



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 37743

Kl. 39 ^{85, 17/003}

Imperial Chemical Industries Limited

Londyn, Wielka Brytania

Sposób wytwarzania wysoko spolimeryzowanych tereftalanów polimetylenowych

Udzielono patentu z mocą od dnia 23 lutego 1954 r.

Pierwszeństwo: 27 lutego 1953 r. dla zastrz. 1, 2, 4, 6—12;

10 lutego 1954 r. dla zastrz. 3, 5 (Wielka Brytania)

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania wysoko spolimeryzowanych tereftalanów polimetylenowych, zwłaszcza tereftalanu polietylenowego.

Wysoko spolimeryzowane tereftalany polimetylenowe są poliestrami liniowymi, posiadającymi dużą wartość jako materiał do wyrobu włókien i błon. Wytwarza się je za pomocą reakcji polikondensacji, przez podgrzewanie pochodnej kwasu tereftalowego, zdolnej do kondensacji, np. tereftalanu dwu/hydroksyalkylowego.

Pochodną kwasu tereftalowego można otrzymać za pomocą każdego ze znanych sposobów, np. działaniem glikolu na kwas tereftalowy lub za pomocą przemiany estrowej, stosując glikol i ester kwasu tereftalowego lub przez działanie tlenu alkylenowego na kwas tereftalowy.

Z wysoko spolimeryzowanych tereftalanów polimetylenowych, pochodzących z glikolu etylenowego i kwasu tereftalowego najbardziej znany jest w sprzedaży jako materiał do wytwarzania włókien i błon — tereftalan polietylenowy. W sposobie fabrycznym stosowanym najczęściej do wytwarzania tereftalanu polietylenowego pierwsze stadium stanowi przemiana estrowa, zachodząca między glikolem etylenowym i tereftalanem dwumetylowym w celu wytworzenia tereftalanu dwu/betahydroksyetylowego. Związek ten poddaje się następnie polikondensacji pod zmniejszonym ciśnieniem i w wysokiej temperaturze. Inny sposób wytwarzania tereftalanu polietylenowego polega na zastosowaniu jako materiału wyjściowego tlenu etylenu i kwasu tereftalowego. Podobnie tworzy się tereftalan dwu/-

beta-hydroksyetylowy, który poddaje się polikondensacji.

800181 82002
Aby przyspieszyć wytwarzanie tych liniowych poliestrów, trzeba zastosować katalizator. Znane są liczne katalizatory służące do tego celu, lecz stwierdzono, że te które powodują przyspieszenie wytwarzania poliestrów, również przyczyniają się do rozpadu polimeru. Inną niedogodność stanowi to, że wiele ze znanych katalizatorów powoduje wytwarzanie polimeru mającego kolor żółtawy lub ciemny. Do wytwarzania włókien pożądanym jest polimer koloru prawie białego a do wytwarzania błon — potrzebny jest polimer przezroczysty, jasny.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania wysoko spolimeryzowanych tereftalanów polimetylenowych, przez polikondensację zwłaszcza tereftalanu dwu/hydroksyalkylowego, znamiennego tym, że jako katalizator w reakcji polikondensacji stosuje się związek antymonu, rozpuszczający się w mieszaninie reakcyjnej.

Związki antymonowe, które można stosować w sposobie według wynalazku obejmują sole antymonu kwasów nieorganicznych lub organicznych, sole podwójne jak winian antymonylopotasowy i sole kwasów antymonowych np. piroantymonian potasu. Doskonale wyniki uzyskano z octanem antymonu, otrzymywanym działaniem trójtlenku antymonu na kwas octowy. W praktyce stwierdzono, że nie potrzeba wydzielać tej soli w postaci czystej, lecz można ją dodawać bezpośrednio do naczynia reakcyjnego, przed reakcją polikondensacji, w postaci mieszaniny z kwasem octowym, którą można rozpuścić w glikolu. W sposobie według wynalazku można również zastosować tlenek antymonu jako katalizator, lecz trzeba jednak uważać w czasie stosowania, gdyż katalizator ten nie rozpuszcza się z taką łatwością jak przytoczone powyżej i może się tworzyć osad.

