



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 09.08.73 (P. 164580)

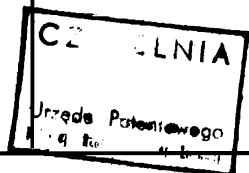
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.05.75

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1977

MKP C08g 17/04

Int. Cl.²
C08G 63/04



Twórcy wynalazku: Bolesław Gotowt, Eugeniusz Grześkowiak, Włodzimierz Puchciński, Albert Wojtkowski, Gabriel Włodarski, Zenon Tybora, Jadwiga Melon

Uprawniony z patentu: Zakłady Włókien Chemicznych „Chemitex-Elana”, Toruń (Polska)

Sposób wytwarzania politereftalanu etylenowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania liniowego poliestru stosowanego do otrzymywania włókien i błon poliestrowych. Liniowy poliestr w tym przypadku zbudowany jest przynajmniej z 85% molowych związków, którego merem jest związek o wzorze przedstawionym na rysunku.

Najczęściej występującym związkiem tego typu, który znalazł zastosowanie do produkcji włókna i błon poliestrowych jest politereftalan etylenowy. Politereftalan etylenowy wytwarza się najczęściej z estru dwumetylowego kwasu tereftalowego i glikolu etylenowego, które w pierwszym stadium procesu poddaje się reakcji wymiany estrowej, a produkt wymiany estrowej bis β — hydroksyetylotereftalan poddaje się w drugim stadium procesu reakcji polikondensacji.

Znany jest również sposób wytwarzania bis β — hydroksyetylotereftalanu z kwasu tereftalowego i glikolu etylenowego lub tlenku etylenu. Kwas tereftalowy lub jego ester dwumetylowy są poddawane reakcji estryfikacji lub wymiany estrowej z glikolem etylenowym najlepiej w obecności odpowiednich katalizatorów.

Otrzymany na tej drodze bis β — hydroksyetylotereftalan jest polikondensowany pod obniżonym ciśnieniem i w obecności katalizatora aż do uzyskania włókna i błotwórczego politereftalanu etylenowego.

Reakcję wymiany estrowej i polikondensacji prowadzi się w obecności katalizatorów, które jakkol-

2

wiek są niezbędne do osiągnięcia wymaganych stopni przereagowania monomerów, to jednak działając równocześnie w kierunku tworzenia się niekorzystnych produktów reakcji ubocznych pogarszają jakość gotowego polimeru.

Powstanie produktów reakcji ubocznych a także możliwość tworzenia się w mieszaninie reakcyjnej w czasie wymiany estrowej polikondensacji różnego typu zanieczyszczeń stałych, zależne jest w dużej mierze nie tylko od czystości surowców wyjściowych i warunków prowadzenia procesu ale również od rodzaju i stężenia użytych katalizatorów i stabilizatorów.

Ze znanych stosowanych dotychczas katalizatorów najefektywniejsze okazały się alkoholany i tlenki metali ziem alkalicznych, tlenek ołowiu, octany metali dwu i jednowartościowych a szczególnie octany ołowiu, manganu, kobaltu, cynku, wapnia, sodu i inne.

Jako katalizatory procesu wymiany estrowej można stosować również chlorki lub bromki następujących metali: wapń, cynk, glin, stront, magnez.

Wykorzystując indywidualne cechy poszczególnych katalizatorów celem poprawy własności gotowego polimeru i zwiększenia szybkości reakcji podstawowych opatentowano również mieszaniny dwu i trójskładnikowych katalizatorów w zastosowaniu szczególnie dla reakcji wymiany estrowej, które również jak wykazano oddziałują także w wstępnym okresie procesu polikondensacji w kierunku tworzenia się politereftalanu etylenowego.

Wiele z tych substancji, działające indywidualnie lub w mieszaninach będąc efektywnymi katalizatorami w odniesieniu do szybkości reakcji wpływa niekorzystnie na produkt końcowy pogarszając jego jakość przez na przykład pogorszenie barwy, okresowe spadki temperatury topnienia, zanieczyszczenia polimeru wytrąconymi osadami.

Przedmiotem obecnego wynalazku jest sposób wytwarzania politereftalanu etylenowego na drodze reakcji wymiany estrowej między estrem dwumetylowym kwasu tereftalowego i glikolem etylenowym oraz dalszej polikondensacji wytworzonego bis β — hydroksytereftalanu przy zastosowaniu jako katalizatora reakcji wymiany estrowej dwuskładnikowej mieszaniny złożonej z octanu manganawego i octanu wapnia.

Octan wapnia, jak również octan manganawy znane są jako indywidualne katalizatory reakcji z takich patentów jak patenty brytyjskie numer 578 079, 742 198, 742 811, 960 400, patentów amerykańskich numer 2 820 023, 2 534 028, 2 641 592, 2 650 213. Jednak octan wapnia dodany nawet przy dużych stężeniach jest mało efektywnym katalizatorem choć posiada korzystny wpływ na niektóre własności otrzymanego polimeru. Octan manganawy pozwala uzyskać wysokie stopnie przereagowania w krótkim czasie lecz nie daje polimeru o zadowalającej barwie. Stosując mieszaninę octanu manganawego i octanu wapnia wykorzystano indywidualne dodatnie cechy tych katalizatorów.

