



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 4725/85

(51) Int.Cl.5

C 08 G 63/191

(22) Indleveringsdag: 16 okt 1985

(24) Løbedag: 28 jan 1985

(41) Alm. tilgængelig: 16 okt 1985

(44) Fremlagt: 31 aug 1992

(86) International ansøgning nr.: PCT/US85/00136

(86) International indleveringsdag: 28 jan 1985

(85) Videreførelsesdag: 16 okt 1985

(30) Prioritet: 17 feb 1984 US 581166

(71) Ansøger: *Montedison S.p.A.; 31, Foro Buonaparte; 20121 Milano, IT

(72) Opfinder: David Michael *Lee; US, David Alan *Hutchings; US, Gloria Mary *Sieloff; US, George Frederick *Willard; US

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Smeltepindelige aromatiske polyestere samt genstande dannet af polyestrene

(56) Fremdragne publikationer

EP 0072540 A

US pat. nr. 4159365, 4238600

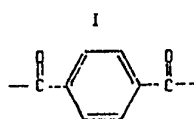
Andre publikationer: The British Polymer Journal, dec. 1980

W. Jerome Jackson, Jr., "Liquid Crystal Polymers. IV.
Liquid Crystalline Aromatic Polyesters", side 154-162

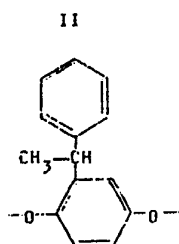
(57) Sammendrag:

4725-85

De smeltepindelige, som flydende krystaller forelig-
gende aromatiske polyestere, der er optisk aniso-
trope i den smeltede fase, omfatter tilbagevendende
molekyldele med formlerne (I) og (II)

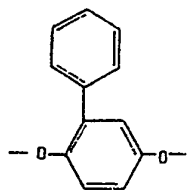


og

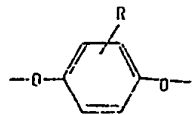


og tilbagevendende molekyldele med formlerne (II) og
(IV)

4725-85



og hvor IV er



hvor R er CH_3 .

Polyesterne ifølge opfindelsen er billige og udviser desuden fuldt tilfredsstillende stivhed, sejhed og styrke.

Opfindelsen angår smeltespindelige aromatiske polyestere, der kan danne flydende krystaller ved smeltning, og som har en for fiberdannelse passende molekylvægt. Endvidere angår opfindelsen formede genstande fremstillet af disse polyestere, såsom fibre, folier eller lignende formede genstande.

Polyestere, der kan danne flydende krystaller ved smeltning, eller sådanne, der udviser optisk anisotropi i den smeltede fase, er kendt. I talrige patentskrifter er sådanne polyestere beskrevet, og nogle er f. eks. generelt beskrevet i en artikel af W.J. Jackson, Jr., publiceret i the British Polymer Journal fra december 1980 med titlen "Liquid Crystal Polymers.IV.Liquid Crystalline Aromatic Polyesters", side 154 til 162. Af side 157, spalte 1 fremgår det, at en polyester fremstillet af terephthal-syre og phenylhydroquinon har et smeltepunkt på ca. 340 °C.

Nogle aromatiske polyestere udviser optisk anisotropi i smeltet tilstand og kan smeltespindes til krystallinske fibre, der ved påfølgende varmebehandling krystalliserer yderligere og i væsentligt omfang opnår en større sejhed. Sådanne varmebehandlede polyesterfibre kan anvendes til talrige og i andre industrielle produkter eller forbrugerprodukter, hvor man ønsker en høj styrke og lav vægt med ledsagende økonomiske og andre fordele. Specifikke anvendelser for sådanne polyestere, der kan danne flydende krystaller ved smeltning, er som forstærkningsmidler til frembringelse af høj styrke til talrige termoplastiske og termohærdende polymere materialer.

Udover, at sådanne polyestere kan anvendes i form af fibre, kan de også formes ved støbning, f.eks. sprøjtestøbning, til mange forskellige genstande med fremragende stivhed, sejhed og styrke.

