest stosować taki związek, którego grupy alkilowe zawierają 1—4 atomy węgla. Dobór składników, które nadają się do kondensacji mieszanej z tereftalanem i glikolem etylenowym, nie jest przedmiotem wynalazku. Jako takie składniki można stosować np. alifatyczne kwasy dwukarboksylowe, jak kwas węglowy, kwas szczawowy, kwas adypinowy, kwas azelainowy i kwas sebacynowy, aromatyczne kwasy dwukarboksylowe, jak kwas izoftalowy, kwas ftalowy, kwas naftalenodwukarboksylowy — 2,6 i kwas dwufenowy, alicykliczne kwasy dwukarboksylowe, jak kwas cyklobutanodwukarboksylowy — 1,2 i kwas sześciowodoroteraftalowy oraz inne kwasy dwukarboksylowe, zawierające oprócz węgla, wodoru i tlenu jeszcze inne atomy, np. związki zawierające siarkę lub azot, o wzorach 1 i 2, sól sodowa kwasu sulfoizoftalowego — 5, kwas 5-metylosulfoizoftalowy, kwas trójmetylitowy, kwas piromelitowy i jego estry z niższymi alkilami oraz estry glikolowe, dwuetylenoglikol, propylenoglikol, polietylenoglikol, butandiol trójglikol, p-ksylenoglikol, cykloheksanodwumetanol-1,4, 2,2 - bis (p-2-hydroksyfenilo) propan, 2,2 - bis (p-hydroksyetyloksyfenilo) propan itp. Jako trzeci komponent w procesie według wynalazku może być oczywiście użyty poza tym kwas p — hydroksyetylobenzoowy, kwas p — hydroksymetylobenzoowy i kwas glikolowy.

Proces sposobem według wynalazku może być też prowadzony w obecności dodatków takich, jak tlenek tytanu, sadza węglowa, bezwodnik krzemowy, ftalocyjanina, wodorotlenek czteroetyloamoniowy, wodorotlenek potasowy, węglan sodowy, fosforan trójfenylu, fosforan trójmetylu, fosforan trójetylu,

lewisyna trójfenylu, kwas fosforowy i kwas fosforawy. Przy stosowaniu związków fosforu najlepiej jest dodawać je w ilości 5 — 200, a zwłaszcza 20 — 150% w stosunku molowym do ilości użytego chloru cynku lub chloru manganowego.

Sposób według wynalazku wyjaśniony jest w poniższych przykładach, w których, o ile inaczej nie zaznaczono, części oznaczają części wagowe, lepkość istotna mierzona była w roztworze w mieszaninie fenolu i czterochlorku w stosunku 1:1 w temperaturze 25°C, a zawartość substancji obcej określano przez liczenie cząstek powyżej 20 mikronów w 10 g polimeru, stosując dwukularowy mikroskop. Dla oznaczenia stopnia zmętnienia odlewano warstwę o grubości 25 mikronów i mierzono zmętnienie stosując aparat pomiarowy, wyprodukowany przez firmę Nihon Seimitsu Kogaku Company. Odcień barwy polimeru określano stosując następujące stopnie:

bezbarny	— stopień I
bardzo jasnożółty	— stopień II
jasnożółty	— stopień III
żółty	— stopień IV
ciemnożółty	— stopień V.

Przykład I. 100 części tereftalanu dwumetylu, 64 części glikolu etylenowego i 0,05 części jednego z niżej podanych katalizatorów ogrzewa się przez 2 godziny w temperaturze 195°C. W tablicy 1 podano użyte katalizatory oraz ujęty w procentach stopień, w jakim w tym czasie przebiegała reakcja wymiany estrowej.

Tablica 1

Katalizator	Stopień zaawansowania reakcji w %/o
chlorek cynkowy	87
octan cynkowy	81
siarczan cynkowy	0
węglan cynkowy	82
tlenek cynkowy	85
tereftalan cynkowy	22
chlorek manganowy	85
węglan manganowy	33
siarczan manganowy	4,6
octan manganowy	80
mrówczan manganowy	82
tereftalan manganowy	0
fosforan manganowy	0

Przykład II. 100 części tereftalanu dwumetylu i 71 części glikolu etylenowego umieszcza się w kolbie destylacyjnej o pojemności 400 cm³, wyposażonej w mieszadło. Następnie dodaje się 0,02 części chloru cynkowego i prowadzi reakcję wymiany estrowej przez 5 godzin, podnosząc stopniowo temperaturę do 150—230°C i stale oddestylowując powstający metanol. Dodaje następnie 0,01 części fosforanu trójmetylu i prowadzi reakcję polimeryzacji, podnosząc stopniowo temperaturę do 275°C i obniżając ciśnienie tak, że w końcu wynosiło poniżej 1 mm Hg i w tych warunkach utrzymuje proces przez 3 godziny. Otrzymany polimer ma czystą, jasnożółtą barwę, lepkość istotną 0,71 i temperaturę topnienia 258,3°C.