W katalitycznym działaniu mieszaniny tych związków stwierdzono synergizm polegający na korzystniejszym działaniu mieszaniny od indywidualnych jej składników. Obydwa te związki działając w procesie, współzależnie pozwalają na otrzymanie polimeru o wysokiej jakości, charakteryzującego się minimalną zawartością produktów reakcji ubocznych i zanieczyszczeń stałymi osadami.

Zasadniczą rolę odgrywa tu octan wapnia, którego obecność pozwala na wyeliminowanie wpływu kwasowości dwumetylotereftalanu na jakość polimeru.

Układ katalizatorów według wynalazku jeśli w jego składzie znajduje się minimum 50% octanu manganawego, charakteryzuje się bardzo wysoką aktywnością w reakcji wymiany estrowej i początkowym okresie polikondensacji odpowiadającą znanym katalizatorom o najwyższej aktywności.

Układ katalizatorów według wynalazku może być stosowany do wytwarzania politereftalanu etyleno-

wego w połączeniu ze znanymi katalizatorami reakcji polikondensacji to jest związkami antymonu, germanu i tytanu przy zastosowaniu jako stabilizatorów związków fosforu trójwartościowego a szczególnie kwasu fosforawego, trójfenylofosforynu, trójparynonylofenylofosforynu, glikolowych pochodnych kwasu fosforawego i fosforowego, fosfinowego i tym podobne.

Wynalazek został przedstawiony w następujących przykładach wykonania.

Przykład 1. 100 części wagowych estru dwumetylowego kwasu tereftalowego i 64 części wagowe glikolu etylenowego z dodatkiem 0,035 części wagowych octanu manganawego i 0,015 części wagowych octanu wapnia ogrzewa się w temperaturze wzrastającej od 150°C do 218°C. W czasie ogrzewania zachodzi reakcja wymiany estrowej w wyniku której zachodzi się alkohol metylowy przy czym osiąga się w wyniku tej reakcji minimum 97% przereagowania substratów. Następnie po oddestylowaniu nadmiaru glikolu etylenowego do masy reakcyjnej dodaje się 0,015 części wagowych kwasu fosforawego, 0,4 części wagowych dwutlenku tytanu i 0,04 części wagowych trójtlenku antymonu i ogrzewa masę reakcyjną do temperatury 285°C pod ciśnieniem poniżej 1 Tora.

Otrzymany polimer posiada białą barwę, lepkość istotną 0,680 przy zawartości końcowych grup karboksylowych poniżej 30 gramorównoważników/10⁶ g, temperaturę mięknięcia 262,4°C.

Przykład 2. Proces prowadzi się o opisie podanym w przykładzie 1, z tą różnicą, że do masy reakcyjnej po oddestylowaniu nadmiaru glikolu etylenowego dodaje się 0,015 części wagowych kwasu fosforawego i 0,015 części wagowych amorficznego dwutlenku germanu a proces polikondensacji prowadzi się pod ciśnieniem poniżej 1 Tora w temperaturze 285°C.

Otrzymany polimer posiada doskonałą przezroczystość, jego lepkość istotna wynosi 0,675, zawartość końcowych grup karboksylowych — poniżej 30 gramorównoważników/10⁶ g, temperatura mięknięcia 262,4°C.

Przykład 3. Reakcję wymiany estrowej i polikondensacji prowadzi się według opisu podanego w przykładzie 1 z tą różnicą, że reakcję wymiany estrowej katalizuje się mieszaniną o zmienionym składzie procentowym poszczególnych katalizatorów a uzyskane wyniki przedstawione są w tabeli:

Lp.	Octan wapnia % wagowy	Octan manganawy % wagowy	Czas reakcji/mín.		Własność polimeru		
			wymiany estrowej	polikondensacja przy ciśnieniu 1 Tora	ciężar cząsteczkowy	temperatura mięknięcia °C	barwa
1.	0,015	0,035	80	45	18300	263,3	+ 3
2.	0,01	0,04	80	45	17900	262,5	+ 5
3.	0,005	0,045	70	40	18140	262,2	+ 5

Wyniki odnoszą się do reakcji, w której jako surowiec stosowany był dwumetylotereftalan w ilości, 1,5 mola i glikol etylenowy w ilości 3,15 mola.

Przykład 3/1, 3/2, 3/3 ilustruje zalety użycia układu katalizatorów według wynalazku wskazując na wysoką aktywność w procesie wytwarzania polimeru oraz na dobre własności otrzymanego polimeru.

Proces według nowego wynalazku został opisany i zilustrowany w odniesieniu do politereftalanu etylenowego lecz jest zrozumiałe, że dotyczy również innych nasyconych poliestrów liniowych, w których podstawową jednostką strukturalną jest tereftalan etylenowy o wzorze budowy 1, stanowiący przynajmniej 85% molowych udziału.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania politereftalanu etylenowego przez wymianę estrową między estrem dwumetylowym kwasu tereftalowego i glikolem etylenowym w obecności katalizatorów i następną kondensację bis β — hydroksytereftalanu w obecności katalizatora trójtlenku antymonu, dwutlenku germanu lub związków tytanu, **znamienny tym**, że jako katalizatory wymiany estrowej stosuje się mieszaninę 50 do 95% wagowych octanu manganawego i 5 do 50% wagowych octanu wapnia, dodawaną w ilości 0,02 do 0,1% wagowych w stosunku do ilości estru dwumetylowego kwasu tereftalowego.

