



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

Reg. SŁUŻBOWY
68 673

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 39b5, 17/04

Zgłoszono: 19.X.1967 (P 123 110)

Pierwszeństwo: 20.X.1966 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP C08g 17/04

Opublikowano: 10.XI.1973



Właściciel patentu: Dynamit Nobel A.G., Troisdorf (Niemiecka Republika Federalna)

Sposób wytwarzania politereftalanów alkenów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania politereftalanów alkenów z tereftalanów dwualkilów i glikoli w obecności znanych katalizatorów przeestryfikowania.

Jak wiadomo, wytwarzanie politereftalanów alkenów, na przykład politereftalanu etylenu, prowadzi się z estrów alki-
lowych łatwo lotnych alkoholi z kwasem tereftalowym, na
przykład tereftalanem dwumetylu i glikoli dwustopniowo,
przy czym pierwszy stopień stanowi reakcja przeestryfiko-
wania zaś drugi reakcja polikondensacji. Z reguły na przebieg
obu tych reakcji mają wpływ różnego rodzaju katalizatory,
ponieważ katalizatory reakcji przeestryfikowania, na
przykład rozpuszczalne w mieszaninie reakcyjnej związki
cynku, kadmu, manganu lub wapnia, bądź niedostatecznie
przyspieszają reakcję polikondensacji, bądź też użyte w ko-
niecznych dla reakcji polikondensacji stężeniach, wyższych
w porównaniu do potrzebnych przy przeestryfikowaniu,
wywierają nie tylko pożądaną reakcję polikondensacji, lecz
również inicjują reakcję rozkładu. Ze wzrostem zawartości
produktów rozkładu w polikondensacie ulegają jednakże po-
gorszeniu ich własności użytkowe. W związku z tym należy,
zgodnie z obecnym stanem techniki, albo utrzymywać stęże-
nie katalizatora przeestryfikowania na możliwie niskim, nie-
zbędnym dla prawidłowego przebiegu reakcji przeestryfiko-
wania poziomie, lub też po zakończeniu przeestryfikowania
katalizator tej reakcji zdezaktywować przez dodatek organi-
cznych fosforinów, fosforanów lub kwasu fosforowego, zaś
reakcję polikondensacji w obu przypadkach prowadzić po
dodaniu dalszych ilości katalizatora.

Tego rodzaju katalizatorów polikondensacji znana jest
duża ilość. Zestawienie tychże, nie odpowiadających jednak

2

najnowsze stanowi techniki, można znaleźć w literatu-
rze - Wilfong R.E., J. Polymer Sci., 54, 388 (1961). W prak-
tyce przyjęty się w tym celu rozpuszczalne związki anty-
monu.

Zgodnie z tym zaleca się stosowanie w procesie wytwarza-
nia politereftalanu etylenu, jako szczególnie korzystny układ
katalizatora i stabilizatora, dodatek 0,03% molowych octanu
manganu, 0,03% molowych octanu antymonu i 0,06% molo-
wych fosforanu względnie fosforu trójfenyłu w stosunku
do ilości użytego tereftalanu dwumetylu - Ludewig H., Po-
lyesterfasern, Berlin 1965, s. 96.

Jakkolwiek rozpuszczalne związki antymonu wykazują
dobrą aktywność katalityczną w reakcji polikondensacji, ka-
talizując jedynie nieznacznie reakcje rozkładu i reakcje ubo-
czne, posiadają one jednakże tę wadę, że w warunkach rea-
kcji redukują się stosunkowo łatwo do metalicznego anty-
monu i wskutek tego nadają polikondensatowi mniej lub wię-
cej szare zabarwienie. Usunięcie tej wady przez zastosowanie
jako katalizatorów polikondensacji związków innych metali
pociąga za sobą w ogólności wady innego rodzaju. Prawie
zawsze związki tych metali albo okazują się mniej aktywne
od związków antymonu, wskutek czego przy użyciu ich
w takich samych ilościach molowych należy się liczyć z prze-
dłużeniem czasu reakcji potrzebnego do uzyskania poli-
estru o określonym ciężarze cząsteczkowym, lub też trzeba je ra-
zem z katalizatorem przeestryfikowania zdezaktywować
przez z wielu względów korzystny dodatek stabilizatorów
fosforinowych lub fosforanowych, albo też katalizują one
reakcje uboczne i reakcje rozkładu znacznie silniej niż zwią-
ki antymonu.

