

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningsskrift nr. 116691

Int. cl. C 08 g 17/003kl. 39b⁵-17/003

Patentsøknad nr. 158.281 Inngitt 31.V 1965

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 5.V 1969

Prioritet begjært fra: 3.VI-64 USA,
nr. 372.407

Fiber Industries, Inc., (a Corporation of Delaware),
Box 1414, Charlotte, North Carolina, USA.

Oppfinnere: Thomas C. Higgins og George R. Ure,
begge: Shelby, North Carolina, USA.

Fullmektig: A/S Bergen Patentkontor Patentingeniør Thor Ringvold.

Fremgangsmåte for fremstilling av titandioksydinneholdende
høymolekylære polymerer.

Denne oppfinnelse vedrører fremstilling av høymolekylære,
lineære polymerer som kan anvendes for fremstilling av filamenter
og filmer eller anvendes i slike filamenter og filmer.

Det er vanlig å innarbeide i høymolekylære, lineære polymerer
et pigment for det formål å redusere glansen i filamentene frem-
stilt av polymerene. Titandioksyd er det mest anvendte pigment
for dette formål og blir ofte tilsatt slike polymerer når de skal
anvendes for andre formål enn filamenter, for eksempel i filmer.
Produktene som inneholder titandioksydet, blir skadelig påvirket
ved i lengre tid å utsettes for sollys og fremviser spesielt tap
i styrke samt utvikling av farge som er spesielt uønsket i hvite
produkter. Det er derfor vanlig i praksis å innarbeide i poly-
meren et lysstabiliserende middel i tillegg til titandioksydet for
derved å forsøke å hindre eller i det minste utsette starten av
Kfr. kl. 39b⁴-3⁰⁰ og 39b⁵-20⁰².

disse virkninger.

Denne oppfinnelse vedrører således en fremgangsmåte for fremstilling av titandioksyd-inneholdende, høymolekylær, lineær polyester, -amid, eller -olefin, hvorav det kan fremstilles filamenter med nedsatt glans, og er kjennetegnet ved at rutil-titandioksyd innarbeides jevnt i en forløper for polymeren i en mengde av 0,1 til 2% av polymeren, hvoretter polymerisasjonen av polymeren utføres eller fullføres.

Det er funnet at ved å arbeide på denne måte kan det oppnås en polymer som resulterer i filamenter, filmer og andre produkter som lider lite eller i det hele tatt intet under forringelse av deres egenskaper ved påvirkning av sollys til tross for at det ikke er innarbeidet noe lysstabiliserende middel i polymeren.

Mengden av anvendt rutil-titandioksyd kan generelt variere fra 0,01 til 5% av polymervekten, fortrinnsvis fra 0,1 til 2 vektprosent. Fortrinnsvis blir rutil-titandioksydet i finfordelt tilstand dispergert jevnt i en væske som består av eller inneholder forløperen.

Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er spesielt viktig i forbindelse med polymetylentereftalat-polymerer som for eksempel kan oppnås ved å la glycoler med formelen $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, hvor n er et helt tall fra 2 til 10, reagere med tereftalsyre eller med en dialkylester derav som har fra 1 til 10 carbonatomer i alkylgruppen. Andre forbindelser som kan bringes til å reagere med tereftalsyre eller med en dialkylester av tereftalsyre for fremstilling av lineære polyestere omfatter p-xylenglycol, p-hydroxybenzoesyre, cykliske glycoler og vanillinsyre. Polymeren, for eksempel polyetylentereftalat-polymer, kan inneholde modifieringsmidler som dibasiske syrer, omfattende blandt andre isoftalsyre, sebacinsyre og adipinsyre.

Andre polymerer som oppfinnelsen kan anvendes til, er polyamider, for eksempel polyhexametylenadipamid, polyhexametylen-sebacamid, polytetrametylenadipamid og polyadipamider fremstilt fra di(4-aminocyklohexyl)etan eller 1,6-(4-aminocyklohexyl)-hexan som diaminkomponent og polyolefiner som for eksempel polypropylen og polybutener. Som bekjent bør egenviskositeten i slike polymerer være over 0,2 for eksempel fra 0,4 til 1,0, når de anvendes for fremstilling av tekstiler og industrielle produkter.

Det bør understrekes at minst en del av polymerisasjonen blir utført i nærvær av rutil-titandioksydet og følgelig omfatter uttrykket "forløper" som her brukt, det monomere materiale som skal

polymeriseres og også mellomprodukter, for eksempel polymerer av lavere polymerisasjonsgrad enn den ønskete for sluttproduktet. Ved fremstilling av polyetylentereftalat-polymerer for eksempel omfatter forløperen materialer som varierer fra den monomere bis(2-hydroxyetyl)tereftalat og nær opp til den endelige polyetylentereftalat-polymeren. Likeledes kan ved fremstilling av nylon, for eksempel polyhexametylenadipamid eller polymerisert 6-aminokapronsyre, rutil-titandioksyd tilsettes til nylon-saltet før polymerisasjonen begynner eller det kan tilsettes under polymerisasjonsprosessen, idet det ved fremstilling av polypropylen foretrekkes å tilsette det til det delvis polymeriserte materiale.

