



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **279 678 A1**

5(51) C 08 G 63/181

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 G / 269 976 4	(22)	20.11.84	(44)	13.06.90
(71)	VEB Chemiefaserwerk Guben „Herbert Warnke“, Straße der Chemiearbeiter, Wilhelm-Pieck-Stadt Guben, 7560, DD				
(72)	Reeck, Regina, Dipl.-Chem., DD				
(54)	Verfahren zur Herstellung von Polyester mit erhöhtem Erweichungspunkt				

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyester mit erhöhtem Erweichungspunkt. Das Verfahren wird in der Chemiefaserindustrie zur Polyesterherstellung angewendet. Das Ziel der Erfindung besteht in der Erhöhung des Erweichungspunktes des Polykondensates und in der Verbesserung der Produktqualität. Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens zur Polyesterherstellung, das es durch die Veränderung der Zugabebedingungen des Füllstoffeinsatzes ermöglicht, ein qualitativ verbessertes Produkt zu erhalten. Die erfindungsgemäße Lösung sieht ein Verfahren vor, bei dem das in einer Lösungsmittelmischung aus 3 Teilen Wasser, 15 Teilen Ethanol und 15–20 Teilen Ethylenglykol dispergierte Calciumcarbonat-Kieselestergemisch nach dem Abdestillieren des Ethanol-Wasser-Gemisches als glykolische Suspension einem einen Umsatzgrad von 75–85 % aufweisenden Veresterungsprodukt zugesetzt wird.

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Polyester mit erhöhtem Erweichungspunkt durch Veresterung von aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Glykolen in Gegenwart von anorganischen beschichteten Füllstoffen, vorzugsweise mit Kieseles-ter beschichtetem Calciumcarbonat, in einer Konzentration bis zu 10%, **gekennzeichnet dadurch**, daß das in einer Lösungsmittelmischung aus 3 Teilen Wasser, 15 Teilen Ethanol und 15–20 Teilen Ethylenglykol dispergierte Calciumcarbonat-Kieseles-tergemisch nach dem Abdestillieren des Ethanol-Wasser-Gemisches als glykolische Suspension einem einen Umsatzgrad von 75–85% aufweisenden Veresterungsprodukt zugesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyester aus aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Glykolen mit verbesserten Produkteigenschaften, das in der Chemiefaserindustrie angewendet wird.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, Polyester durch direkte Veresterung aus Dicarbonsäuren und aliphatischen Glykolen herzustellen. Dieses Verfahren ist jedoch mit einigen Schwierigkeiten verbunden, da neben der Veresterung noch unerwünschte Nebenreaktionen, insbesondere die Bildung von Glykolether, ablaufen. Die Bildung von Diethylenglykol, welches sich nicht aus dem Reaktionsgemisch entfernen läßt, führt zur Herabsetzung des Schmelzpunktes und damit zur Verschlechterung solcher Produkteigenschaften wie der Licht- und Wärmestabilität. Durch gezielte Beeinflussung solcher Versuchsparameter wie der Temperatur, dem Molverhältnis der Ausgangsstoffe oder der Reaktionsgeschwindigkeit ist es möglich, den Ethergehalt relativ niedrig zu halten. In den Patentschriften DE-OS 1593080, DE-OS 1958168, DD-WP 71200, DD-WP 93248 und Fr-PS 1297516 ist bereits vorgeschlagen worden, die Bildung von Glykolethern durch basische Zusätze wie Alkylamine, Terephthalsäureamide, Alkali- oder Erdalkaliacetate zu reduzieren.

In der JP-PS 7831793 wird die Herstellung von Polyethylenterephthalat mit einem hohen Erweichungspunkt in Gegenwart von weniger als 1% Calciumcarbonat beschrieben. Das Calciumcarbonat, welches in Glykol dispergiert vorliegt, wird mit den Ausgangsstoffen vermischt und unter Zusatz von Bis(β -hydroxyethyl)terephthalat bei 250°C verestert. Das in Gegenwart von 0,025 Teilen Sb_2O_3 hergestellte Polykondensationsprodukt hat einen um 2°C erhöhten Erweichungspunkt gegenüber dem Produkt, bei dem der Zusatz erst nach der Veresterung erfolgte.

Die Herstellung eines Polyesters durch Direktveresterung aus einer Dicarbonsäure und Glykol mit verbesserter Produktqualität durch Zusatz von gepudertem Material, u. a. CaCO_3 , wird in J 59041330 beschrieben. Das CaCO_3 wird als Dispersion in Polyether zur Reaktionsmischung zu einem Zeitpunkt gegeben, wenn die Säurezahl im System 2000 eq pro 10^6 g oder weniger hat.

Aus dieser Säurezahl ist zu entnehmen, daß die Zugabe erst am Ende der Reaktion erfolgt.

Im Hinblick auf die Verwendungsfähigkeit der vorgeschlagenen Lösungen sind folgende Nachteile feststellbar:

Die vorgeschlagenen Stickstoffverbindungen sind zum größten Teil leicht flüchtig und führen zu einer Verfärbung des Produktes.