Znane jest już również stosowanie jako katalizatorów polikondensacji rozpuszczalnych związków tytanu. Związki te według badań H. Zimmermanna: *Faserforsch. u. Textiltech.*, 73, nr 11 (1962), s. 481–90 przewyższają jeszcze wyraźniej pod względem aktywności katalitycznej porównywalne z nimi związki antymonu nie wywołując przy tym reakcji ubocznych w szkodliwych rozmiarach. Posiadają one jednakże tę wadę, że zabarwiają polikondensat na żółto-brązowo, chyba że przyjmie się czas reakcji tak krótki, jaki w praktyce przemysłowej w szeroko rozpowszechnionych metodach ciągłych nie da się ze względów aparaturowych utrzymać, lub też gdy stężenie katalizatora będzie tak niskie, iż nie będzie można osiągnąćżądanego stopnia polikondensacji w czasach technicznie do przyjęcia. Tę ostatnią trudność można wprawdzie ominąć przez to, że nie dezaktywuje się katalizatora przeestryfikowania przed rozpoczęciem reakcji polikondensacji tak, że w efekcie polikondensacja jest w dostatecznym stopniu katalizowana przez synergiczne działanie katalizatorów przeestryfikowania i polikondensacji, jednakże uzyskane w ten sposób poliestry posiadają znowu tę wadę, że skutkiem reakcji ubocznych katalizowanych w trakcie polikondensacji przez katalizator przeestryfikowania, wykazują niedostateczną stabilność cieplną, utrudniającą względnie uniemożliwiającą ich dalsze przetwórstwo.

Stwierdzono, że wady te, ograniczające stosowanie rozpuszczalnych związków tytanu jako katalizatorów polikondensacji, można usunąć dodając do zawierających katalizatory tytanowe mieszanin reakcyjnych dodatkowo katalityczne ilości takich związków, lub też wywołując ich powstawanie w warunkach reakcji, których ogólną cechą stanowi to, że zawierają ją aktywne atomy wodoru oraz ich wartość pK_a leży w granicach 8–10, przy czym wartość pK_a jest ujemnym logarytmem stałej dysocjacji, porównaj Fieser und Fieser, *Lehrbuch der Organ.Chemie*, Weinheim 1954, s. 474. Zdefiniowane w ten sposób związki muszą następnie być trwałe w warunkach reakcji, zachowując przy tym swoje aktywne atomy wodoru, które nie mogą być usunięte przez reakcje estryfikowania i przeestryfikowania.

Stwierdzono, że szczególnie przydatnymi związkami tego rodzaju są przede wszystkim podfosforyny, ulegające w warunkach reakcji powolnemu rozkładowi na fosforany oraz na zapobiegający zabarwieniu polikondensatu fosforowodor, następnie związki fenolowe, które można również skondensować, jak na przykład kwasy hydroksyizoftalowe lub hydroksytereftalowe względnie ich estrы alkilowe, dalej imidy aromatycznych kwasów dwukarboksylowych oraz karbazol.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania politereftalanów alkilenów z tereftalanów dwualkiliów i glikoli w obecności znanych katalizatorów przeestryfikowania, ewentualnie stabilizatorów jak również znanych rozpuszczalnych w mieszaninie reakcyjnej katalizatorów tytanowych, polegający na dalszym dodawaniu w ilościach katalitycznych podfosforynów, kwasów hydroksyizoftalowych, hydroksytereftalowych względnie ich estrы alkilowych, imidów kwasów dwukarboksylowych lub karbazolu.

Mechanizm działania tych związków nie jest w szczególności znany, jednakże można przypuszczać, że polega głównie na wyparciu alkoholu winylowego względnie aldehydu octowego z silnie zabarwionych tytanianów winylu, tworzących się pod koniec reakcji z tytanianów hydroksyalkilów oraz powstałego w reakcjach rozkładu aldehydu octowego, skoro tylko stop na skutek wzrostu ciężaru cząsteczkowego zawartych w nim makrocząsteczek ulegnie w dużym stopniu zubożeniu w grupy hydroksylowe.