Trzeba również wziąć pod uwagę to, aby związek antymonu stosowany jako katalizator nie posiadał właściwości nadżerania naczynia reakcyjnego. Dlatego też lepiej jest nie stosować soli mocnych kwasów, np. siarkowego, azotowego, chlorowodorowego, ponieważ każdy wolny kwas wydzielony jako produkt hydrolizy tych soli nadżera naczynia reakcyjne. Niedogodność ta mniej zasługuje na uwagę, jeżeli kwas wytwo-

rzony przy hydrolizie jest kwasem lotnym, takim jak chlorowódór. Ponadto, jeżeli stosować sole kwasów mocnych nielotnych, to obecność jonów kwasowych w mieszaninie reakcyjnej może oddziaływać na bieg reakcji polikondensacji. Z tego powodu lepiej jest stosować sole antymonu kwasów o stałej jonizacji nie większej od 10^{-1} , np. kwasu fluorowodorowego lub kwasu octowego.

W celu otrzymania polimeru prawie białego należy użyć najlepiej taką ilość katalizatora, aby ostateczny poliester zawierał mniej niż 0,05% wagowych antymonu w przeliczeniu na metal.

Jeżeli pierwsze stadium przy wytwarzaniu wysoko spolimeryzowanego tereftalanu polimetylenowego stanowi przemiana estrowa, np. przy otrzymywaniu tereftalanu polietylenowego z glikolu i tereftalanu dwumetylowego, to lepiej jest stosować związek antymonowy łącznie z katalizatorem przemiany estrowej. Wiele takich katalizatorów jest znanych, lecz stwierdzono, że octan wapnia użyty ze związkiem antymonu daje poliestry odpowiedniego koloru, podczas gdy octan cynku jest szczególnie przydatny przy wytwarzaniu jasnych przezroczystych polimerów. Aczkolwiek związki antymonu nie są jako takie katalizatorami przemiany estrowej, można je na ogół dodawać w razie potrzeby z katalizatorami przemiany estrowej. Przy stosowaniu soli antymonu należy zwrócić uwagę, aby rodnik kwasowy nie wytrącał katalizatora przemiany estrowej. Jeżeli materiałem wyjściowym przy wytwarzaniu tereftalanu polietylenowego jest tereftalan dwu/beta-hydroksyetylowy, to lepiej jest dodać związek antymonowy w czasie, gdy tereftalan dwu/beta-hydroksyetylowy jest w stanie stopionym. Często pożądanym jest aby dodawać katalizator antymonowy w roztworze, w glikolu.

Wynalazek jest przedstawiony za pomocą przykładów, lecz nie ogranicza się do nich. W przykładach części są częściami wagowymi.

Przykład I. 100 części tereftalanu dwu/beta-hydroksyetylowego stapia się w atmosferze azotu, w celu uniknięcia utleniania i wprowadza do 5-cio litrowego naczynia ze stali nierdzewnej, zaopatrzonego w mieszadło i posiadającego dwa otwory, jeden u wierzchołka, połączony z pompą próżniową, a drugi u dna zamknięty. Stopioną masę miesza się z szybkością 24 obrotów

na minutę i dodaje 0,0127 części trójsiarczku antymonu, po czym podwyższa się temperaturę możliwie jak najszybciej. Oddestylowuje glikol, który zbiera się po przejściu przez skraplacz. Po osiągnięciu temperatury 245°C włącza się pompę próżniową i zmniejsza ciśnienie stopniowo tak, aby uzyskać ciśnienie 1 mm Hg w temperaturze 270 — 275°C. Reakcję prowadzi się dalej w temperaturze 278°C i ciśnieniu poniżej, 1 mm Hg w ciągu 2 1/3 godzin, po czym przerywa się mieszanie, odłącza pompę próżniową a przestrzeń gazową ponad stopionym polimerem wypełnia azotem pod ciśnieniem. Po otwarciu dolnego otworu naczynia stopiony polimer zostaje wytłoczony ciśnieniem azotu, a następnie hartowany, utwardzony w wodzie, wysuszony i pocięty na wióry.