Fra US patentskrift nr. 4 159 365 kendes en flydende krystallinsk polyester opbygget af terephthalsyre og phenylhydroquinon. Fra EP 72 540 A, eks. 21 kendes en flydende krystallinsk polyester opbygget af terephthalsyre og (1-phenylethyl)hydroquinon. Fra US patentskrift nr. 4 238 600 kendes endvidere en flydende krystallinsk polyester opbygget af terephthalsyre, phenylhydroquinon og tert.butyl hydroquinon. De fleste af disse kendte polyesterere udviser relativt høje smelteintervaller, hvilket bevirker, at de vanskeligt kan smeltespindes og sprøjtestøbes. Blot f.eks. et 20 °C lavere smeltepunkt ville være et betydeligt teknisk fremskridt. Endvidere er de fysiske egenskaber af de fibre, der dannes af disse kendte polyestre, herunder sejheden, ikke helt tilfredsstillende.

Det er således opfindelsens formål at tilvejebringe polyesterere af den her omhandlede art, der udviser lavere smelteintervaller end de hidtil kendte polyestre af denne art, og hvor fibre, der er tildannet af disse polyestre, udviser bedre fysiske egenskaber, herunder bedre sejhed.

Polyesterne ifølge opfindelsen, der er af den i indledningen til krav 1 angivne art, er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 1 angivne.

Det har overraskende vist sig, at polyestrene ifølge opfindelsen, der adskiller sig fra de hidtil kendte polyestre af den her omhandlede art ved, at de indeholder en hidtil ukendt kombination af molekyldele i de angivne forhold, udmærker sig ved, at de sædvanligvis udviser et lavere smeltepunktsinterval end de kendte polyestre af denne art, og ved at fibre, der er fremstillet ud fra polyestrene ifølge opfindelsen, udviser bedre fysiske egenskaber end de tilsvarende kendte fibre, herunder bedre sejhed. Typisk opnås polyesterere med smeltepunkter, der er ca. 20 °C lavere end de i US 4 159 365 eller EP 72 540

beskrevne polyestere.

Særligt foretrukne udførelsesformer for polyestrene ifølge opfindelsen er angivet i krav 2.

5

Opfindelsen angår som nævnt tillige formede genstande der er ejendommelig ved, at de er fremstillet af polyestrene ifølge opfindelsen, herunder varmebehandlede fibre, folier og formede genstande.

10

De omhandlede polyestere kan fremstilles ved omsætning af carboxylsyrer eller derivater deraf svarende til molekyldele med formel I med hydroxylforbindelser svarende til molekyldelene med formel II og III, idet der anvendes i det væsentlige støkiometriske mængdeforhold mellem de to reaktanttyper. Molforholdet mellem komponenterne II og III er fortrinsvis 1:1.

15

Reaktionen kan ske ved opløsningspolymerisation, der er en foretrukken teknik, eller ved smelte- eller emulsionspolymerisation. Som udgangsmaterialer kan anvendes disyrerne, disyrehalogeniderne, diolerne eller estrene ved omesterificering. Den foretrukne metode er som nævnt opløsningspolymerisation, hvor udgangsmaterialet svarende til molekyldel I er terephthaloylchlorid. Den foretrukne udgangsforbindelse for molekyldel II er (1-phenylethyl)-hydroquinon, og den foretrukne udgangsforbindelse for molekyldel III er phenylhydroquinon.

20

25

Polyestrene kan formes til anvendelige, formede genstande, som ovenfor angivet, på i og for sig kendt måde. Polyestrene kan således f.eks. ekstruderes og formes til tabletter til opnåelse af et komprimeret produkt, som kan indføres i en anden ekstruder og formes til vilkårlige genstande, såsom fibre, under anvendelse af en spindedyse eller passende matrice til dannelselse af folier eller plader. Desuden kan materialet sprøjtestøbes i forskellige

30

35

faconer ved konventionel sprøjtestøbeteknik. Når polyestrene formes som fibre, er det hensigtsmæssigt at varmebehandle de dannede fibre. Dette kan gennemføres simpelt ved at indføre fibrene, når de forligger i en afspændt tilstand, i en indifferent atmosfære, såsom nitrogen, der har en tilstrækkelig høj temperatur, og i tilstrækkelig lang tid til at opnå en betydelig forøgelse af sejheden, dvs. en forøgelse af sejheden af mindst ca. 50%. En sådan varmebehandling er også ønskelig ved andre genstande, f. eks. plader, folier og formede genstande.

De anvendte reaktanter bør have polymerkvalitet. For at opnå gode resultater må man som nævnt anvende støkiometriske mængder af reaktanterne. Molforholdet mellem molekyldel II og molekyldel III kan variere over et bredt interval, nemlig mellem 1:4 og 4:1. Det foretrækkes dog at anvende et forhold mellem molekyldelen II og molekyldelen III mellem 1:4 og 2:1. Det optimale forhold er 1:1, dvs. omtrentligt ækvimolære mængder.

