



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 20.07.73 (P. 164 205)

Pierwszeństwo: 21.07.72 dla zastrz. nr 1—4,
6, 8, 9 Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 01.08.74

Opis patentowy opublikowano: 30.08.1978

MKP C08g 17/04

Int. Cl.² C08G 63/18

CZY SŁOWIA

Urzędu Patentowego

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Imperial Chemical Industries Limited, Londyn
(Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania poliestrów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania poliestrów na drodze reakcji aromatycznego kwasu dwukarboksylowego z tlenkiem etylenu.

Poliestry wytwarza się w ten sposób, że najpierw poddaje się reakcji kwas dwukarboksylowy z diolem lub tlenkiem etylenu, a następnie wytworzony ester, lub wytworzoną mieszaninę estru z oligomerami, poddaje się polikondensacji. Pierwszy etap tego procesu prowadzi się w fazie ciekłej, a końcowe etapy mogą przebiegać w fazie stałej. Sposób taki znany jest np. z brytyjskiego opisu patentowego nr 889851 (Przykład III). Jednakże, aby etapy polikondensacji mogły być prowadzone w fazie stałej, konieczne jest zestalenie produktu pośredniego i rozdrobnienie go do odpowiedniej postaci.

Wynalazek polega na ulepszeniu znanego sposobu, w którym zestalenie i rozdrobnienie produktu pośredniego nie występuje.

Sposób wytwarzania poliestrów na drodze reakcji aromatycznego kwasu dwukarboksylowego z tlenkiem etylenu polega na tym, że aromatyczny kwas dwukarboksylowy ma temperaturę topnienia powyżej 300°C i poddaje się go reakcji z gazowym tlenkiem etylenu w temperaturze w zakresie 160—240°C, ewentualnie w obecności związku zasadowego jako katalizatora, poza tym gazowy tlenek etylenu nieprzerwanie doprowadza się do zetknięcia ze stałą masą reakcyjną, w wyniku czego w

2

fazie stałej zachodzą jednocześnie reakcje estryfikacji i polikondensacji.

Kwas dwukarboksylowy powinien być w postaci rozdrobnionej i postać ta powinna być utrzymana w ciągu całego procesu, jak zresztą cała masa reakcyjna z wyjątkiem tlenku etylenu, który powinien być w postaci gazowej.

Jednakże możliwe są przypadki, że niewielka stosunkowo ilość kondensującej fazy występuje w postaci ciekłej, lecz z zachowaniem warunku, że masa reakcyjna jako całość jest w postaci rozdrobnionej przez cały czas prowadzenia procesu. Składnik ciekły, jeśli występuje, stanowi stosunkowo małą ilość estru lub oligomeru jako produktu pośredniego lub stosunkowo małą ilość tlenku etylenu zaabsorbowanego przez cząstki stałe lub skondensowanego na tych cząstkach. Mogą także występować w postaci cieczy małe ilości katalizatorów, lecz z zachowaniem warunku, że całość masy pozostanie rozdrobniona.

Reakcję można korzystnie prowadzić w złożu fluidyzowanym, co zapewnia jednolite warunki reakcji przez dobry kontakt między rozdrobnionym stałym kwasem dwukarboksylowym a gazowym tlenkiem etylenu i sprowadzoną do minimum adhezję cząstek stałych na skutek spiekania.

Określenie „poliarylenodwukarboksylan alkilenowy” obejmuje także homopoliestry oraz kopolimery, w których występują w mniejszym stosunku inne grupy alkilenowe i/lub arylenodwukarboksylenowe niż w pozostałym produkcie głównym.

Korzyści prowadzenia polikondensacji w fazie stałej są dobrze znane. Dotychczas wstępną polikondensację prowadzono w fazie ciekłej, otrzymany półprodukt zestalano i rozdrabniano do postaci nadającej się do reakcji w fazie stałej. Według wynalazku natomiast nie tylko końcową polikondensację lecz również i wstępną estryfikację aromatycznego kwasu dwukarboksylowego prowadzi się w fazie stałej, otrzymując produkt końcowy o wysokim ciężarze cząsteczkowym.