Otrzymany produkt jest jasnym, przezroczystym polimerem, o temperaturze mięknięcia 262°C i posiada lepkość 0,74, określoną w o-chlorofenolu. Nadaje się on do wytwarzania cienkich błon lub pod postacią włókien do wyrobu nici przemysłowych.

Przykład II. Postępuje się, jak, w przykładzie I używając zamiast trójsiarczku antymonu 0,0275 części octanu antymonu, otrzymanego przez ogrzewanie 0,0153 części Sb_2O_3 z 0,0160 częściami bezwodnika octowego, dodanie 0,5 części glikolu etylenowego i gotowanie aż do otrzymania przezroczystego roztworu. Czas trwania reakcji w temperaturze 280°C i pod ciśnieniem mniejszym od 1 mm Hg wynosi 3 1/3 godziny. Otrzymuje się jasny polimer o lepkości 0,77 nadający się do wytwarzania cienkich błon lub pod postacią włókien do wyrobu tkanin.

Przykład III. 100 części tereftalanu dwumetylowego i 70 części glikolu etylenowego topi się w atmosferze azotu w celu uniknięcia utlenienia. Przy temperaturze 150°C dodaje się 0,08 części octanu wapnia i 0,02 części trójsiarczku antymonu rozpuszczonego w 1 części glikolu etylenowego.

Przemiana estrowa następuje w temperaturze 160°C — 215°C pod ciśnieniem atmosferycznym. Oddestylowuje się metanol przy czym reakcja zostaje ukończona w ciągu około 3 3/4 godzin.

Otrzymany tereftalan dwu/beta-hydroksyety-

lowy wprowadza się do naczynia polimeryzacyjnego ze stali nierdzewnej, jak opisano w przykładzie I, dodaje 0,5 części dwutlenku tytanu rozproszonego w glikolu etylenowym i mieszaninę polimeryzuje postępując tak jak w przykładzie I.

W tym przypadku polimeryzację prowadzi się pod ciśnieniem 1 mm Hg i temperaturze 285°C w ciągu 2 godzin. Otrzymuje się polimer bez połysku o lepkości 0,66.

W stanie stopionym nadaje się on do przedzenia na włókna stosowane w niciach przemysłowych.

Przykład IV. Postępuje się tak jak w przykładzie III z tą różnicą, że zamiast trójsiarczku antymonu stosuje się 0,03 części winianu antymonylopotasowego, a reakcję prowadzi się na większą skalę używając naczynia 350-cip litrowego. Cykl przemiany estrowej trwa 7 godzin 40 minut. Polimeryzację prowadzi się w temperaturze 280°C, a cały cykl począwszy od pierwszego zastosowania próżni trwa 7 godzin, 15 minut. Otrzymuje się polimer bez połysku o lepkości wynoszącej 0,70.

Przykład V. Postępuje się jak w przykładzie III stosując 0,015 części octanu cynku i 0,0350 części piroantymonianu potasu zamiast octanu wapnia i trójsiarczku antymonu. W tym przypadku nie dodaje się dwutlenku tytanu. Przemiana estrowa zostaje ukończona w ciągu 3 3/4 godziny. Otrzymuje się przezroczysty, jasny polimer o lepkości wynoszącej 0,79, nadający się do wyrobu cienkich błon lub do przedzenia na cienkie włókna do celów przemysłowych.