Postępując dokładnie, jak opisano w przykładzie II, lecz stosując zamiast chloru cynkowego 0,02 części octanu cynkowego, otrzymuje się polimer o lepkości istotnej 0,315. Świadczy to, że octan cynkowy jest praktycznie pozbawiony właściwości przyspieszania reakcji polimeryzacji.

Również postępując w ten sam sposób jak w przykładzie II, lecz biorąc zamiast chloru cynkowego 0,02 części tlenku cynkowego, otrzymuje się polimer o lepkości istotnej 0,336, co dowodzi, że i tlenek cynkowy nie przyspiesza omawianej reakcji polimeryzacji. Biorąc zaś zamiast chloru cynkowego 0,02 części trójtlenku antymonu, stwierdzono w tych samych warunkach, że reakcja wymiany estrowej prawie wcale nie zachodziła i ze względu na duże ilości nieprzereagowanego tereftalanu dwumetylu, oddestylowywane podczas polimeryzacji, zanotowano poważne trudności, a zwłaszcza zatykanie przewodu dla destylatu, toteż nie można było kontynuować procesu polimeryzacji.

Przykład III. 100 części tereftalanu dwumetylu i 71 części glikolu etylenowego umieszcza się w szklanej kolbie destylacyjnej, wyposażonej w mieszadło i po dodaniu 0,08 części octanu wapniowego prowadzi reakcję wymiany estrowej przez 4,5 godziny w temperaturze 150 — 230°C, oddestylowując powstający metanol. Następnie dodaje 0,02 części chloru cynkowego i 0,02 części kwasu fosforowego i prowadzi polimeryzację przez 3 godziny w temperaturze 275°C, pod ciśnieniem poniżej 1 mm Hg. Otrzymuje się przezroczysty polimer o barwie jasnożółtej, lepkości istotnej 0,67 i temperaturze mięknięcia 259,8°C.

Polimer otrzymany w ten sam sposób, lecz przy użyciu 0,02 części octanu antymonu zamiast chloru cynkowego, ma barwę jasnożółtą z lekko szarym odcieniem i lepkość istotną 0,54. Świadczy to o tym, że octan antymonu wpływa gorzej na odcień barwy polimeru niż chlorek cynku i ma gorsze od niego właściwości przyspieszające polimeryzację.

Przykład IV. 100 części tereftalanu dwumetylu i 71 części glikolu etylenowego umieszcza się w kolbie destylacyjnej o pojemności 400 cm³, wyposażonej w mieszadło i po dodaniu 0,015 części octanu kobaltu i 0,01 części chloru cynku prowadzi reakcję wymiany estrowej w temperaturze 150—230°C, oddestylowując powstający metanol. Następnie dodaje 0,01 części fosforanu, trójfenylu i prowadzi polimeryzację przez 4 godziny w temperaturze 275°C, pod ciśnieniem niższym niż 1 mm Hg. Otrzymuje się przezroczysty polimer o barwie jasnoniebieskiej, lepkości istotnej 0,64 i temperaturze mięknięcia 258,7°C.

Przykład V. 100 części tereftalanu dwumetylu i 71 części glikolu etylenowego umieszcza się w szklanej kolbie destylacyjnej o pojemności 400 cm³, wyposażonej w mieszadło i po dodaniu 0,1 części chloru manganowego prowadzi reakcję wymiany estrowej w temperaturze 150—230°C przez 3,5 godziny, oddestylowując powstający metanol. Następnie dodaje 0,02 części kwasu fosforowego i poddaje polimeryzację przez 6 godzin w temperaturze 275°C, pod ciśnieniem poniżej 1 mm Hg. Otrzymany polimer jest przezroczysty, o barwie jasnożółtawej, lepkości istotnej 0,61 i temperaturze mięknięcia 260,1°C.

Postępując w podobny sposób, lecz biorąc zamiast chlorku manganowego 0,1 części octanu manganowego, otrzymano polimer o lepkości istotnej 0,34, co dowodzi, że octan manganowy nie ma właściwości przyspieszania opisanej polimeryzacji.