W sposobie według wynalazku stosuje się aromatyczne kwasy dwukarboksylowe o temperaturze topnienia wyższej co najmniej o 100°C od temperatury reakcji, zwłaszcza aromatyczne kwasy dwukarboksylowe o temperaturze topnienia powyżej 300°C, takie jak kwas tereftalowy, kwas naftalenodwukarboksylowy-2,6, kwas naftalenodwukarboksylowy-2,7, kwas 1,2-dwufenoksyetano-p,p'-dwukarboksylowy, kwas 1,4-dwufenoksybutano-p,p'-dwukarboksylowy, kwas dwufenylo-4,4'-dwukarboksylowy, kwas dwufenylosulfono-4,4'-dwukarboksylowy, kwas dwubenzylo-4,4'-dwukarboksylowy, 1,2-dwu-p-karboksybenzoiłoksyetan i 1,6-dwu-p-karboksybenzamidoheksan.

Można przy tym stosować więcej niż jeden aromatyczny kwas dwukarboksylowy o wysokiej temperaturze topnienia, przy spełnieniu pewnych warunków podanych niżej. Mogą też w mieszaninie reakcyjnej występować w mniejszej proporcji kwasy dwukarboksylowe o niższej temperaturze topnienia, w tym kwasy alifatyczne, np. kwas adypinowy, lecz jeśli zawartość tych kwasów przekroczy 10%, nie można utrzymać masy reakcyjnej w postaci rozdrobnionej.

Temperatura topnienia wytworzonego poliestru musi być wyższa od temperatury prowadzenia procesu polikondensacji. W praktyce oznacza to, że poliestr powinien topić się powyżej 200°C.

Cechą charakterystyczną sposobu według wynalazku jest to, że reakcja pomiędzy kwasem dwukarboksylowym i tlenkiem etylenu oraz polikondensacja zachodzą w złożu równocześnie, tak że w pośrednim etapie procesu w środowisku reakcji występują zarówno polimer jak i nieprzereagowany kwas przy stosunkowo małej ilości niskotopliwych oligomerów. Jest to więc zupełnie inna sytuacja niż w przypadku znanych sposobów, w których w etapie pośrednim wzrasta ilość niskotopliwych oligomerów i zanim rozpocznie się wytwarzanie polimerów praktycznie cały wolny kwas dwukarboksylowy zostaje zużyty.

W celu łatwiejszego zapoczątkowania procesu estryfikacji korzystne jest wprowadzenie do środowiska związku zasadowego jako katalizatora. Odpowiednie są np. zasady organiczne, takie jak aminy trzeciorzędowe, fosfiny trzeciorzędowe, czwartorzędowe wodorotlenki amoniowe i fosfinowe. Można przy tym stosować zarówno zasady polimeryczne jak i niepolimeryczne. Jeśli stosuje się lotną zasadę, to w trakcie procesu jej zawartość w złożu maleje na skutek ulatniania. W takim przypadku lotną zasadę można uzupełniać wprowadzając ją do strumienia gazu, zanim gaz osiągnie złoże. Nie jest potrzebne wprowadzanie zasady do stałego reagenta przed rozpoczęciem

reakcji, gdyż wprowadzona z gazem zostaje zaabsorbowana przez surowiec stały. Polikondensację można katalizować stosując znane katalizatory polikondensacji, na przykład związku antymonu, germanu, cyny lub tytanu.

Ważne jest zachowanie równowagi między estryfikacją tlenkiem etylenu a reakcjami polikondensacji, tak aby ilość powstających niskotopliwych oligomerów była mała. Temperatura, przy której uzyskuje się taką równowagę, zależy od struktury polimeru, szybkości doprowadzania gazu i stężenia katalizatorów i na ogół jest w zakresie 160—240°C. Jest zrozumiałe, że w przypadku prowadzenia oddzielnie końcowej polikondensacji proszkowej, temperatura w tym etapie może być powyżej 240°C, jeśli temperatura topnienia produktu jest dostatecznie wysoka. Sposób według wynalazku można również prowadzić tak, aby temperatura procesu wzrastała ze wzrostem zawartości polimeru i wówczas może ona w końcowym etapie przekraczać 240°C.

