

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

59009

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 4.IX.1965 (P 110 709)

Pierwszeństwo: 24.IX.1964 Francja

Opublikowano: 31.I.1970

Kl. 39 ^{65, 17/04}MKP C 08 g ^{19/04}

Właściciel patentu: Société Rhodiaceta, Paryż (Francja)

Sposób wytwarzania politereftalanów metylenowych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania politereftalanów metylenowych stosowanych do produkcji włókien i błon.

Zwykle politereftalany wytwarza się przez polikondensację ogrzewając pochodną kwasu tereftalowego, jak na przykład tereftalan bis-(omega-hydroksy-n-alkilowy), który otrzymuje się przez reakcję glikolu z kwasem tereftalowym lub przez reakcję wymiany estrowej pomiędzy glikolem i estrem kwasu tereftalowego.

Jednym z powszechnie stosowanych politereftalanów metylenowych jest politereftalan etylenowy otrzymywany przez reakcję wymiany estrowej pomiędzy tereftalanem metylowym i glikolem etylenowym, a następnie polikondensację utworzonego tereftalanu bis-(beta-hydroksyetylowego) przez ogrzewanie pod zmniejszonym ciśnieniem.

Inne sposoby wytwarzania politereftalanu etylenowego polegają na bezpośrednim działaniu kwasu tereftalowego na glikol etylenowy lub na tlenek etylenowy. Otrzymany tereftalan bis-(beta-hydroksyetylowy) poddaje się polikondensacji.

Polikondensację prowadzi się w obecności katalizatora. Proponowano do tego celu liczne katalizatory, ale większość z nich nie tylko ułatwia polikondensację, ale powoduje także degradację powstałego polimeru albo wywiera niekorzystny wpływ na jego barwę i przezroczystość. Do wytwarzania włókien pożądanym jest polimer koloru

2

prawie białego, a do wytwarzania błon — polimer przezroczysty, jasny.

Najczęściej stosowanym katalizatorem jest tlenek antymonawy. Wadą jego jest dość trudna rozpuszczalność w mieszaninie reakcyjnej, a w celu uzyskania wystarczającego efektu katalitycznego musi być używany w większych stężeniach.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania politereftalanów metylenowych, znamieny tym, że jako katalizator polikondensacji tereftalanów bis-(omega-hydroksy-n-alkilowych) stosuje się aminotrójetanolan bizmutawy, o wzorze przedstawionym na rysunku, opisany przez W. T. Millera, J. Am. Chem. Soc. 62, 2707—2709/1940.

Jako katalizatory polikondensacji tereftalanów bis-(omegahydroksy-n-alkilowych) proponowano stosowanie różnych związków bizmutu, takich jak tlenek, sole słabych kwasów (mrówczan, octan, szczawian, stearynian, ftalany) lub sole lotnych kwasów (chlorek i azotan). Stwierdzono, że aminotrójetanolan bizmutawy posiada efekt katalityczny zdecydowanie wyraźniejszy niż znane już sole bizmutu. Produkt ten jest związkiem chemicznym ściśle określonym, co pozwala na wprowadzanie go do polikondensacji w dawkach odtwarzalnych. Te własności nie występują w przypadku innych związków bizmutu, na przykład tlenku, który jest zawsze mniej lub więcej uwodniony.

W stosunku do tlenku antymonu aminotrójetanolan bizmutawy jest łatwiej rozpuszczalny w mie-

szanie reagującej, poza tym może być stosowany w mniejszych ilościach. Stwierdzono, że 5 części wagowych bizmutu w aminotrójetanolu bizmutawym na milion części wagowych polimeru daje rezultat taki, jak zastosowanie tlenku antymonu w ilości odpowiadającej 300 częściom wagowym antymonu na milion części wagowych polimeru.