Przykład VI. 1500 części tereftalanu dwumetylu, 1050 części glikolu etylenowego, chlorek cynku względnie chlorek manganowy i tytanian czterobutylu poddaje się reakcji wymiany estrowej w naczyniu z nierdzewnej stali, wyposażonym w mieszadło i kolumnę rektyfikacyjną. Reakcję prowadzi w temperaturze 150–230°C, oddestylowując stale powstający metanol. Następnie dodaje 0,15 części kwasu fosforowego i podwyższa temperaturę do 275°C, obniżając ciśnienie poniżej 1 mm Hg. W tablicy 2 podano ilości użytego chlorku cynku, chlorku manganowego i tytanianu czterobutylu, czas trwania reakcji wymiany estrowej i polikondensacji oraz właściwości otrzymanych polimerów.

reakcję przez 4,5 godziny, jak w przykładzie 6. Otrzymany polimer na barwę jasnożółtą o szarym odcieniu, lepkość istotną 0,67, temperaturę mięknięcia 260,3°C, wskaźnik substancji obcych 20 i mętność 17,0%.

W tablicy 3 uwidoczniło wyniki, otrzymane, gdy zamiast kombinacji chlorku cynku i chlorku manganowego oraz tytanianu czterobutylu, użyto te substancje pojedynczo oraz inne substancje.

Przykład VII. W kolbie destylacyjnej o pojemności 0,5 litra, wyposażonej w mieszadło, umieszcza się 100 części tereftalanu dwumetylu, 71 części glikolu etylenowego, 12 części oddzielnie przygotowanego adypinianu 2-hydroksyetylu, 0,03 części chlorku kobaltu i 0,02 części chlorku cynku. Reakcję prowadzi się przez 3,2 godziny, podnosząc stopniowo temperaturę w zakresie 150–230°C i odprawiając stale powstający metanol. Następnie dodaje 0,01 części fosforanu trójmetylu, ogrzewa do

Tablica 2

Chlorek manganowy części	Chlorek cynku części	Tytanian czterobutylu części	Czas wymiany estrowej w godzinach	Czas polikondensacji w godzinach	Lepkość istotna	Odcień barwy	Ilość substancji obcej	Mętność %
—	0,45	0,06	4,0	1,8	0,70	I	4	0,61
—	0,45	0,1	4,0	1,5	0,69	II	3	0,60
—	0,45	0,15	3,5	1,3	0,73	II	5	0,62
—	0,45	0,3	3,5	1,3	0,71	III	10	1,84
—	0,45	0,45	5,6	1,6	0,68	III	15	2,50
0,45	—	0,06	4,0	2,0	0,69	I	5	0,70
0,45	—	0,15	3,2	1,5	0,67	II	5	0,65
0,15	—	0,45	5,4	1,8	0,71	III	13	2,15

1500 części kwasu tereftalowego, 1050 części glikolu etylenowego i 1,45 części octanu wapnia poddaje się reakcji w sposób opisany w przykładzie. Następnie dodaje 0,15 części kwasu fosforowego i 0,60 części tlenku antymonu i prowadzi

275°C i utrzymuje w tej temperaturze przez 4 godziny, pod ciśnieniem poniżej 1 mm Hg. Otrzymuje się polimer o odcieniu barwy I, lepkości istotnej 0,66 i temperaturze mięknięcia 242°C.

Przykład VIII. Prowadzi się proces jak w przy-

Tablica 3

Katalizator	Części	Czas wymiany estrowej w godzinach	Czas polikondensacji w godzinach	Lepkość istotna	Odcień barwy	Ilość substancji obcej	Mętność %
Chlorek cynku	0,45	3,2	6,6	0,70	II	3	0,62
" "	0,60	3,5	5,2	0,72	I	5	0,61
" "	0,75	2,9	2,92	0,66	II	4	0,59
" "	1,05	2,5	2,62	0,71	III	4	0,64
Tytanian czterobutylu	0,06	nie reaguje	—	—	—	—	—
" "	0,1	" "	—	—	—	—	—
" "	0,15	10,5	9,3	0,57	IV	28	—
" "	0,3	8,0	6,8	0,65	IV	45	—
" "	0,45	7,5	5,5	0,69	V	43	—
" "	0,75	6,3	3,0	0,73	V	79	—
Octan cynku	0,45	3,5	8,0	0,56	III	—	—
" "	0,75	3,0	8,0	0,68	III	—	—
Chlorek manganowy	0,75	4,0	8,0	0,56	II	4	0,93
" "	1,50	3,0	7,0	0,58	II	4	0,89
" "	3,0	2,7	8,0	0,67	III	5	1,05
Octan manganowy	0,75	5,0	10,0	0,42	III	—	—
" "	1,50	3,5	10,0	0,45	III	—	—

kładzie VII, lecz zamiast chlorku cynku używa się 0,03 części chlorku manganowego. Czas trwania reakcji wymiany estrowej wynosi 4 godziny, a polimeryzacji 5 godzin. Otrzymuje się polimer o odcieniu barwy II, lepkości istotnej 0,65 i temperaturze mięknienia 241,8°C.

