



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57 033

65, 17/003

Kl. 39 ~~18~~

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 26.IV.1965 (P 108 549)

Pierwszeństwo: 27.IV.1964 Wielka
Brytania

MKP C 08 g

17/003

Opublikowano: 28.III.1969

UKD

Właściciel patentu: Canadian Industries Limited, Montreal (Kanada)

Sposób wytwarzania syntetycznych liniowych poliestrów o niskiej lepkości istotnej, zawierających zdyspergowany drobnoziarnisty pigment

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania syntetycznych liniowych poliestrów o niskiej lepkości istotnej, zawierających równomiernie zdyspergowany drobnoziarnisty pigment, bez grudek czy skupień.

Termin „syntetyczne liniowe poliestry” oznacza tworzące błony lub włókna produkty kondensacji kwasów dwukarboksylowych, takich jak kwas tereftalowy, z glikolami o wzorze $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, w którym n oznacza liczbę całkowitą 2—10. Najważniejszym z tych poliestrów jest politereftalan etylenowy, stosowany do wytwarzania błon i włókien. Tkaniny wyprodukowane z włókien z politereftalanu etylenowego są szeroko stosowane i wysoko oceniane. Tkaniny takie schną szybko po praniu, są odporne na gnienie i odznaczają się dużą trwałością.

Czarne włókna z politereftalanu etylenowego do produkcji artykułów włókienniczych wytwarzano dotychczas przez wprowadzenie sadzy do polimeru we wczesnym stadium procesu polimeryzacji. Po uprzedzeniu tego polimeru w postaci stapli, wykorzystywano je do produkcji czarnych tkanin. Czarne włókna w staplach łączy się ewentualnie z włóknem białym uzyskując szeroką gamę odcieni szarych lub tka się je z przędzą kolorową. Podobnie, przed przędzeniem wyprowadza się do polimeru pigmenty innych barw. Ze względu jednak na konieczność dokładnego oczyszczania sprzętu pomiędzy partiami materiału o różnych zabarwie-

2

niach, wprowadzanie pigmentu do polimeru przed przędzeniem jest usprawiedliwione ekonomicznie tylko przy produkcji wielkich ilości włókien.

Zastosowanie ciętych włókien politereftalanu etylenowego hamowało w pewnych przypadkach zjawisko znane jako „pilling”, czyli tworzenie się małych kuleczek na powierzchni tkaniny wskutek skupiania się i plątania licznych końców włókien. Proponowano, na przykład w zgłoszeniu kanadyjskim nr 708138, by tendencję tę zmniejszać drogą redukcji ciężaru cząsteczkowego polimeru w procesie obróbki włókna. W brytyjskim opisie patentowym nr 868497 proponowano zmniejszanie tej tendencji przez przędzenie ciętych włókien z polimerów politereftalanu etylenowego o niższej lepkości istotnej. Stwierdzono jednak, że chociaż włókna przędzone z takich polimerów wykazują odporność na zjawisko „pilling” to jednak polimery te cechuje równocześnie bardzo mały stopień dyspersji sadzy, czyli cząstki sadzy nie dają się łatwo i równomiernie dyspergować w polimerze. Przędzenie polimeru o niskim stopniu dyspersji cząstek sadzy jest bardzo kłopotliwe ze względu na obecność dużej liczby grudek czy zlepków. Wskutek obecności wielu zgrubień i skaz uzyskuje się przędzę niskiej jakości.

Jak wiadomo z kanadyjskiego patentu nr 490196, liniowe, wysoko spolimeryzowane estry kwasu tereftalowego i glikoli (na przykład politereftalan etylenowy) wytwarza się przez estyfikowanie kwa-