W przypadku, gdy tereftalany bis-(omega-hydroksy-n-alkilowe) są wytwarzane przez reakcję wewnętrzną wymiany estrowej pomiędzy estrem kwasu tereftalowego i glikolu, katalizator polikondensacji, według wynalazku może być dodany do reagentów przed lub po wewnętrznej wymianie estrowej. Aminotrójetanol bizmutawy nie ma szkodliwego wpływu na reakcję wewnętrzną wymiany estrowej; stwierdzono nawet lekkie działanie katalityczne. Zaleca się jednak stosowanie klasycznego katalizatora wewnętrznej wymiany, takiego jak octan wapniowy lub octan manganawy.

Aminotrójetanol bizmutawy stosuje się w ilości odpowiadającej 5–200 częściom wagowym bizmutu, korzystnie 10–55 częściom wagowym bizmutu na milion części wagowych tereftalanu metylu. Efekt katalityczny nie zmniejszy się, ale też nie zwiększy się, jeśli przekroczone zostanie stężenie 200 części wagowych bizmutu na milion części tereftalanu.

Reakcję polikondensacji prowadzi się w temperaturach zwykle stosowanych przy polikondensacji tereftalanów bis-(omega-hydroksy-n-alkilowych), korzystnie w temperaturze 270–292 °C.

Niżej zamieszczone przykłady podane są w celu zilustrowania sposobu według wynalazku.

Przykłady I–IX zebrane w tablicy I przedsta-

wiają wyniki polikondensacji prowadzonych w sposób następujący:

W 10 litrowym balonie szklanym przeprowadza się reakcję wewnętrzną wymiany estrowej pomiędzy 3298 g (17 moli) tereftalanu metylowego i 2635 g (42,5 mola) glikolu etylenowego w obecności katalizatora wewnętrznej wymiany estrowej. Po oddestylowaniu metanolu i nadmiaru glikolu etylenowego masę reakcyjną przenosi się do 7,5 litrowego autoklawu z mieszadłem. Do reagentów, które mają temperaturę około 250 °C dodaje się katalizatora polikondensacji w zawieszynie glikolowej i 0,5% wagowych w stosunku do polimeru — tlenku tytanowego, również w zawieszynie w glikolu etylenowym. Następnie ogrzewa się masę reakcyjną w temperaturze 250 °C mieszając, pod ciśnieniem atmosferycznym i oddestylowuje całkowicie glikol etylenowy. Po oddestylowaniu glikolu temperaturę podnosi się od 250 °C do temperatury T, wybranej dla polikondensacji, obniżając stopniowo ciśnienie w autoklawie do około 2,5 mm słupa rtęci. Wreszcie w ostatniej fazie, nazwanej w tablicy I fazą polikondensacji obniża się ciśnienie aż do 0,2 mm słupa rtęci, utrzymując masę reakcyjną w temperaturze T. Czas trwania tej ostatniej fazy zmienia się w zależności od rodzaju i ilości katalizatorów i w zależności od temperatury T.

Porównanie przykładów III, VIII i IX wskazuje na wyższość działania katalitycznego aminotrójetanolu bizmutawego w stosunku do działania innych związków bizmutu, w tym przypadku tlenku i octanu. Stwierdza się, że polimer otrzymany w obecności tlenku bizmutawego posiada lepkość istotną wyraźnie niższą od lepkości istotnej polimeru otrzymanego przy użyciu aminotrójetanolu bizmutawego. W przypadku octanu bizmutawego lepkość istotna jest taka sama, ale czas trwania fazy polikondensacji jest dłuższy.

Tablica I

Nr przykłądu	Katalizator wymiany estrowej		Katalizator polikondensacji		Faza polikondensacji		Własności polimeru		P.R. 4) °C
	Rodzaj	Ilość	Rodzaj	Ilość 1)	T °C	Czas trwania w min.	Lepkość 2) istotna	G.T. COOH 3)	
I	Octan manganowy	1,590 g	Bi(OCH ₂ CH ₂) ₃ N	55	285	65	0,66	29	259
II	„	„	„	20	285	70	0,66	28	260
III	„	„	„	10	285	70	0,67	32	261
IV	„	„	„	10	275	135	0,71	35	260
V	Octan cynkowy	0,590 g	„	10	275	95	0,65	29	260
VI	Octan wapniowy	2,810 g	„	20	285	115	0,66	23	261
VII	Podfosforyn manganawy	1,913 g	„	20	280	155	0,58	23	262
VIII	Octan manganawy	1,590 g	Bi ₂ O ₃	10	285	75	0,56	51	260
IX	„	1,590 g	Octan bizmutawy	10	285	105	0,67	23	259