Som ovenfor anført bliver molekyldel II fortrinsvis inkorporeret i den termotrope polyester ved at anvende (1-phenylethyl)-hydroquinon som monomer. Den kan indføres i polyesterens form af et esterderivat. Sådanne esterderivater kan fremstilles ud fra (1-phenylethyl)-hydroquinon. En velegnet metode til at syntetisere (1-phenylethyl)-hydroquinon er at omsætte styren med hydroquinon i nærværelse af effektive katalysatiske mængder af en Lewis-syre. Reaktionen gennemføres fortrinsvis ved ca. 135 °C til ca. 145 °C, og det rå produkt oprenses ved diskontinuerlig destillation under vakuum. Ved den foretrukne teknik er fortyndingsmidlet tetraethylenglycol-dimethylether, dvs. et materiale med formlen $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OCH}_3$, som er kommercielt tilgængeligt under varemærket "Tetraglyme". Den foretrukne Lewis-syre er para-toluen-sulfonsyre, og i dette tilfælde foretrækkes det at rense det rå (1-phenylethyl)-hydroquinon-produkt ved destillation under anven-

delse af natriumhydrogensulfit for at neutralisere para-toluensulfonsyre katalysatoren.

Som ovenfor nævnt fremstilles de omhandlede smeltebehandlelige flydende krystallinske aromatiske polyestere fortrinsvis ved opløsningspolymerisation, idet der som udgangsmaterialer f.eks. benyttes terephthaloylchlorid, (1-phenylethyl)-hydroquinon og phenylhydroquinon. Reaktionen forløber glat i nærværelse af en forbindelse, som kan neutralisere den udviklede saltsyre. Eksempler på sådanne forbindelser er de organiske baser, f.eks. alifatiske og aromatiske aminer, især tertiære aminer. Den foretrukne base er pyridin, og det foretrækkes at anvende den i et overskud, f.eks. op til ca. 50% molært overskud. De opløsningsmidler, der anvendes til opløsningspolymerisationen, kan rutinemæssigt udvælges af fagmanden, men det foretrækkes sædvanligvis at anvende lavmolekylære chlorerede carbonhydrider, såsom helt eller delvis chlorerede C_1-C_3 alkaner, såsom trichlormethan og trichlorethan, idet dichlormethan foretrækkes.

Opfindelsen beskrives nærmere i det efterfølgende. Først beskrives en fremgangsmåde til fremstilling af en forbindelse indeholdende den vigtige molekyl del II.

25

Fremstilling af (1-phenylethyl)-hydroquinon.

Til en 50 liter trehalset, rundbundet beholder tilsættes der 5 kg (45,5 mol) hydroquinon (hydroquinon af teknisk kvalitet rekvirerbar fra Eastman Chemical Products, Inc.). Desuden tilføres der 10 liter "Tetraglyme" og 60 g (0,32 mol) para-toluen-sulfonsyre-monohydrat. Man gør brug af en mekanisk omrører med en aksel af slebet glas, og reagensblandingen opvarmes til ca. 140 °C, mens man omrører langsomt. Mens man bibeholder denne temperatur, tilsættes 4,166 kg (40 mol) styren over en periode af ca. 90 minutter. Under tilsætningen af styrenet starter der

35

en let exotherm reaktion, og temperaturen holdes på ca. 140 °C ± ca. 5 °C. Efter at styrentilsætningen er afsluttet, holdes reaktionsblandingen på denne temperatur i ca. 5 timer, hvorefter man afbryder opvarmningen og omrøringen, og man lader blandingen afkøle natten over. Det rå produkt har udseende som en tung motorolie, både hvad angår viskositeten og farven, og den er homogen og fri for suspenderede tørstoffer. Udbyttet er ca. 19,316 kg.

10 Råproduktet renses ved diskontinuerlig destillation fra en 12 liter destillationskolbe med omrører og vakuum og ved hjælp af en 121,92 x 5,08 cm kolonne pakket med et pakkemateriale omfattende ca. 76,2 cm foldet trådnet, en afkølet tilbagesvaler, en varmestyret tilbagesvaler med
15 fordelerorgan, et forlag og dertil knyttede rørforbindelser. Ved en typisk destillation tilføres ca. 10 kg råprodukt, og der tilsættes ca. 31 g natriumhydrogensulfit for at neutralisere para-toluensulfonsyre-katalysatoren. Tabel I viser sammensætningen af destillatet efter en destilla-
20 tion. Ved en redestillation af de reneste fraktioner (fraktionerne 4 og 5) fås et rent produkt af (1-phenyl-ethyl)hydroquinon med en renhedsgrad på over 96%.