Przykład VI. Postępuje się tak jak w przykładzie III stosując 0,015 części octanu cynku i 0,0350 części piroantymonianu potasu zamiast octanu wapnia i trójsiarczku antymonu. W tym przypadku nie dodaje się dwutlenku tytanu. Przemiana estrowa zostaje ukończona w ciągu 3 1/4 godziny. Czas polimeryzacji w temperaturze 275°C i ciśnieniu mniejszym od 1 mm Hg wynosi 3 3/4 godziny. Otrzymuje się jasny, przezroczysty polimer o lepkości wynoszącej 0,78, nadający się do wyrobu cienkich błon lub do przedzenia na cienkie włókna do celów przemysłowych.

Przykład VII. Postępuje się tak jak w przykładzie III stosując 0,015 części octanu cyn-

ku i 0,0245 części trójflluorku antymonu zamiast octanu wapnia i trójdchlorku antymonu. W przypadku tym nie dodaje się dwutlenku tytanu. Przemiana estrowa zostaje ukończona w ciągu 3 1/4 godziny. Czas polimeryzacji w temperaturze 275°C i przy ciśnieniu mniejszym od 1 mm Hg wynosi 1 5/6 godziny. Otrzymuje się przezroczysty, jasny polimer o lepkości 0,74, nadający się do wyrobu cienkich błon lub do przedzenia na cienkie włókna do celów przemysłowych.

Przykład VIII. Postępuje się tak jak w przykładzie III, stosując 0,015 części octanu cynku i 0,0343 części octanu antymonu otrzymanych w sposób opisany w przykładzie II, zamiast octanu wapnia i trójdchlorku antymonu. W przypadku tym nie dodaje się TiO_2 . Przemiana estrowa dokonuje się w ciągu 3 1/4 godziny. Czas polimeryzacji w temperaturze 275°C i przy ciśnieniu poniżej 1 mm Hg wynosi 2 godziny. Otrzymuje się jasny, przezroczysty polimer o lepkości 0,68, nadający się do wyrobu cienkich błon lub do przedzenia na cienkie włókna do celów przemysłowych.

Przykład IX. Postępuje się tak jak w przykładzie III, stosując 0,0215 części antymonianu cynkowego zamiast octanu wapnia i trójdchlorku antymonu. W przypadku tym nie dodaje się dwutlenku tytanu. Przemiana estrowa dokonuje się w ciągu 4 1/6 godziny. Czas polimeryzacji w temperaturze 278°C i przy ciśnieniu mniejszym od 1 mm Hg wynosi 3 5/12 godziny. Otrzymuje się jasny, przezroczysty polimer o lepkości 0,74, nadający się do wyrobu cienkich błon lub do przedzenia na cienkie włókna do celów przemysłowych.

Przykład X. Postępuje się tak jak w przykładzie III, stosując 0,015 części octanu cynku i 0,0354 części fluorku antymonosodowego. W przypadku tym nie dodaje się dwutlenku tytanu. Przemiana estrowa dokonuje się w ciągu 4 godzin. Czas polimeryzacji przy temperaturze 275°C i ciśnieniu mniejszym od 1 mm Hg wynosi 3 2/3 godziny. Otrzymuje się jasny, przezroczysty polimer o lepkości 0,73, nadający się do wyrobu cienkich błon lub do przedzenia na cienkie włókna do celów przemysłowych.

Przykład XI. Postępuje się tak jak w przykładzie III, stosując 0,10 części octanu wapnia

i 0,02 części metalicznego antymonu w postaci sproszkowanej.

Przemiana estrowa dokonuje się w ciągu 4 godzin i pod koniec tego czasu metaliczny antymon pozostaje zasadniczo nierozpuszczony.

Otrzymany tereftalan dwu/beta-hydroksyetylowy/wprowadza się do naczynia polimeryzacyjnego ze stali nierdzewnej i polimeryzuje w sposób opisany w przykładzie I. Po 3 3/4 godziny w temperaturze 275 — 280°C i pod ciśnieniem mniejszym od 1 mm Hg mieszaninę wytłacza się. Otrzymany produkt jest koloru przezroczystego jak woda, a jego lepkość wynosi tylko 0,43.