Sposób można prowadzić periodycznie lub metodą ciągłą. Poliarylenodwukarboksylany akilenowe, wytwarzane sposobem według wynalazku, nadają się do produkcji włókien, folii i wyprasek. Wynalazek ilustrują poniższe przykłady, w których części (cz.) podano wagowo.

Przykład I. Ze 100 części rozdrobnionego kwasu tereftalowego, o cząstkach przechodzących przez sito o otworach 30 mikronów a zatrzymywanych na sicie o otworach 300 mikronów, przygotowano zawiesinę w roztworze 1 cz. trójfenylofosfiny w suchym chloroformie, dodano 0,2 cz. tytanianu czteroizopropylowego, po czym przy ciągłym mieszanii odparowano chloroform. Stałą pozostałość wysuszono w 60°C przy 15 mm Hg i wprowadzono do uprzednio ogrzanego reaktora ze złożem fluidyzowanym.

Reaktor stanowił pionowy cylinder ze szkła spiekanego w pobliżu jego podstawy; poniżej tego nośnika znajdowało się doprowadzenie gazu, a u góry znajdowało się zabezpieczenie przed wydobywaniem się na zewnątrz cząstek stałych. Tuż nad nośnikiem ze szkła umieszczona była kieszeń na termoparę do mierzenia temperatury w złożu fluidyzowanym. Reaktor był otoczony cylindrycznym piecem.

Przez reaktor przepuszczano podgrzewany azot pod ciśnieniem atmosferycznym i z szybkością 7,5 cz./min, do ustalenia się w złożu temperatury 210°C. Następnie przez 4 godziny przepuszczano gorący azot w ilości 3,75 cz./min. i tlenek etylenu w ilości 5,89 cz./min., przy stałej temperaturze złoża 210°C, po czym złoże ochłodzono do temperatury pokojowej przepuszczając azot.

Produkt poddano obróbce polegającej na ekstrahowaniu kolejno gorącym chloroformem, zimnym 10% węglanem sodu, wodą, zimnym 2 n kwasem solnym i ponownie wodą i wysuszeniu. Pozostałość (412 cz.) stanowił politereftalan etylenu o temperaturze topnienia 244°C i lepkości istotnej $\eta = 0,33$.

Przykład II. Do 100 części kwasu tereftalowego o wymiarach cząsteczek 30—300 mikronów, jak w przykładzie I, dodano roztwór 1,5 cz. poli-

midu o stosunku lepkości 1,70 w 100 cz. wody. Poliamid ten wytworzono z N,N'-dwu-3-amino-propylopiperyliny i kwasu adypinowego. Mieszaninę starannie wymieszano i wysuszono w 60°C przy 15 mm Hg; dodano 0,2 cz. tytanianu czteroizopropylu w 10 cz. chloroformu, starannie wymieszano i odparowano chloroform. Stałą pozostałość wysuszono w 60°C przy 15 mm Hg, po czym użyto do reakcji z tlenkiem etylenu, jak w przykładzie I, ale z tą różnicą, że reakcję prowadzono w ciągu 8 godzin w temperaturze 210°C zamiast w ciągu 4 godzin. Otrzymany produkt poddano obróbce jak w przykładzie I, uzyskując 76 cz. politereftalanu etylenowego.

Przykład III. Do 100 cz. kwasu tereftalowego o wielkości cząsteczek jak w przykładzie I, dodano roztwór 1 cz. wodorotlenku 2-hydroksyetylotrójmetyloamoniowego w 100 cz. metanolu i po starannym wymieszaniu wysuszono w 60°C przy 15 mm Hg. Następnie dodano 0,2 cz. tytanianu czteroizopropylu w 100 cz. chloroformu, starannie wymieszano i odparowano chloroform. Stałą pozostałość wysuszono w 60°C przy 15 mm Hg i użyto do reakcji z tlenkiem etylenu jak w przykładzie I. Otrzymano 18 cz. politereftalanu etylenowego.