Zastosowanie określonych podfosforynów jako katalizatorów polikondensacji, jak również ich kombinacji z ftala-

nami manganu jako fotostabilizatorów do poliestrów było już proponowane. Podczas gdy proponowany jako katalizator polikondensacji podfosforyn magnezu jest do zamierzonego celu, przynajmniej w obecności powszechnie używanych stabilizatorów, praktycznie całkowicie nieskuteczny, jak też sądząc na podstawie opublikowanych temperatur topnienia otrzymanych za pomocą niego poliestrów wywołuje on reakcje uboczne, to działające fotostabilizujące kombinacje zawierające podfosforyny były opisane jedynie wspólnie z tlenkiem antymonu jako katalizatorem polikondensacji, przy czym żółto-brązowe zabarwienie, które wywołują związki tytanu w ogóle nie występuje. Te powszechnie opisane sposoby nie są bynajmniej zbliżone do sposobu według wynalazku, w którym stosuje się podfosforyny. Zastosowanie 2,5-dwuhydroksytereftalanu dwuetylu ewentualnie w kombinacji z salolem było wprawdzie proponowane do fotostabilizacji politereftalanu etylenu, jednakże związki te były dodawane do całkowicie już skondensowanego poliestru, a więc nie jako składniki układu katalizator/stabilizator.

Właściwości poliestrów otrzymanych zgodnie z podanymi dalej przykładami badano w następujący sposób:

Jako miernik osiągniętego stopnia polikondensacji przyjęto, "lepkość zredukowaną" (η_{zred}) przy stężeniu polimeru 1 g w 100 ml roztworu. Jako rozpuszczalnik stosowano mieszaninę fenolu z 2,2,4,4-czterochloroetanem w stosunku wagowym 3 : 2, temperatura pomiaru wynosiła 25°C.

$$\eta_{\text{zred}} = \eta_{\text{wzgl}} - 1 = \frac{t_1}{t_0} - 1$$

gdzie t_1 oznacza czas przepływu roztworu, a t_0 czas przepływu rozpuszczalnika, oznaczone za pomocą wiskozymetru kapilarnego Ubbelohde'a.

W celu oznaczenia zawartości dwuglikolu określono maksimum piku temperatury topnienia za pomocą kalorymetru różnicowego, model DSC-1, firmy Perkin Elmer. Maksimum to zmienia swoje położenie w zależności od zawartości dwuglikolu w sposób następujący:

% zawartość dwuglikolu (DEG)	Maksymalna temperatura topnienia°C
0,4	262
0,8	260
1,2	258,5
1,6	257
2,0	255

Jak można wywnioskować na podstawie wielkości entalpii odpowiadających tym temperaturom topnienia – 9,8 Kal/g – zawartość DEG w granicach do 1,2% praktycznie nie obniża osiągalnego stopnia krystalizacji i związanych z nią właściwości mechanicznych kształtek wykonanych z poliestru, takich jak zależność wydłużenia od naprężenia względnie modułu sprężystości.

Dalej oznaczano stężenie grup karboksylowych w poliestrze metodą H. Pohl'a – *Analitic.Chem.* 26, 1614 (1954) przez miareczkowanie polimeru w roztworze alkoholu benzylowego z chloroformem. Stężenie grup karboksylowych daje punkt odniesienia do oceny zakresu inicjowanych cieplnie i katalitycznie reakcji rozkładu, zachodzących w czasie reakcji polikondensacji i pozwala wyciągnąć wnioski odnośnie stabilności cieplnej stopu poliestru w dalszym przetwórstwie. W praktyce od politereftalanu etylenu nadającego się do produkcji włókien i wykazującego wartość η_{zred} rzędu 0,75 wymaga się, by stężenie grup karboksylowych wynosiło około 10 lub poniżej 40 mval/kg.

