

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

48424

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 26. X. 1962 (P 99 936)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 5. X. 1964

Kl. 39 ~~16~~

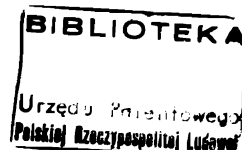
MKP 'C 08 g 17/04

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Henryk Krzystek, inż. Zenon Tybora

Właściciel patentu: Instytut Włókien Sztucznych i Syntetycznych,
Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania termicznie stabilnego politereftalanu etylenowego



1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania termicznie stabilnego politereftalanu etylenowego przy udziale aktywnych układów katalizatorów.

Politereftalan etylenowy stanowi produkt wyjściowy do otrzymywania włókien poliestrowych typu „Terylen”. Wytwarza się go z estru dwumetylowego kwasu tereftalowego i glikolu etylenowego, — które poddaje się w obecności katalizatorów w pierwszym stadium procesu reakcji wymiany estrowej, a w drugim — reakcji polikondensacji. W procesie tym powstają niepożądane produkty uboczne, których ilość zależy tak od warunków prowadzenia reakcji, jak i od rodzaju użytych katalizatorów. Produkty uboczne wpływają niekorzystnie na właściwości polimeru, proces formowania, jak również właściwości gotowego włókna.

Według znanych dotychczas sposobów, podanych np. w opisach patentów amerykańskich Nr Nr 2534028, 2641592, 2650213 i brytyjskich Nr Nr 742196 i 742811 proces wytwarzania politereftalanu etylenowego prowadzi się w obecności katalizatorów, działających indywidualnie i używanych zwykle w dużych stężeniach. Wzrost stężenia katalizatora zwiększa wprawdzie szybkość reakcji, lecz z drugiej strony wywiera niekorzystny wpływ na jakość produktu, ponieważ sprzyja reakcjom ubocznym, w wyniku których otrzymuje się polimery zabarwione, zdegradowane lub usieciowane.

2

Stwierdzono, że niedogodności tej można uniknąć, jeżeli proces wytwarzania politereftalanu etylenowego prowadzić w obecności mieszaniny octanu ołowiawego i octanu kobaltowego lub octanu ołowiawego i octanu manganawego lub octanu kobaltowego i octanu manganawego lub w obecności wszystkich trzech wyżej wymienionych octanów, z których każdy został użyty korzystnie w ilości od 0,001% do 0,05% z dodatkiem od 0,001% do 0,05% trójtlenku antymonu oraz ewentualnym dodatkiem od 0,001% do 0,02% związku fosforu dwuwartościowego lub trójwartościowego.

W sposobie według wynalazku wykorzystano indywidualne zalety poszczególnych katalizatorów, które jako mieszanina dają się stosować w stężeniach nie wpływających na powstawanie ubocznych produktów reakcji, a jednocześnie stanowią wysoce efektywny katalizator reakcji wymiany estrowej i polikondensacji.

Stwierdzono poza tym, że aktywność układu katalitycznego z punktu widzenia szybkości reakcji można znacznie podwyższyć, jeżeli reakcję wymiany estrowej prowadzić w temperaturze wzrastającej od 150—230°C.

W wyniku otrzymuje się politereftalan etylenu o wysokiej stabilności termicznej, białej barwie i łatwo rozciągający się w procesie formowania włókna poliestrowego.

Przykład I. 100 części wagowych mieszaniny estru dwumetylowego kwasu tereftalowego i glikolu etylenowego użytych w stosunku równomolarnym, 0,025 części wagowych octanu ołowiawego, 0,025 części wagowych octanu manganawego i 0,025 części wagowych octanu kobaltawego ogrzewa się w temperaturze $150^{\circ} \div 230^{\circ}\text{C}$ do osiągnięcia 94–96% przereagowania substratów.

Po zakończeniu wymiany estrowej do masy dodaje się 0,01 części wagowych kwasu fosforowego oraz 0,025 części wagowych trójtlenku antymonu rozpuszczonego w glikolu etylenowym w temperaturze około 160°C i całość ogrzewa w temperaturze 285°C w ciągu 5 godzin. W wyniku otrzymuje się polimer barwy białej o ciężarze cząsteczkowym około 20500, z zawartością grup karboksylowych wynoszącą około 31 równoważników.

10⁶g

Włókno otrzymane z polimeru wytworzonego według przykładu I wykazuje dobre właściwości fizyko-mechaniczne oraz dużą zdolność rozciągania się na zimno.

Przykład II. Proces przeprowadza się jak w przykładzie I z tą różnicą, że stosuje się 0,025 części wagowych octanu kobaltawego, 0,025 części wagowych octanu manganawego, 0,025 części wagowych trójtlenku antymonu i 0,01 części kwasu fosforowego. Otrzymuje się polimer barwy białej, o ciężarze cząsteczkowym 19600, z zawartością grup karboksylowych wynoszącą około 44 równoważników.

10⁶ g

W czasie powtórnego topienia polimeru nieznacznie tylko obniża się jego ciężar cząsteczkowy nieznacznie wzrasta w nim zawartość grup karboksylowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania termicznie stabilnego tereftalanu etylenowego przez wymianę estrową w obecności katalizatorów między estrem dwumetylowym kwasu tereftalowego i glikolem etylenowym i kolejną kondensację, znamienny tym, że jako katalizator stosuje się mieszaninę octanu ołowiawego i octanu kobaltawego lub octanu ołowiawego i octanu manganawego lub octanu kobaltawego i octanu manganawego lub w obecności octanu ołowiawego, octanu manganawego i octanu kobaltawego, z dodatkiem trójtlenku antymonowego i ewentualnym dodatkiem związków fosforu.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że trójtlenek antymonowy wprowadza się do procesu albo na początku reakcji wymiany estrowej lub na początku reakcji polikondensacji, związki fosforu natomiast — po zakończeniu wymiany estrowej lub w dowolnym czasie jej trwania.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tym, że stosuje się mieszaniny katalizatorów zawierające od 0,001% do 0,05% każdego z użytych składników.
4. Sposób według zastrz. 1–3, znamienny tym, że reakcję wymiany estrowej prowadzi się w temperaturze wzrastającej od 150° do 230°C .