Przykład IV. 100 cz. kwasu tereftalowego o wielkości cząsteczek 2–150 mikronów wymieszano z 1 cz. trójfenylofosfiny i 0,2 cz. tytanianu czteroizopropylu. Mieszaninę poddano reakcji jak w przykładzie I, ale z tą różnicą, że reaktor utrzymywano w temperaturze 288°C, a tlenek etylenu rozcieńczony azotem przepuszczano w ciągu 5 godzin. Otrzymany produkt poddano obróbce jak w przykładzie I i uzyskano 51 cz. politereftalanu etylenowego w postaci proszku. Proszek ten wprowadzono ponownie do reaktora i utrzymywano w temperaturze 228°C w ciągu 2 godzin przy przepuszczaniu strumienia azotu z szybkością 7,5 cz/min, a następnie ochłodzono w atmosferze azotu. Otrzymany proszek stopiono i włoczono przez dyszę przędzalniczą uzyskując ciągle włókno dające się wyciągnąć na podgrzanych czopach.

Przykład V. 100 cz. kwasu tereftalowego o cząsteczkach 2–150 mikronów wymieszano z 1 cz. trójfenylofosfiny jak w przykładzie I, lecz z tą różnicą, że nie dodano tytanianu czteroizopropylu. Reakcję i obróbkę prowadzono jak w przykładzie I, lecz temperatura reakcji wynosiła 206°C. Otrzymano 52 cz. politereftalanu etylenowego w postaci proszku.

Przykład VI. 65 cz. sproszkowanego kwasu tereftalowego o cząstkach 27 mikronów wymieszano z 0,63 cz. trójfenylofosfiny i 0,13 cz. tytanianu czteroizopropylu. Otrzymaną mieszaninę wprowadzono do reduktora, ogrzano do 200°C i przez reaktor przepuszczano strumień azotu z szybkością 7,5 cz/min. Następnie strumień azotu zastąpiono strumieniem reagenta gazowego, który przepuszczano z szybkością 5,63 cz/min. azotu i 2,95 cz/min tlenku etylenu. Po upływie 10 godzin obok kwasów karboksylowych stwierdzono zawartość 58 cz. politereftalanu etylenowego o lepkości istotnej 0,30 (1% roztwór w o-chlorofenolu w 25°C). Po 11 godzinach cała zawartość kwasu tereftalowego zo-

stała przetworzona w polimer. Po 15 godzinach reakcji z reaktywnym gazem otrzymano polimer o lepkości istotnej 0,44 a po 20 godzinach o lepkości 0,49. Dalsza polimeryzacja proszkowa po 16 godzinach przepuszczania wyłącznie azotu dała polimer o lepkości istotnej 0,57. Po wyładowaniu z reaktora polimer stopiony poddano przedzeniu. Przędzę wyciągano przy stosunku 3:1. Wyciągnięte włókno posiadało wytrzymałość na zerwanie 1,92 g/decitex i rozciągliwość 30%.

Przykład VII. 30 cz. sproszkowanego kwasu tereftalowego o cząstkach 27 mikronów mieszano z 0,017 cz. subtelnie rozdrobnionego trójtlenku antymonu, po czym mieszaninę umieszczono w reaktorze i ogrzano do 200°C w strumieniu azotu przepuszczonego z szybkością 7,5 cz/min.

Strumień azotu zastąpiono mieszaniną reaktywnego gazu z azotem w ilościach 5 cz/min azotu i 2,95 cz/min tlenku etylenu. Następnie w ciągu 1 minuty do strumienia reaktywnego gazu wprowadzono 0,002 części trójfenylofosfiny w 0,62 części azotu. Po 5 godzinach reakcji w stałej, rozdrobnionej mieszaninie reakcyjnej stwierdzono zawartość 2,4 części politereftalanu etylenowego, a po 10 godzinach stwierdzono 50% konwersji kwasu tereftalowego w politereftalan etylenowy. Po 15 godzinach cała zawartość kwasu tereftalowego została przetworzona w polimer o lepkości istotnej 0,42.

Przykłady VI i VII ilustrują przemianę kwasu tereftalowego w politereftalan etylenowy.

Przykład VIII. 65 cz. 1,2-dwu(4-karboksyfenoksy)-etanu zmieszano z 0,65 cz. trójfenylofosfiny i 0,13 częściami tytanianu czteroizopropylowego i ogrzewano w 210°C w strumieniu tlenku etylenu rozcieńczonego azotem w ciągu 20 godzin jak w przykładzie I. Całkowita ilość kwasu została przetworzona na polimer proszkowy. Próbkę proszku sprasowano w 270°C do uzyskania klarownej błony o lepkości istotnej 0,72. Z innej próbki otrzymano przędzę przy 300°C, która po rozciąganiu była mocna i elastyczna.