su tereftalowego lub jego pochodnej za pomocą glikolu w odpowiedni ester kwasu tereftalowego (reakcja wymiany estrowej), a następnie utworzenie z tego estru politereftalanu etylenowego (reakcja polimeryzacji). W celu wytworzenia czarnego polimeru należy w pewnym stadium procesu dodać do polimeru sadzę. Ze względu na to, że dyspersja sadzy w glikolu jest zwykle dobra, korzystne jest wprowadzenie do reaktora sadzy zdyspersgowanej w ilości około 50% glikolu w stosunku do całej ilości glikolu potrzebnej dla wytworzenia jednej porcji polimeru. Stwierdzono jednak, że początkowo dobra dyspersja sadzy w glikolu pogarsza się podczas reakcji wymiany estrowej i stopniowo następuje skupianie się cząstek sadzy. W trakcie reakcji polimeryzacji liczba grudek czy skupień sadzy zmniejsza się znowu w miarę wzrostu lepkości polimeru i szybkości mieszania w reaktorze. Tak więc, w miarę postępu polimeryzacji jakość końcowej dyspersji sadzy polepsza się. Do niedawna każda próba wytworzenia czarnego polimeru o niskiej lepkości istotnej, czyli czarnego polimeru do wytwarzania włókien nie wykazujących zjawiska „pilling”, kończyła się wytworzeniem polimeru o bardzo słabej dyspersji sadzy, głównie wskutek trudności prowadzenia intensywnego mieszania w reaktorze ze względu na niską lepkość polimeru i związane z tym zmniejszenie redispersji zlepeków sadzy. Taki polimer o niskiej lepkości istotnej, ze słabo zdyspersgowaną sadzą jest trudny do obróbki, ponieważ skupienia sadzy gromadzą się na filtrach dysz przedziałniczych. Wytworzona przędza zawiera zwykle nadmierne skupienia sadzy w niektórych miejscach powodujące skazy i zmniejszające wytrzymałość włókien.

Celem wynalazku jest opracowanie takiego sposobu wytwarzania syntetycznych liniowych poliestrów o lepkości istotnej 0,35—0,55, korzystnie 0,40—0,50, który pozwoliłby uniknąć wyżej wymienionych wad.

Termin „lepkość istotna” oznacza lepkość właściwą przy stężeniu zerowym, a wyznacza się ją przez określenie lepkości właściwej roztworu polimerowego po kolejnych rozcieńczaniach świeżym rozpuszczalnikiem i ekstrapolację dokonanych pomiarów do stężenia zerowego.

W przypadku niniejszego wynalazku lepkość istotną mierzono w temperaturze 25°C z zastosowaniem ortochlorofenolu jako rozpuszczalnika w zmodyfikowanym lepkościomierzu Ostwalda.

Sposób według wynalazku polega na wytworzeniu pigmentowanego syntetycznego liniowego poliestru, na przykład politereftalanu etylenowego o normalnej lepkości istotnej, czyli o lepkości istotnej 0,60—0,70, dodaniu czynnika depolimeryzującego, takiego jak glikol, na przykład etylenowy, do autoklawu polimeryzacyjnego pod bardzo lekką próżnią. Glikol reaguje niemal natychmiast z polimerem i depolimeryzuje go w produkt o zasadniczo niższej liczbie jodowej, nie powodując równoczesnego skupiania się cząstek pigmentu. Następnie należy ustalić odpowiednie warunki polimeryzacji w celu wytworzenia końcowego produktu o żądanej niskiej lepkości istotnej.

Sposób według wynalazku umożliwia praktycz-

nie polimeryzację normalnej porcji czarnego polimeru tereftalanu etylenowego do momentu, gdy lepkość istotna osiągnie normalną wysokość około 0,66. W tym stadium ewentualne skupienia sadzy zostały dobrze zdyspersgowane na skutek intensywnego mieszania. Następnie, do naczynia polimeryzacyjnego dodaje się glikol etylenowy, korzystnie porcjami. Następuje niemal natychmiastowa depolimeryzacja polimeru tak, że nie zachodzi ponowna aglomeracja cząstek sadzy. Dzięki stopniowemu wprowadzaniu glikolu etylenowego do polimeru stopień depolimeryzacji tego polimeru można dokładnie wyznaczyć, na przykład drogą obserwacji zmiany poboru mocy prądu elektrycznego, którym zasilane jest mieszanio w naczyniu. Gdy lepkość istotna spadnie poniżej żadanego poziomu, czyli poniżej 0,45, zwiększa się ją ponownie przez zastosowanie pełnej próżni w naczyniu polimeryzacyjnym.