Die in der JP-PS 7831793 erreichte Verbesserung des Erweichungspunktes um 2°C führt zu keiner nennenswerten Verbesserung der Produktqualität.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Erhöhung des Erweichungspunktes des Polykondensats und in der Verbesserung der Produktqualität.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyester mit erhöhtem Erweichungspunkt zu schaffen, das es durch eine Veränderung der Zugabebedingungen des Füllstoffeinsatzes ermöglicht, ein qualitativ hochwertiges Polykondensat zu erhalten.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyester mit erhöhtem Erweichungspunkt durch Veresterung von aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Glykolen in Gegenwart von anorganischen beschichteten Füllstoffen, vorzugsweise mit einem Kieseles-tergemisch beschichtetem Calciumcarbonat, in einer Konzentration bis zu 10% gelöst. Das Calciumcarbonat-Kieseles-ter-Gemisch wird in einer Lösungsmittelmischung aus 3 Teilen Wasser, 15 Teilen Ethanol und 15–20 Teilen Ethylenglykol dispergiert und nach dem Abdestillieren des Ethanol-Wasser-Gemisches als glykolische Suspension einem einen Umsatzgrad von 75–85% aufweisenden Veresterungsprodukt zugesetzt.

Überraschend wurde gefunden, daß das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Polykondensat einen gegenüber dem nach dem üblichen Verfahren hergestellten Polykondensat um durchschnittlich 5–10°C erhöhten Erweichungspunkt aufweist.

Offensichtlich wird durch den erfindungsgemäß aufbereiteten Füllstoff und seine Zugabe zu einem definierten Zeitpunkt der Veresterungsreaktion der Reaktionsmechanismus der Etherbildung gezielt beeinflusst und die Etherbildung weitestgehend verhindert.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Produkt weist eine verbesserte Thermo- und Lichtstabilität auf. Das Calciumcarbonat und das teilweise vorkondensierte Kieselegestergemisch wird der erfindungsgemäßen Lösungsmittelmischung aus 3 Teilen Wasser, 15 Teilen Ethanol und 15–20 Teilen Ethylenglykol bei Zimmertemperatur und unter Rühren zugesetzt. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung der Lösungsmittelmischung ist unbedingt erforderlich, da nur durch dieses Volumenverhältnis der drei Komponenten eine gleichmäßige Verteilung des Kieselegesters auf der Füllstoffoberfläche erreicht werden kann.

Die erhaltene Mischung, die aus 33–38 Teilen der Lösungsmittelmischung, 5–10 Teilen Calciumcarbonat und 0,5–1 Teil des Kieselegestergemisches besteht, wird durch Zugabe einer schwachen Base auf einen pH-Wert von 9 bis 10 gebracht und die Gelbildung eingeleitet. Anschließend wird das erhaltene Gemisch erwärmt, wobei die Polykondensation des Kieselegestergemisches auf der Füllstoffoberfläche einsetzt. Um eine leichte Dosierbarkeit des Füllstoffs zu erreichen, erfolgt anschließend ein Abdestillieren des Wasser-Ethanol-Gemisches. Das in Abhängigkeit von der Konzentration einzubringenden Füllstoffes in suspensierter oder pastöser Form vorliegende Glykol-Calciumcarbonat-Gemisch wird auf übliche Weise dem Veresterungsprodukt mit dem erfindungsgemäßen Umsatzgrad zugesetzt.

Durch den erfindungsgemäßen Umsatzgrad des Veresterungsproduktes stellt sich nicht nur ein verringerter Ethergehalt ein, sondern es wird gleichzeitig eine homogene Verteilung des Füllstoffs erreicht. Die anschließende Polykondensation vollzieht sich in Anwesenheit üblicher Katalysatoren und führt zu einem Produkt mit verbesserter Thermo- und Lichtstabilität.

Gegenüber den bekannten Lösungen weist die erfindungsgemäße Lösung folgende Vorteile auf:

Das erfindungsgemäße Verfahren ist einfach und kostengünstig durchzuführen.

Das erhaltene Polykondensat weist ein um 5–10°C höheren Erweichungspunkt und eine wesentlich verbesserte Thermo- und Lichtbeständigkeit auf.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an folgendem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

Beispiel 1

Zu 15 ml Ethanol, 3 ml Wasser und 20 ml Ethylenglykol werden 1 ml des Kieselsäureethylestergemisches und 5 g Calciumcarbonat unter Rühren eingemischt. Durch Zusatz von 2 ml einer 25%igen Ammoniaklösung wird der pH-Wert auf 9 bis 10 eingestellt, wobei das Gemisch zum Gel erstarrt. Nach zweistündigem Erwärmen um den Siedepunkt des Lösungsmittelgemisches wird das Ethanol-Wasser-Gemisch abdestilliert. Die erhaltene glykolische Suspension wird dem einen Umsatzgrad von 76% aufweisenden Veresterungsprodukt unter Rühren innerhalb von dreißig Minuten zugesetzt. Bei der Fortführung der Veresterung sind keine Klümpchenbildungen des zugesetzten Füllstoffes zu beobachten. Das nach der Polykondensation ausgetragene Produkt weist bei einer relativen Viskosität von 1,75 einen Erweichungspunkt von 254°C auf, während das ohne Füllstoffzusatz unter den üblichen Bedingungen hergestellte Produkt bei gleicher relativer Lösungsviskosität nur einen Erweichungspunkt von 246°C aufwies.