

**POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA**



**URZĄD  
PATENTOWY  
PRL**

# OPIS PATENTOWY

**53803**

Patent dodatkowy  
do patentu nr 53 597

Zgłoszono: 05.XII. 1964 (P 106 523)

Pierwszeństwo: 12. XII. 1963 Niemiecka  
Republika  
Federalna

Opublikowano: 30. VIII. 1967

Kl. 39 <sup>65, 17/06</sup> ~~10~~

MKP C 08 g

**CZYTELNIKA**

UKD

Urzędu Patentowego  
Polish Patent Office - Warsaw

**Właściciel patentu: Chemische Werke Witten G.m.b.H., Witten/Ruhr  
(Niemiecka Republika Federalna)**

## **Sposób wytwarzania liniowych termoplastycznych poliestrów o temperaturze krzepnięcia powyżej 100°C**

1

Przedmiotem patentu głównego nr 53597 jest sposób wytwarzania liniowych termoplastycznych poliestrów o temperaturze krzepnięcia powyżej 100°C z estrów arylowych kwasów dwukarboksylowych, dwufenoli i dwualkoholi, charakteryzujący się tym, że estry aryłowe kwasu tereftalowego, kwasu izoftalowego lub ich mieszaniny ogrzewa się tak długo przy równoczesnym odprowadzeniu łatwo lotnych produktów reakcji z równocząsteczkowymi ilościami mieszaniny składającej się mniej więcej 90 do 70% molowych dwufenolu i mniej więcej 10 do 30% dwualkoholu w obecności znanych w zasadzie katalizatorów polikondensacji i w nieobecności rozpuszczalników, aż uzyska się produkt o współczynniku lepkości większym niż 0,5.

Jeżeli stosuje się wyłącznie wyżej podane substancje wyjściowe, to sposób powyższy ma tę wadę, że nie we wszystkich przypadkach osiąga się stopień kondensacji (wyrażony lepkością) potrzebny do osiągnięcia wystarczająco dobrych właściwości mechanicznych. Powodem tego jest konieczność bardziej dokładnego doboru równocząsteczkowych ilości dwufenoli i dwualkoholi z jednej strony oraz estrów dwuarylowych kwasu tereftalowego, kwasu izoftalowego lub ich mieszanin z drugiej strony.

Ewentualny nadmiar estrów arylowych wyżej podanych kwasów w mieszaninie reakcyjnej prowadzi do niskocząsteczkowych produktów nie na-

2

dających się przeważnie do użytku, podczas gdy nadmiar dwufenoli albo dwualkoholi powoduje silne przebarwienia. Nawet przy szczególnie dokładnym naważeniu składników reakcji nie osiąga się zawsze wystarczająco wysokiego stopnia polikondensacji, ponieważ w warunkach reakcji zachodzą jak wiadomo reakcje uboczne, które zakłócają stosunki molarne składników reakcji. Dalszą wadą powyższego procesu jest to, że najczęściej spotykane w handlu dwualkohole nie są całkowicie czyste, lecz zawierają zanieczyszczenia, najczęściej wilgoć lub etery dwualkoholi. Trzeba więc stosować odpowiednie zabiegi oczyszczające.

Stwierdzono, że można uniknąć powyższych niedogodności, jeżeli stosując sposób według patentu nr 53597, poliestryfikacji z mieszaniną fenolu i dwualkoholu podda się mieszaninę złożoną z tereftalanów i/lub izoftalanów arylowych, oraz z estrów arylowych łatwo lotnych kwasów dwuzasadowych, zwłaszcza węglanów dwuarylowych, stosując je w nadmiarze w stosunku do mieszaniny fenolu i dwualkoholu.

Ilość stosowanych wraz z estrami aryłowymi kwasu tereftalowego i/lub izoftalowego estrów arylowych łatwo lotnych dwuzasadowych kwasów dobiera się tak, żeby w pełni wyrównać następstwa wszystkich szkodliwych dla polikondensacji zjawisk, jak niedokładności w odważaniu reagentów, zmiana stosunków stechiometrycznych w wyniku reakcji ubocznych, oraz ewentualne zanie-

czyszczenia substratów. W tym celu na 100 moli mieszaniny fenolu z dwualkoholem stosuje się 100—110 moli mieszaniny estrów, zawierającej 90—99 moli tereftalanów i/lub izoftalanów.