25

30

35

Tabel I

Destillation af (1-phenylethyl)-hydroquinon
Vægt af udgangsmateriale 10.000 gram

Fraktion nr.	Vægt g	Temperatur °C		Sammensætning			
		RFX/REB ved P		% Styren	% HQ/TG	% PEHQ	% DPEHQ
10							
1	150	122°/162°	ved 400 Pa	20	80	--	--
2	3030	130°/162°	ved 266 -	<2	95	<2	--
3	2225	124°/189°	ved 533 -	--	95	<3	--
4	925	174°/212°	ved 3332-	--	7	93	--
15							
5	2103	198°/249°	ved 799 -	--	4	94	2
6	142	205°/265°	ved 933 -	--	-	50	50
remanens 1378				--	-	2	85

RFX = tilbagesvaling; REB = destillationskolbe; P = tryk;
HQ = hydroquinon; TG = "Tetraglyme"; PEHQ = (1-phenylethyl)hydroquinon; DPEHQ = Di-(phenylethyl)hydroquinon
- sandsynligvis en blanding af 2,5-DPEHQ og 2,6 DPEHQ.

Polyesteren blev syntetiseret i en reaktor, der var forsynet både med afkølings- og opvarmningsorganer og en tilbagesvaler. Reaktionen blev generelt gennemført under anvendelse af en nitrogenatmosfære og i det væsentlige under atmosfærisk tryk.

Efterfølgende udførelseseksempel illustrerer opfindelsen.

Eksempel

En opløsning af 14,7 kg (68,7 mol) (1-phenylethyl)hydroquinon og 12,8 kg (68,7 mol) phenylhydroquinon, 48,2 kg methylenchlorid og 21,7 til ca. 26,1 kg pyridin tilvejebragtes i reaktionen i reaktoren. Den foretrukne tilsæt-

ningsrækkefølge er (1-phenylethyl)hydroquinon, pyridin, methylenchlorid og phenylhydroquinon. Ca. 27,9 kg (137,4 mol) terephthaloylchlorid blev opløst i ca. 83,7 kg methylenchlorid. Terephthaloylchlorid-opløsningen blev til-

5 sat til diolopløsningen med en hastighed af ca. 2,7 kg per minut i ca. 20 minutter og derpå med en hastighed af ca. 5,4 kg per minut i yderligere 10 minutter, mens man foretog en kraftig omrøring og i det væsentlige holdt reaktorens temperatur på ca. 2 °C. Det er ønskeligt at

10 holde opslæmningens temperatur under ca. 24 °C. Efter afslutning af tilsætningen af terephthaloylchlorid/methylenchlorid-opløsningen fortsatte omrøringen i 1 time ved ca. 2 °C. Der blev derpå tilsat 454 kg afioniseret vand til reaktionsmassen, og opslæmningens stemperatur blev

15 hævet til ca. 41 °C (for at fjerne methylenchloridet ved destillation). Efter at det meste af methylenchloridet, f.eks. ca. 85%, var blevet fjernet, blev opslæmningens temperatur hævet til 85 °C og holdt på denne værdi i ca. 1 time under yderligere fjernelse af methylenchlorid. Den

20 varme opslæmning blev derpå ført til et roterende tromlefilter. Den residuale, våde kage blev derpå genopslæmnet med yderligere 454 kg vand, opvarmet til ca. 85 °C og holdt ved denne temperatur i 1 time, før man igen førte materialet til det roterende tromlefilter. Den våde fil-

25 terkage blev derpå igen opslæmnet under anvendelse af ca. 454 kg acetone, idet opslæmningen opvarmes til ca. 54 °C, hvorved man holder denne temperatur i ca. 1 time. Opslæmningen blev igen filtreret, og den våde kage blev derpå kombineret med yderligere 454 kg acetone, efterfulgt af

30 opvarmning af denne opslæmning igen til ca. 54 °C, hvorved man holdt denne temperatur i 1 time, før man igen separerede tørstofferne ved hjælp af et roterende tromlefilter. Den sluttelige, våde kage blev tørret i en vakuumovn ved ca. 121 °C ved ca. 67,7-88,0 kPa natten over.