Stabilność cieplną polimerów oznaczano następnie metodą bezpośrednią, ogrzewając próbkę w atmosferze azotu

we wspomnianym wyżej kalorymetrze różnicowym do temperatury 300°C z prędkością 16°C/min, utrzymując ją w tej temperaturze przez 15 minut, ochładzając do temperatury 130°C i powtarzając ten cykl trzykrotnie. Jeśli w ostatnim cyklu po przekroczeniu piksu temperatury topnienia aż do 320°C nie nastąpi odchylenie przebiegu krzywej od linii podstawowej, gdyż odchylenie wskazuje na występowanie reakcji rozkładu, stanowi to gwarancję, że stabilność cieplna polimeru jest wystarczająca, jak to stwierdzono na podstawie badań porównawczych różnych granulatów poliestrów o znanych własnościach przetwórczych. Zabarwienie stopionego poliestru porównywano wizualnie z wzorcowymi roztworami wodnymi barwnika Pontamine Catechu 3G Du Pont'a. Roztwory wzorcowe oznaczono następująco:

- 0 = woda destylowana
1 = 0,00025 g barwnika w 100 ml wody
2 = podwójna ilość barwnika jak we wzorcu 1
3 = potrójna ilość barwnika jak we wzorcu 1 i tak dalej.

P r z y k ł a d I. 58,2 g tereftalanu dwumetylu, 46,5 g glikolu etylenowego, 0,003 g octanu cynku, 0,0086 g tytaniau butylu i 0,018 g podfosforynu magnezu przeestryfikowuje się w atmosferze czystego azotu przy ciągłym mieszaniu w ciągu dwóch godzin w temperaturze 200°C, po czym oddestylowuje się 20 ml metanolu. Następnie dodaje się 0,015 g fosforynu trójfenyli i podnosi temperaturę w ciągu dalszej godziny do 270°C, obniżając jednocześnie w tym czasie ciśnienie do 0,5 Torr, po czym miesza się przez następne cztery godziny przy ciśnieniu 0,1 Torr i temperaturze 270°C. Otrzymany w ten sposób produkt charakteryzował się następującymi wskaźnikami:

η_{zred} :	1,05
COOH:	30 mval/kg
DEG:	1,0%
Barwa:	2
Stabilność cieplna:	dobra

P r z y k ł a d II. Postępowano jak w przykładzie 1, przy czym podfosforyn magnezu zastąpiono 0,006 g podfosforynu wapnia. Otrzymany w ten sposób produkt charakteryzował się następującymi wskaźnikami:

η_{zred} :	1,10
COOH:	24 mval/kg
DEG:	0,8%
Barwa:	2
Stabilność cieplna:	dobra

P r z y k ł a d III. Postępowano jak w przykładzie 1, przy czym podfosforyn magnezu zastąpiono 0,006 g podfosforynu manganu. Otrzymany w ten sposób produkt charakteryzował się następującymi wskaźnikami:

η_{zred} :	1,01
COOH:	27 mval/kg
DEG:	0,9%
Barwa:	4
Stabilność cieplna:	dobra

P r z y k ł a d IV. Postępowano jak w przykładzie 1, przy czym podfosforyn magnezu zastąpiono 0,006 g podfosforynu potasu. Otrzymany w ten sposób produkt charakteryzował się następującymi wskaźnikami:

η_{zred} :	1,07
COOH:	31 mval/kg
DEG:	1,0%
Barwa:	3
Stabilność cieplna:	dobra

P r z y k ł a d V. Postępowano jak w przykładzie 1, przy czym octan cynku jak i podfosforyn magnezu zastąpiono łącznie 0,008 g podfosforynu cynku. Czas przeestryfikowania wynosił również dwie godziny. Otrzymany w ten sposób produkt charakteryzował się następującymi wskaźnikami:

η_{zred} :	1,12
COOH:	30 mval/kg
DEG:	1,0%
Barwa:	4
Stabilność cieplna:	dobra

P r z y k ł a d VI. Postępowano jak w przykładzie 1, przy czym podfosforyn magnezu zastąpiono 0,012 g estru dwumetylowego kwasu 5-hydroksyizoftalowego. Otrzymany w ten sposób produkt odznaczał się następującymi wskaźnikami:

η_{zred} :	0,985
COOH:	25 mval/kg
DEG:	nie oznaczono
Barwa:	4
Stabilność cieplna:	dobra

P r z y k ł a d VII. Postępowano jak w przykładzie 1, przy czym podfosforyn magnezu zastąpiono 0,010 g estru dwumetylowego kwasu 2,5-dwuhydroksytereftalowego. Otrzymany w ten sposób produkt charakteryzował się następującymi wskaźnikami:

η_{zred} :	0,990
COOH:	30 mval/kg
DEG:	nie oznaczono
Barwa:	3
Stabilność cieplna:	dobra