Przykład IX. W kolbie destylacyjnej o pojemności 0,5 litra umieszcza się 100 części tereftalanu dwumetylu, 71 części glikolu etylenowego, 10 części oddzielnie przygotowanego bis-2-hydroksyizoftalanu, 0,01 części tytanianu czterometylu i 0,02 części chlorku cynku. Reakcję prowadzi się przez 4 godziny, podnosząc stopniowo temperaturę w granicach 150—230°C i stale usuwając powstający metanol. Następnie dodaje 0,01 części fosforanu trójmetylu i podwyższa temperaturę do 275°C, utrzymując w niej przez 2,5 godziny, pod ciśnieniem poniżej 1 mm Hg. Otrzymuje się polimer o odcieniu barwy I, lepkości istotnej 0,67 i temperaturze mięknienia 247,1°C.

Przykład X. 100 części tereftalanu dwumetylu, 71 części glikolu etylenowego i 0,09 części octanu wapnia poddaje się reakcji przez 4 godziny, ogrzewając do temperatury 150—230°C w kolbie destylacyjnej o pojemności 0,5 litra, wyposażonej w mieszadło.

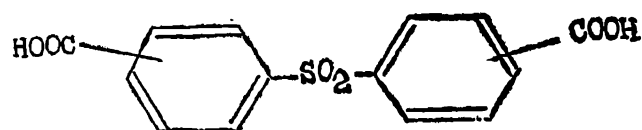
Podczas tej reakcji oddestylowuje się wytwarzający się alkohol metylowy. Do produktu reakcji dodaje następnie 0,02 części chlorku cynku i 0,01 części fosforynu trójmetylu i poddaje reakcji przez 3,5 godziny w temperaturze 275°C pod ciśnieniem poniżej 1 mm Hg. Otrzymany polimer ma odcień barwy II, lepkość istotną 0,63 i temperaturę mięknienia 261,0°C.

Przykład XI. W kolbie destylacyjnej o pojemności 0,5 litra, wyposażonej w mieszadło, umieszcza się 100 części tereftalanu dwumetylu, 31 części glikolu etylenowego i 0,04 części octanu kobaltu. Zawartość kolby utrzymuje w temperaturze 150—230°C, oddestylowując powstający podczas reakcji metanol. Do produktu reakcji dodaje 0,02 części chlorku manganowego i 0,01 części tytanianu czteroizopropylu, podnosi temperaturę do 275°C i w takich warunkach prowadzi się proces przez 3 godziny przy ciśnieniu

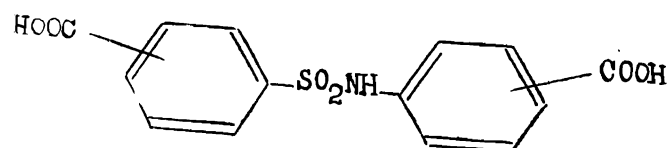
poniżej 1 mm Hg, oddestylowując powstający glikol etylenowy. Otrzymany polimer ma odcień nieco niebieskawy, lepkość istotną 0,61 i temperaturę mięknienia 260,8°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania liniowego poliestru o dużym ciężarze cząsteczkowym z glikolu i estru kwasu tereftalowego z niższym dwualkilem, który to poliestr ma w cząsteczce co najmniej 80% składnika kwasowego w postaci grup tereftaloilowych i co najmniej 80% grup składnika glikolowego w postaci grup dwuhydroksyetylenowych, **znamienny tym**, że co najmniej w fazie polikondensacji jako katalizator stosuje się chlorek cynku lub chlorek manganowy.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wspomniany katalizator stosuje się również w fazie wymiany estrowej i polikondensacji.
3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że wspomniany katalizator stosuje się w ilości 0,001 — 0,3%, a zwłaszcza 0,001 — 0,005% w stosunku molowym do ilości użytego składnika kwasowego poliestru.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że jako składnik kwasowy stosuje się tereftalan dwumetylu, a jako składnik glikolowy — glikol etylenowy.
5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że stosuje się pomocniczy katalizator w postaci związku tytanowego o wzorze ogólnym $Ti(OR)_4$, w którym R oznacza alkil, aryl, aralkil, aloil, acyl, grupy alkoksy lub grupy hydroksyalkilowe, które mogą być jednakowe lub różne i każda z nich może zawierać 1—20 atomów węgla, a zwłaszcza w postaci tytanianu czterometylu, tytanianu czteroizopropylu lub tytanianu cztero-butylu.
6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że związek tytanowy stosuje się w ilości nie większej niż 150%, a zwłaszcza w ilości 3—50% w stosunku molowym do ilości użytego chlorku cynku lub chlorku manganowego.



WZÓR 1



WZÓR 2