De følgende eksempler illustrerer oppfinnelsen:

Eksempel 1.

45 kg dimetyltereftalat og 32 kg etylenglycol (over 99% ren) ble oppvarmet inntil blandingen ble flytende. Derpå ble tilsatt 0,016 kg magnesiumkarbonat og oppvarmingen fortsatte. Det utviklet seg metanol og temperaturen steg til 225°C, idet metanolen ble fjernet via en destillasjonskolonne som returnerte den med metanolen destillerte glycol til forestringsreaksjonen. Etter at all metanol i det vesentlige var fjernet fra reaksjonsblandingen, ble overskytende etylenglycol avdestillert fra forestringsreaksjonsproduktet som i det vesentlige besto av bis(2-hydroxyetyl)tereftalat. Etter fjernelse av overskytende etylenglycol, ble det tilsatt 0,018 kg antimonysyre dispergert i etylenglycol fulgt av en etylenglycol-oppløsning på 0,014 kg rutil-titandioksyd med gjennomsnittlig partikkelstørrelse på 0,21 mikron. Trykket ble så redusert til 0,5 mm kvikksølv og oppvarmingen fortsatte idet temperaturen fikk stige til 287°C, hvorunder etylenglycolet som destillerte av fra den fremstilte polymer, ble fjernet kontinuerlig. Reaksjonen fortsatte inntil polymerisasjonsproduktet hadde en egenviskositet på omtrent 0,60 bestemt i ortoklorfenoloppløsning ved 25°C.

Polymeren ble ekstrudert på vanlig måte under frembringelse av kontinuerlige filamenter som ble strukket til omtrent 3,6 ganger ekstruderingslengden og spunnet til 70 deniers- 36 filaments-garn. Synlig iaktakelse av garnet viste at det var ugjennomsiktig og fullkomment hvitt. Garnet ble vevet til et tekstil med 1,6 tråder pr. cm i veften, 1,2 tråder pr. cm i renningen og en vekt av 305 g/m² (40/30/9 ounce) under anvendelse av tettest mulig veft og lærretsbinding, hvoretter tekstilet ble vasket. Tekstilet ble utsatt for Florida-sollys under glassdekke i bestemte tidsperioder.

En relativ sliteprøve ble utført ved å la tekstilet passere over en kopperflate. En klassifisering på 5 er ytterst dårlig, en klassifisering på 1 er minst slitt, mens 2, 3 og 4 faller innenfor kategoriene fra god, middels til dårlig. Resultatene av disse prøver er angitt i den nedenfor angitte tabell.

Eksempel 2.

Et tekstil ble fremstilt på den måte som angitt i eksempel 1 med unntak av ^{at} det anvendte rutil-titandioksyd hadde en gjennomsnittlig partikkelstørrelse på 0,19 mikron. Resultatet av prøver hvor tekstilet ble utsatt for Florida-sollys og relativ slitasje er angitt i tabellen nedenfor.

For sammenlikningsformål ble det fremstilt et tekstil på den måte som angitt i eksempel 1 med unntak av at det ble brukt anatas-titandioksyd med en gjennomsnittlig partikkelstørrelse på 0,30 mikron. Resultatet av Florida-sollys-behandling og relativ sliteprøve på dette tekstil er også angitt i tabellen.

Tabell.

Sollysprøve og sliteprøve.

Pigment.	Florida-sollys Eksponering 6 mndr. % gjenværende slitestykke.	Relativ slitasje.
Rutil-titandioksyd partikkelstørrelse 0,21 mikron	78	2
Rutil-titandioksyd partikkelstørrelse 0,19 mikron	82	1-2
Anatas-titandioksyd partikkelstørrelse 0,30 mikron	59	3

På samme måte som beskrevet i eksemplene, kan nærvær av rutil-titandioksyd i polymerisert hexametylenadipamid eller i polypropylen vises å tilveiebringe de samme fordeler overfor de samme polymerer inneholdende anatas-titandioksyd.

P A T E N T K R A V.

Fremgangsmåte for fremstilling av titandioksyd-inneholdende, høymolekylær, linear polyester, -amid eller -olefin, hvorav det kan fremstilles filamenter med nedgatt glans, k e r n a k t e r i s e r t v e d at rutil-titandioksyd innarbeides jevnt i en forløper for polymeren i en mengde av 0,1 til 2% av polymeren, hvorefter polymerisasjonen av polymeren utføres eller fullføres.

Anførte publikasjoner:

Britisk patent nr. 786.356, 793.111, 798.187
U.S. patent nr. 3.002.947
Østerriksk patent nr. 234.388