Przykład. W kotle z nierdzewnej stali miesza się 100 części wagowych tereftalanu metylu i 23,3 części wagowych glikolu etylenowego, po czym ogrzewa się tę mieszaninę do temperatury 150°C w celu stopienia tereftalanu. Następnie dodaje się, mieszając, mieszaninę 2 części sadzy i 47,7 części glikolu etylenowego. Sadzę uprzednio przepuszczano w sposób ciągły w ciągu 6 godzin przez homogenizator akustyczny i przesączono przez 25 mikronowy filtr tak, że nie zawierała żadnych niezdyspersgowanych cząstek. W celu przyspieszenia reakcji dodaje się roztwór odpowiedniego katalizatora estryfikującego. Metanol usuwa się z naczynia podnosząc temperaturę stopniowo do 225°C, po czym usuwa się nadmiar glikolu. Ciśnienie redukuje się stopniowo do 0,5 mm, podnosząc równocześnie temperaturę do 278°C. Oba te parametry utrzymuje się na tym poziomie do momentu, gdy watomierz mierzący pobór mocy przez mieszanio nie wykaże przyrostu odpowiadającego liczbie jodowej 0,66. W tym stadium wprowadza się suchy gazowy azot i przez odpowiednie ustalenie przepływu azotu utrzymuje się słabą próżnię. Następnie do zawartości autoklawu dodaje się 0,67 części glikolu etylenowego, po czym dodaje się dalsze porcje po 0,1 części glikolu, aż do zredukowania mocy do poziomu odpowiadającego liczbie jodowej 0,48. Po 10-minutowym ponownym zastosowaniu pełnej próżni, przyrost mocy odpowiada liczbie jodowej 0,50. Uzyskany polimer 1 wytłacza się.

Drugą porcję polimeru 2 wytwarza się podobnie z tym, że nie prowadzi się wstępnej polimeryzacji polimeru do uzyskania liczby jodowej powyżej 0,50.

Oba wytworzone w ten sposób polimery wykazują identyczne lepkości istotne. Z obu polimerów wykonano mikrotomowe płytki o grubości 10 mikronów i porównano, przy czterystokrotnym powiększeniu, z zestawem standardowych zdjęć polimerów różnej jakości pod względem aglomeracji sadzy. Wartość 1 oznacza polimer zawierający kilka skupień 5—10 mikronów w polu widzenia, a wartość 4 oznacza polimer zawierający dużą liczbę skupień do 40 mikronów w polu widzenia. Stwierdzono, że wytworzony korzystnym sposobem polimer 1 o niskiej liczbie jodowej ma wartość poniżej 1, a wytworzony standardowym sposobem

polimer 2 o niskiej liczbie jodowej ma wartość 3—4.

Polimer 2 nie można zadowalająco prząść przez filtr stosowany zwykle do przedzenia polimeru zawierającego dobrze zdyspergowane cząstki pigmentu. Przedzenie było możliwe przy zastosowaniu grubego, mniej wydajnego filtra. Uzyskane włókna zawierały jednak dużą liczbę skaz powierzchniowych wskutek obecności dużych skupień sadzy. Skazy te utrudniały dalszą obróbkę włókienniczą tych włókien.

Natomiast polimer 1 dawał się prząść łatwo z zastosowaniem filtru standardowego. Przędza zawierała bardzo niewiele skaz powierzchniowych, dzięki czemu nadawała się doskonale do wyciągania i obróbki włókienniczej.

Depolimeryzacja czarnego polimeru o normalnej liczbie jodowej nie musi być oczywiście ograniczona do procesu, w którym do reaktora polimerizacyjnego wprowadza się glikol. Obok glikolu można stosować inne czynniki depolimeryzacyjne, takie jak monomer tereftalanu etylenowego lub para wodna z tym, że korzystne jest stosowanie glikolu etylenowego. Podobnie, zamiast w autoklawie można prowadzić depolimeryzację przy przedzeniu, łącząc czarny polimer o normalnej liczbie jodowej z odpowiednim czynnikiem depolimeryzacyjnym. Depolimeryzacja w autoklawie jest jednak korzystna ze względu na łatwość i dokładność regulowania lepkości istotnej polimeru. Poza tym, sposób według wynalazku nie jest oczywiście ogra-

niczony do dyspergowania sadzy w syntetycznym liniowym poliestrze o niskiej liczbie jodowej, lecz odnosi się również do innych drobnoziarnistych pigmentów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania syntetycznych liniowych poliestrów o niskiej lepkości istotnej, zawierających zdyspergowany drobnoziarnisty pigment nierozpuszczalny w poliestrze, **znamienny tym**, że pigment dodaje się do częściowo spolimerizowanego liniowego poliestru, a poliestr ten polimeryzuje się dalej do uzyskania stosunkowo wysokiego ciężaru cząsteczkowego przy równoczesnym wzroście lepkości i polepszeniu dyspersji pigmentu, a następnie redukuje się szybko ciężar cząsteczkowy i lepkość pigmentowanego liniowego poliestru do żadanego poziomu bez jakiegokolwiek większej zmiany stopnia dyspersji pigmentu w poliestrze.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako pigment stosuje się sadzę.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że lepkość istotną syntetycznego liniowego poliestru doprowadza się do wartości 0,35—0,55.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ciężar cząsteczkowy i lepkość liniowego poliestru redukuje się przez dodanie glikolu etylenowego do polimeru.