Przykład IX. Zmieszano 65 cz. kwasu naftaleno-dwukarboksylowego-2,6 z 0,65 cz. trójfenylofosfiny i 0,13 cz. tytanianu czteroizopropylowego. Mieszaninę ogrzewano przez 23 godziny w 200°C, w strumieniu tlenku etylenu rozcieńczonego azotem jak w przykładzie I. Cała ilość kwasu została przetworzona w polimer, który nadawał się do wytwarzania folii i włókna.

Przykład X. Zmieszano 65 cz. kwasu dwufenylo-4, 4'-dwukarboksylowego z 0,65 cz. trójfenylofosfiny i 0,13 cz. tytanianu czteroizopropylowego. Mieszaninę ogrzewano przez 20 godzin w 210°C w strumieniu tlenku etylenu rozcieńczonego azotem jak w przykładzie I. Z nieprzereagowanego kwasu wyodrębniono 15 cz. polimeru ekstrahując rozcieńczonym roztworem węgla sodu.

Przykład XI. Zmieszano 65 cz. kwasu sulfonylo-4, 4'-dwubenzoesowego z 0,65 cz. trójfenylofosfiny i 0,13 cz. tytanianu czteroizopropylu, po czym mieszaninę ogrzewano w 200°C przez 20 godzin w strumieniu tlenku etylenu rozcieńczonego azotem jak w przykładzie I. Z nieprzereagowanego

kwasu wyodrębniono 42 cz. polimeru stosując ekstrakcję rozcieńczonym węglanem sodu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polisterów na drodze reakcji aromatycznego kwasu dwukarboksylowego z tlenkiem etylenu, **znamienny tym**, że aromatyczny kwas dwukarboksylowy o temperaturze topnienia powyżej 300°C poddaje się reakcji z gazowym tlenkiem etylenu w temperaturze w zakresie 160-240°C, ewentualnie w obecności związku zasadowego jako katalizatora, poza tym gazowy tlenek etylenu nieprzerwanie doprowadza się do zetknięcia ze stałą masą reakcyjną, w wyniku czego w fazie stałej zachodzą jednocześnie reakcje estryfikacji i polikondensacji.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zarówno aromatyczny kwas dwukarboksylowy jak i masa reakcyjna są w postaci rozdrobnionej.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w warunkach fluidyzacyjnych.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako aromatyczny kwas dwukarboksylowy stosuje się kwas tereftalowy, naftaleno-2, 6-dwukarboksylowy, 1, 2-dwufenoksyetano-4, 4'-dwukarboksylowy lub dwufenylo-4, 4'-dwukarboksylowy.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako aromatyczny kwas dwukarboksylowy stosuje

się kwas naftaleno-4, 7-dwukarboksylowy, 1, 4-dwufenyloksybutano-4, 4'-dwukarboksylowy, dwufenylosulfono-4, 4'-dwukarboksylowy, dwubenzyl-4, 4'-dwukarboksylowy, stybeno-4, 4'-dwukarboksylowy, 1, 2-dwu-p-karboksybenzoiłoksy-etan lub 1, 6-dwu-p-karboksybenzamidoheksan.

6. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że stosuje się tlenek etylenu rozcieńczony gazem obojętnym.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się związek zasadowy jako katalizator w ilości 0,05—2,0% wagowych użytego aromatycznego kwasu dwukarboksylowego, przy czym katalizatorem tym jest amina trzeciorzędowa, fosfina trzeciorzędowa, czwartorzędowy wodorotlenek amoniowy lub czwartorzędowy wodorotlenek fosfonowy.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności katalizatora polikondensacji.

9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jako katalizator polikondensacji stosuje się związek antymonu, germanu, cyny lub tytanu.

10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że aromatyczny kwas dwukarboksylowy miesza się z nie więcej niż 10% wagowych kwasu dwukarboksylowego o temperaturze topnienia poniżej 240°C, w stosunku do ilości użytego aromatycznego kwasu dwukarboksylowego.