1) Części wagowe bizmutu na milion części wagowych tereftalanu metylowego

2) Lepkość istotna oznaczona w 25 °C dla roztworu 0,5% wagowo-objętościowych polimeru w orto-chlorofenolu

3) G. T. COOH = Liczba końcowych grup COOH na tonę polimeru

4) P. R. = punkt mięknięcia oznaczony metodą penetrometryczną (zasada oznaczania podana przez O. B. Edgar i E. Ellery, J. Chem. Soc. 2633-2638 (1952))

Przykłady X i XI zebrane w tablicy II dotyczą wytwarzania politereftalanu etylenowego modyfikowanego przez dodanie soli cynkowej adypinianu metylowego $[\text{CH}_3\text{—O—CO}(\text{CH}_2)_4\text{—COO}]_2\text{Zn}$ do wyjściowych reagentów tereftalanu metylowego i glikolu etylenowego, według francuskiego opisu patentowego nr 1 352 243. Tak modyfikowany poliester w porównaniu z innymi daje się łatwiej barwić.

W przykładach X i XI wytwarza się poliester jak w przykładach I—IX wymienionych w tablicy I, stosując te same ilości glikolu etylenowego i tereftalanu metylowego.

Przykłady X i XI wykazują wyraźnie wyższą aminotrójetanolanu bizmutowego nad tlenkiem an-

Zalety katalityczne aminotrójetanolanu bizmutowego w stosunku do tlenku antymonowego potwierdzono w skali przemysłowej, prowadząc reakcję w 2 000 litrowym autoklawie stosując 1150 kg tereftalanu metylowego i 720 kg glikolu etylenowego.

Przykłady XII i XIII w tablicy III streszczają warunki procesu i otrzymane wyniki (polimery modyfikowane z dodatkiem 0,5% wagowych tlenku tytanowego).

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania politereftalanów metyle nowych, **znamienny tym**, że jako katalizator re-

Tablica II

Nr przy- kładu	Katalizator wymiany estrowej		Katalizator polikondensacji		Faza polikondensacji		Własności polimeru		
	Rodzaj	Ilość	Rodzaj	Ilość 1)	T°C	Czas trwania w min.	Lepkość 2) istotna	G.T. COOH 3)	P.R 4) °C
X	AMZ ⁵⁾	37,95 g	$\text{Bi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	10	275	125	0,61	90	234
XI	AMZ	„	Sb_2O_3	340	275	125	0,50	101	239

1) Części wagowe bizmutu lub antymonu na milion części wagowych tereftalanu metylowego

2), 3), 4) — te same znaczenia jak w tablicy I

5) AMZ = sól cynkowa adypinianu metylu $[\text{CH}_3\text{—O—CO}(\text{CH}_2)_4\text{—COO}]_2\text{Zn}$

Tablica III

Nr przy- kładu	Katalizator wymiany estrowej		Katalizator polikondensacji		Faza polikondensacji		Własności polimeru		
	Rodzaj	Ilość 1)	Rodzaj	Ilość 1)	T°C	Czas trwania	Lepkość 2) istotna	G.T. COOH 3)	P.R 4) °C
XII	Octan manganawy	110	$\text{Bi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	10	285	3 godziny 35 minut	0,67	30	263
XIII	„	110	Sb_2O_3	340	285	3 godziny 55 minut	0,67	30	262

1) Części wagowe bizmutu lub antymonu na milion części wagowych tereftalanu metylowego

2), 3), 4) — te same oznaczenia jak w tablicy I

tymonawym: lepkość istotna jest wyższa przy mniejszej ilości katalizatora i przy identycznym czasie trwania polikondensacji.

akcji polikondensacji tereftalanów bis-(omega-hydroksy-n-alkilowych) stosuje się aminotrójetanolan bizmutawy.