Należy przy tym uwzględnić fakt, że przy wzroście ilości grup estrowych łatwotopnych dwuzasadowych kwasów w polikondensacie na ogół spada jego hydrolityczna odporność. Z tego względu korzystnie jest, gdy ilość estrów arylowych kwasu tereftalowego, kwasu izoftalowego lub ich mieszanin jest bliska 100% molowych. Znacznie większy nadmiar estrów arylowych łatwo lotnych dwuzasadowych kwasów nie jest natomiast niekorzystny dla polikondensacji, jeżeli nie bierze się pod uwagę jego wpływu na przedłużenie czasu reakcji.

Przykład I. W kolbie okrągłodennej o pojemności 100 ml umieszczono 15,9 g (0,05 mola) tereftalanu dwufenyloвого, 14,3 g (0,045 mola) izoftalanu dwufenyloвого, 1,3 g (0,006 mola) węglanu dwufenyloвого, 18,2 g (0,08 mola) bisfenolu A, 3 g (0,02 mola) glikolu trójetylenowego (jednokrotnie destylowanego), 30 mg tlenku antymonu i 30 mg fosforynu trójfenylu i całość stopiano podczas mieszania w atmosferze azotu, utrzymywano w ciągu 2,5 godzin w temperaturze 180°C, ogrzewano w ciągu 3 godzin do temperatury 280°C, po czym utrzymywano w ciągu 3,75 godziny w temperaturze 280°C i ciśnieniu 0,2 Tr.

Otrzymano bardzo gęstą, lekko zabarwioną na kolor żółtobrunatny masę o lepkości 0,633 dl/g (mierzonej w roztworze 1 grama substancji w 100 ml mieszaniny 60% wagowych fenolu i 40% czterochloroetanu w temperaturze 25°C). Lepkość zwiększyła się po godzinie do 0,79 dl/g. Temperatura mięknięcia mierzona za pomocą penetrometru (powierzchnia końca igły 1 mm<sup>2</sup>, obciążenie całkowite 250 G, głębokość wcisku 0,1 mm) wynosiła 127°.

W próbie porównawczej, w której stosowano mieszaninę 15,9 g tereftalanu dwufenyloвого i izoftalanu dwufenyloвого, 18,2 g bisfenolu A, 3 g

glikolu trójetylenowego, 30 mg tlenku antymonu i 30 mg fosforynu trójfenylu i przerabiano ją w wyżej podany sposób, uzyskano twardy ciemno zabarwiony polikondensat, którego lepkość po 3 godzinach w temperaturze 280°C i ciśnieniu 0,2 Tr była maksymalna i wynosiła tylko 0,41 dl/g.

Przykład II. 15,9 g (0,05 mola) tereftalanu dwufenyloвого, 14,3 g (0,045 mola) izoftalanu dwufenyloвого, 16,0 g (0,07 mola) bisfenolu A, 3,1 g (0,03 mola) technicznego neopentyloglikolu (2,2-dwumetylopropandiol-1,3) oraz 1,3 g (0,06 mola) węglanu dwufenyloвого przeestryfikowano w obecności 30 mg tlenku antymonu i 40 mg fosforynu trójfenylu w wyżej opisany sposób i poddano polikondensacji. Po polikondensacji w ciągu 4½ godziny w temperaturze 280°C i pod ciśnieniem 0,2 Tr otrzymano gęsty, lekko żółtawy produkt o lepkości 0,769 dl/g i temperaturze mięknięcia 145°. W powtórzeniu powyższego doświadczenia przy zastosowaniu równocząsteczkowych ilości tereftalanu dwufenyloвого i izoftalanu dwufenyloвого w stosunku molowym 0,5 : 0,5 z jednej strony, oraz bisfenolu A i technicznego neopentyloglikolu w stosunku molowym 0,7 : 0,3 z drugiej strony uzyskano przy dowolnym czasokresie polikondensacji lepkość polikondensatu nie przekraczającą 0,31.

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania liniowych termoplastycznych poliestrów o temperaturach krzepnięcia powyżej 100°C z estrów arylowych dwuzasadowych kwasów, dwufenoli i dwualkoholi według patentu nr 53597, **znamienny tym**, że poliestryfikacji z mieszaniną fenolu i dwualkoholu poddaje się mieszaninę złożoną z tereftalanów i/lub izoftalanów arylowych i z estrów arylowych łatwo lotnych kwasów dwuzasadowych, zwłaszcza węglanów dwuarylowych, przy czym na 100 moli mieszaniny fenolu z dwualkoholem stosuje się 100—110 moli mieszaniny estrów zawierającej 90—99 moli tereftalanów i/lub izoftalanów.