Przykład ten wskazuje na to, że stosując antymon metaliczny zamiast rozpuszczalnych związków antymonowych według wynalazku, nie można otrzymywać w odpowiednim czasie polimeru posiadającego lepkość wystarczająco dużą do tworzenia przydatnych włókien i błon, to jest wynoszącą powyżej 0,60.

Przykład XII. W przykładzie tym pokazano zastosowanie glejty ółowianej jako katalizatora zamiast katalizatorów stosowanych według wynalazku.

Postępuje się tak jak w przykładzie IV, stosując 0,017 części glejty ółowianej jako katalizatora. Pod koniec reakcji przemiany estrowej, przed wprowadzeniem monomeru do naczynia polimeryzacyjnego, dodaje się 0,5 części dwutlenku tytanu rozproszonego w glikolu etylenowym. Po skończonej polimeryzacji prowadzonej w ciągu 2 1/2 godziny w temperaturze 280°C i pod ciśnieniem poniżej 1 mm Hg mieszaninę wytłacza się. Produkt posiada lepkość 0,65 lecz jest koloru brudno kremowego.

Przykład XIII. Postępuje się tak jak w przykładzie I stosując 0,0187 części trójtlenku antymonu zamiast trójflluorku antymonu i 0,4 części dwutlenku tytanu, rozproszonego w glikolu etylenowym. Czas trwania reakcji w temperaturze 280°C pod ciśnieniem mniejszym niż 1 mm Hg wynosi 2 1/2 godziny. Otrzymuje się prawie biały polimer bez połysku o lepkości 0,68, nadający się do wyrobu włókien.

Przykład XIV. Postępuje się tak jak w przykładzie III stosując zamiast trójdchlorku an-

tymonu 0,02 części trójtlenku antymonu rozproszonego w glikolu etylenowym. Czas przemiany estrowej wynosi 3 1/2 godziny. Naczynie polimeryzacyjne ze stali nierdzewnej jest zaopatrzone w mieszadło wykonujące 40. obrotów na minutę. Czas trwania polimeryzacji pod próżnią (ciśnienie poniżej 1 mm Hg) wynosi 1 1/2 godziny. Otrzymuje się biały polimer bez połysku o lepkości 0,67.

Przykład XV. Postępuje się jak w przykładzie III, stosując zamiast octanu wapnia i trójtlenku antymonu 0,015 części octanu cynku i 0,02 części trójtlenku antymonu rozproszonego w glikolu. W przypadku tym nie dodaje się dwutlenku tytanu. Przemiana estrowa dokonuje się w ciągu 3 godzin. Czas trwania polimeryzacji w temperaturze 275°C i pod ciśnieniem poniżej 1 mm Hg wynosi 2 1/2 godziny. Otrzymuje się jasny polimer o lepkości odpowiedniej do wyrobu cienkiej błony i do przędzenia na włókna do celów przemysłowych.

Przykład XVI. Postępuje się jak w przykładzie III z tą różnicą, że zamiast octanu wapnia i trójtlenku antymonu dodaje się 0,01 części octanu manganowego rozpuszczonego w glikolu etylenowym i 0,01 części trójtlenku antymonu rozproszonego w glikolu etylenowym. Przemiana estrowa przebiega do końca w ciągu 7 1/3 godzin.

Nie dodaje się środka matującego, a czas polimeryzacji w temperaturze 280°C wynosi 7 1/2 godzin od pierwszego zastosowania próżni. Polimer jest jasnym, przezroczystym produktem o temperaturze mięknięcia 263,5°C i o lepkości 0,70.

Przykład XVII. Postępuje się jak w przykładzie XI stosując 0,02 części trójtlenku antymonu zamiast 0,02 części antymonu metalicznego. Pod koniec reakcji przemiany estrowej, która trwa 4 godziny cały trójtlenek antymonu przechodzi do roztworu.