35 Den tørrede polymer har et smeltepunkt på ca. 320 °C og et logaritmisk viskositetstal på ca. 0,6 til ca. 1,2 dl

per g ved en koncentration af ca. 0,5 g per 100 ml i et solvent af lige volumina trifluoreddikesyrse og methylenchlorid, målt ved stuetemperatur. Denne termotrope polymer, som er optisk anisotrop i den smeltede fase, kan smeltespindes til fibre, ekstruderes til film eller plader og - som tidligere angivet - sprøjtestøbes til dannelsen af talrige genstande, f.eks. genstande, der har anvendelighed som plader til trykte kredsløb. Som før anført vil sådanne genstande blive varmebehandlet.

10

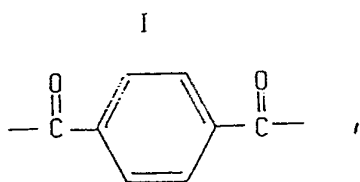
Ved dannelse af fibre, der f.eks. har en monofilamentdiameter på ca. 10 til 30 μm , bliver polyesterens først omdannet til tabletter ved at ekstrudere materialet som en stav, efterfulgt af afkøling og derpå af afhugning af staven til tabletter med en størrelse på ca. 3-5 mm. Temperaturen i ekstruderens cylinder er ca. 340 °C. Tabletterne bliver derpå leveret til en anden konventionel ekstruder, og de bliver ved hjælp af en spindeldyse omdannet til fibre, der kan opspoles på en spole under anvendelse af konventionel teknik. Spolerne bliver hensigtsmæssigt dannet ved at opspole på en spolekerne af metal. Spolerne, der indeholder afspændte fibre, bliver derpå varmebehandlet i en nitrogenatmosfære ved en temperatur på ca. 302 °C i ca. 22 timer (ca. 5 timers opvarmning og ca. 17 timers holdeperiode). Egenskaberne af de varmebehandlede krystallinske monofilamentfibre er som følger: sejhed ca. 18 til ca. 20 g per denier (beregning på basis af måling af Instron brudbelastning under anvendelse af en målerlængde på 12,7 mm og med en hastighed af 5 mm per minut, og måling af tætheden og tværsnitsarealet); et brudmodul, der er ca. 510 til ca. 750 g per denier, og en forlængelse på 3-4% ved brud.

35

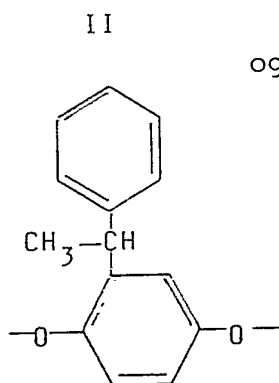
P a t e n t k r a v:

1. Smeltespindelige aromatiske polyestere, der kan danne
 5 flydende krystaller ved smeltning, og som har en for
 fiberdannelse passende molekyelvægt, k e n d e t e g n e t
 ved, at de i det væsentlige består af gentagelsesenheder
 med formlerne:

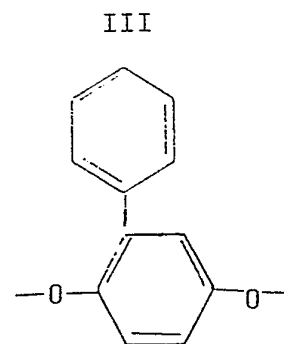
10



15



og



20

idet forholdet mellem molekyldel II og molekyldel III er
 mellem 4:1 og 1:4, og idet mængden af molekyldele med
 indhold af carboxylgrupper og mængden af molekyldele med
 indhold af hydroxylgrupper er i det væsentlige indbyrdes
 støkiometriske.

25

2. Polyestere ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved,
 at forholdet mellem molekyldel II og molekyldel III lig-
 ger mellem 1:4 og 2:1, fortrinsvis 1:1.

30

3. Formet genstand, k e n d e t e g n e t ved, at den er
 dannet af polyestrene ifølge krav 1 eller 2.

4. Formet genstand ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t
 ved, at den er en folie.

35

5. Formet genstand ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t
 ved, at den har form af fibre, der er varmebehandlet.

6. Formet genstand ifølge krav 5, k e n d e t e g n e t ved, at fiberen har en sejhed på mindst ca. 18 g pr. denier.

5

10

15

20

25

30

35