P r z y k ł a d VIII. Postępowano jak w przykładzie 1, przy czym podfosforyn magnezu zastąpiono ftalimidem w następujących ilościach:

- a) 0,006 g b) 0,009 g c) 0,012 g

Otrzymane w ten sposób produkty charakteryzowały się następującymi wskaźnikami:

	a)	b)	c)
η_{zred} :	1,105	1,180	1,150
COOH:	26	30	28
DEG:	0,8	1,0	0,8
Barwa:	4	3	5
stabilność cieplna:	dobra	dobra	dobra

P r z y k ł a d IX. Postępowano jak w przykładzie 1, przy czym podfosforyn magnezu zastąpiono karbazolem w następujących ilościach:

- a) 0,006 g b) 0,009 g c) 0,012 g

Otrzymane w ten sposób produkty charakteryzowały się

następującymi wskaźnikami:

	a)	b)	c)
η_{red} :	1,104	1,099	1,078
COOH:	24	30	28
DEG:	0,5	0,8	0,6
Barwa:	3	5	5
Stabilność cieplna:	dobra	dobra	dobra

W podanych wyżej doświadczeniach czas reakcji ustalano z zasady na ponad 4 godziny przy temperaturze 270°C i próżni poniżej 0,5 Torr z tego względu, że zabarwienie produktu wywołane przez tytan staje się tym wyraźniejsze, im dłuższy jest czas reakcji. Ponieważ jednak celem wynalazku jest wyeliminowanie wywołanego przez katalizatory tytanowe zabarwienia, niezależnie od aktualnie posiadanych możliwości aparaturowych, liczone się z ewentualnością przewlekłych czasów reakcji jak również z najkorzystniejszymi spodziewanymi w praktyce okolicznościami.

Powtórzone więc przykład VIIIa i czas, w ciągu którego utrzymywano temperaturę i próżnię poniżej 0,5 Torr, skrócono z 4 do 3 godzin. Otrzymany w ten sposób produkt wykazał barwę 1–2, podczas gdy wartość η_{red} wyniosła 0,980 a więc znacznie powyżej wartości wchodzącej w rachubę przy produkcji włókien, która to wartość w tym przypadku powinna wynosić 0,75.

Następnie doświadczenie powtórzono w ten sposób, że zmniejszono ilość użytego tytanianu butylu do 0,005 g, a powyżej, bliżej opisane stadium końcowe reakcji polikondensacji przedłużono z powrotem do czterech godzin. Otrzymany w ten sposób produkt posiadał barwę również rzędu 1–2, podczas gdy wartość η_{red} oznaczono na 0,77.

Jakkolwiek w przytoczonych wyżej przykładach zastosowano jedynie tytanian butylu, to w równej mierze mogą znaleźć zastosowanie takie związki tytanu, jak tytaniany alkilów i aryłów, jak również produkty ich częściowej hydrolizy, na przykład tytaniany polimeryczne, sole tytanowe kwasów karboksylowych, halogenki tytanowe i inne, o ile tylko są rozpuszczalne w mieszaninie reakcyjnej, albowiem we wszystkich przypadkach związki tego rodzaju, z uwagi na panujące w mieszaninie reakcyjnej warunki, przekształcają się na odpowiednie tytaniany hydroksyalkilów, które praktycznie występują same w chwili rozpoczęcia reakcji polikondensacji. Z tego względu sposób według wynalazku nie ogranicza się tylko do stosowania tytanianu butylu jako związku katalitycznie aktywnego, lecz rozciąga się również na wszystkie, odpowiadające aktualnemu stanowi techniki, rozpuszczalne związki tytanu, ponieważ zarówno pod względem katalitycznej aktywności jak i własności zabarwienia otrzymanych z ich pomocą polimerów są w pierwszym przybliżeniu między sobą porównywalne.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania politereftalanów alkilenów z tereftalanów dwualkilów i glikoli w obecności znanych katalizatorów przeestryfikowania, ewentualnie stabilizatorów, jak również znanych rozpuszczalnych w mieszaninie reakcyjnej, zawierających tytan katalizatorów polikondensacji, znamienny tym, że do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się dodatkowo w ilościach katalitycznych podfosforyny, kwasy hydroksyizoftalowe, hydroksytereftalowe względnie ich estry, imidy kwasów dwukarboksylowych lub karbazol.