Po polimeryzacji w temperaturze 275 — 280°C i pod ciśnieniem poniżej 1 mm Hg w ciągu 1 1/4 godziny, mieszaninę wytlacza się. Produkt posiada lepkość 0,66, lecz odcień lekko szary.

Lepkość n oznacza się w roztworze w o-chlorofenolu w temperaturze 25°C i służy ona jako miara stopnia polimeryzacji. Oblicza się ją według wzoru.

$$n = \frac{n_s}{c}$$

w którym n_s jest lepkością właściwą określoną stosunkiem:

czas przepływu roztworu
 czas przepływu o-chlorofenolu — 1 , a c jest stężeniem roztworu w gramach na 100 ml.

Lepiej jest aby w sposobie, w którym zachodzi przemiana estrowa, katalizator rozpuszczał się w glikolu. Sole antymonu oraz podwójne sole antymonu są szczególnie przydatne w takich sposobach gdy wytwarza się tereftalan polietylenowy, gdyż są one łatwo rozpuszczalne w glikolu etylenowym.

Jeżeli do wytwarzania wysoko spolimeryzowanego tereftalanu polimetylenowego stosuje się jako materiał wyjściowy tereftalan dwu/beta-hydroksyalkylowy, to katalizator musi być rozpuszczalny w stopionym estrze. Przykład I i II przedstawiają zastosowanie soli antymonowych w tym sposobie.

Stosując katalizatory według wynalazku, można wytwarzać wysoko spolimeryzowane tereftalany polimetylenowe o dużym ciężarze cząsteczkowym i o dobrym kolorze w krótkim czasie. Antymon może znajdować się w postaci soli lub soli podwójnych. Należy starannie dobrać rodnik kwasowy i drugi metal w soli podwójnej w celu uniknięcia przyłączenia rodnika kwasowego lub metalu, które jako takie zabarwią produkt. Na przykład wiadomo, że azotany mają zdolność odbarwiania produktów, do których są wcielone i że jony miedzi i żelaza również mają zdolność odbarwiania.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wysoko spolimeryzowanych tereftalanów polimetylenowych, przez polikondensację zwłaszcza tereftalanu dwu/hydroksyalkylowego, znamienny tym, że w reakcji polikondensacji jako katalizator stosuje się związek antymonu rozpuszczalny w mieszaninie reakcyjnej.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że katalizator stanowi sól antymonu lub podwójna sól antymonu kwasu organicznego lub nieorganicznego.
3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że solą antymonu jest sól kwasu o stałej jonizacji mniejszej od 10⁻¹.

4. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że podwójna sól zawiera metal alkaliczny.
5. Sposób według zastrz. 2, 3, znamienny tym, że katalizator stanowi octan antymonu, otrzymany działaniem trójtlenku antymonu na kwas octowy.
6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że katalizator stanowi sól kwasu antymonowego.
7. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że katalizator stanowi trójtlenek antymonu.
8. Sposób według zastrz. 1—7, w którym materiałami wyjściowymi są glikol i ester dwualkylowy kwasu tereftalowego, znamienny tym, że obok związku antymonu stosuje się katalizator przemiany estrowej.
9. Sposób według zastrz. 8, znamienny tym, że katalizator przemiany estrowej stanowi octan wapnia.
10. Sposób według zastrz. 8, znamienny tym, że katalizatorem przemiany estrowej jest octan cynku.
11. Sposób według zastrz. 8—10, znamienny tym, że katalizator antymonowy dodaje się z katalizatorem przemiany estrowej rozpuszczonym w glikolu.
12. Sposób według zastrz. 1—11, znamienny tym, że stosuje się taką ilość katalizatora antymonowego, aby ilość antymonu w wysoko spolimeryzowanym tereftalanie polimetylenowym nie przekroczyła 0,05% wagowych.

Imperial Chemical Industries
Limited

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych

