

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

53597

65,17/06
Kl. 39

Patent dodatkowy
do patentu

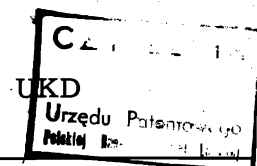
Zgłoszono: 05.XI.1963 (P 102 906)

Pierwszeństwo: 12.XI.1962 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 20.VII.1967

MKP C 08 g

17/06



Właściciel patentu: Chemische Werke Witten Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Witten (Zagłębie Ruhry) (Niemiecka Republika Federalna)

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

1

Wiadomo, że liniowe poliestry, które otrzymano z aromatycznych kwasów dwukarboksylowych lub reaktywnych pochodnych tych kwasów i dwuwodorotlenowych fenoli, wykazują bardzo dobre i pożądane własności techniczne. Spośród również znanych poliestrów otrzymywanych na wielką skalę na podstawie aromatycznych kwasów dwukarboksylowych i niektórych aromatycznych dioli, wyróżniają się one w korzystny sposób, szczególnie dzięki ich bardzo wysokim temperaturom krzepnięcia.

Przewyższają one nie tylko znane politereftalany alkilenowe, lecz także prawie wszystkie inne znane materiały termoplastyczne. Z takich poliestrów na podstawie aromatycznych kwasów dwukarboksylowych i dwuwodorotlenowych fenoli można więc otrzymywać formowane kształtki jak włókna, filmy, powłoki i inne, które mogą być stosowane w temperaturach około 170—200°C, zależnie od rodzaju stosowanych do ich otrzymywania monomerów i ich proporcji.

W celu otrzymywania tego rodzaju polikondensatów proponowano wiele metod, jednakże wszystkie następują znaczne trudności techniczne, jeżeli otrzymywanie tych polimerów ma się odbywać na skalę większą niż laboratoryjna.

Liniowe poliestry przez estryfikację dwuocianów dwuwodorotlenowych fenoli z kwasami dwukarboksylowymi otrzymywali już Bischoff i Hedenström. Późniejszym badaczom udało się otrzy-

2

mać tą metodą jedynie ciemnozabarwione produkty.

Ponadto proponowano ogrzewanie chlorków kwasów dwukarboksylowych z dwuwodorotlenowymi fenolami w wysokowrzących, obojętnych rozpuszczalnikach, przy czym powstają roztwory odpowiednich poliestrów z równoczesnym odszczepieniem chlorowcowodoru. Z roztworów tych poliestry wydzielają się przez wielokrotne wytrącanie. Metody te wykazują obok kłopotliwego wydzielania polimerów jeszcze tę niedogodność, że należy pracować w atmosferze bezwodnej i z bardzo czystymi substancjami wyjściowymi. Odszczepienie chlorowcowodoru powoduje też szereg dodatkowych trudności technicznych.

Jedną z dalszych możliwości otrzymywania tego rodzaju polimerów daje metoda kondensacji na powierzchniach granicznych, w której roztwory chlorków kwasów dwukarboksylowych w organicznych rozpuszczalnikach nie mieszających się z wodą poddaje się reakcji z wodnymi roztworami soli metali alkalicznych dwuwodorotlenowych fenoli. Powstają przy tym polimery na powierzchniach granicznych obu wzajemnie nie mieszających się faz z odszczepieniem chlorku metalu alkalicznego. Pomimo, że metoda ta ma duże znaczenie w preparatywnym otrzymywaniu tego rodzaju polikondensatów, wydaje się ona mało przydatna dla celów technicznych, ponieważ należy tu stosować stosunkowo duże ilości rozpuszczal-

3 nika, jeżeli chce się osiągnąć wystarczająco wysoki stopień polikondensacji. Oprócz tego stopnie polikondensacji osiągnięte w poszczególnych procesach są różne, nawet wtedy, gdy wszystkie parametry reakcji są niezmiennie.

W celu otrzymania odnośnych poliestrów fenylowych, kwasy ftalowy i izoftalowy, jak również tereftalan dwumetylowy estryfikowano już lub przeestryfikowano z bisfenolem A (p,p'-dihydroksydwufenilo-2,2-propanem), przy czym po 30 lub 74 godzinach reakcji otrzymywano jedynie ciemnozabarwione niskocząsteczkowe, zrogowaciałe masy.

W celu otrzymania pewnych specjalnych polikondensatów poddawano już również reakcji estru aryłowe alifatycznych kwasów dwukarboksylowych z dwufenolami, ewentualnie w mieszaninie z dwualkoholami, przy czym otrzymywano jasne, wysokocząsteczkowe produkty.

Ze względu na łatwą dostępność materiałów wyjściowych, dotychczas najczęściej przerabianymi poliestrami fenylowymi są takie, które wywodzą się z kwasu tereftalowego, izoftalowego i mieszanin tych kwasów i z bisfenolu A. Poliestry, które zawierają tylko jeden z tych dwu kwasów dwukarboksylowych z powodu ich bardzo wysokiej temperatury topnienia i małej rozpuszczalności mogą mieć tylko małe znaczenie techniczne, natomiast takie poliestry, które otrzymuje się z mieszanin obu tych kwasów, mają szereg wysoce pożądanых własności: temperatury krzepnięcia pomiędzy 170–190°C, temperatury topnienia 220–330°C, dobrą oporność elektryczną, bardzo dobrą odporność na ścieranie, zależnie od składu rozmaitych rozpuszczalność w różnych rozpuszczalnikach i godną uwagi odporność na depolimeryzację termiczną.

Podobnie wartościowe własności mają również liniowe poliestry, które otrzymuje się z mieszanin pochodnych kwasów tere- i izoftalowego, hydrochinonu jak również rezorcyny, pirokatechiny, i o,o'-dihydroksydwufenilu lub mieszanin tych trzech ostatnich związków.

Pomimo, że tego rodzaju poliestry fenylowe mają częściowo temperatury topnienia znacznie niższe od temperatur, w których jeszcze jest możliwa reakcja termicznej polikondensacji z uwzględnieniem stabilności termicznej monomerów i polikondensatów, to jednak jest praktycznie niemożliwe otrzymywać je znanymi stosowanymi w technice metodami kondensacji w stanie stopionym ze względu na to, że polikondensaty te powyżej ich temperatury topnienia przybierają konsystencję podobną do kauczuku, gdy tylko ich średni stopień polikondensacji wzrośnie do określonej wartości.

Ten najniższy stopień polikondensacji musi być jednak przekraczany, aby otrzymać wartościowe technicznie polimery. Dla wszystkich badanych poliestrów fenylowych jest ten stopień polikondensacji rzędu wielkości, któremu odpowiada wskaźnik lepkości 0,45–0,5 (mierzony w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu 60:40% wagowych, w temperaturze 25°C). Poliestry fenylowe, które w dopuszczalnej jeszcze na podstawie do-

4 świadczenia temperaturę kondensacji około 320°C są jeszcze topliwe, posiadają aż do powyższego minimalnego stopnia polikondensacji taką lepkość w stanie stopionym, która pozwala na mieszanie stopionej masy, natomiast po przekroczeniu tego minimalnego stopnia polikondensacji mieszanie a tym samym wyładowanie stopionej masy z naczynia reakcyjnego jest praktycznie niemożliwe.

10 Dlatego w przypadku przerwania reakcji polikondensacji przy stanie masy, umożliwiającym mieszanie, otrzymuje się jedynie kruche produkty, które nie posiadają znaczenia technicznego, podczas gdy powyżej tego minimalnego stopnia polikondensacji, który jednak w zwykłych aparaturach polikondensacyjnych nie może być przekroczony, powstają estry twarde, ciągliwe i elastyczne. Na skutek tego, polikondensaty takie otrzymywano dotychczas drogą termiczną tylko w obecności wysokowrzącego rozpuszczalnika, który następnie w kłopotliwy sposób musiano ponownie oddzielać i oczyszczać.

25 Stwierdzono, że można otrzymać bez szczególnych trudności na skalę techniczną, wartościowe polikondensaty, jeżeli ogrzewa się tak długo estru aryłowe kwasu tere- i/lub izoftalowego z równoważnikowymi ilościami mieszaniny składającej się z 70–90% molowych dwufenolu i około 30–10% molowych dwualkoholu, w obecności znanych w zasadzie katalizatorów polikondensacji, bez rozpuszczalników, z odprowadzaniem łatwo wrzących produktów reakcji, aż powstanie produkt o wskaźniku lepkości powyżej 0,5.

30 Jako estry aryłowe kwasu tere- i/lub izoftalowego można stosować estry fenylowe, krezyłowe, ksylenyłowe i naftyłowe.

35 Estry fenylowe są szczególnie łatwo dostępne według sposobu opisanego w polskim opisie patentowym Nr 50907.

40 Jako dwufenole stosuje się według wynalazku na przykład bisfenol A, rezorcynę i hydrochinon.

Jako dwualkohole można stosować na przykład glikole, jak etylenoglikol, heksanodiol-1,6, sześciowodoro-p-ksylilenoglikol.

45 Wbudowanie do cząsteczki poliestrów kilku cząsteczek dwuwartościowych alkoholi wpływa wprawdzie niekorzystnie na własności termiczne, w szczególności na temperaturę krzepnięcia w porównaniu z odpowiednimi czystymi poliestrami fenylowymi, jednak z drugiej strony również lepkość polikondensatów w stanie stopionym tak dalece się obniża, że ich wytwarzanie w zwykłych aparaturach do produkcji poliestrów może odbywać się bez stosowania trudno wydzielającego się rozpuszczalnika. Dalsza zaleta tych modyfikowanych według wynalazku poliestrów polega na tym, że w porównaniu ze znanymi poliestrami fenylowymi nie modyfikowanymi dwuwartościowymi alkoholami mogą być one poddawane obróbce nie tylko przez prasowanie oraz w roztworze, lecz również przez wytłaczanie i wtryskiwanie. Te korzyści osiąga się przy dobraniu odpowiedniego stosunku dwufenolu do alkoholu, chociaż temperatura krzepnięcia otrzymywanych według wynalazku polikondensatów

spada poniżej temperatury krzepnięcia, zasługujących w tym względzie na szczególną uwagę estrów kwasów wielokarboksylowych, zawierających bisfenol A.

Otrzymywane według wynalazku poliestry są zależnie od ich składu krystaliczne lub bezpostaciowe. Powyżej ich temperatury krzepnięcia są one ciągliwe i mogą być stosowane do wytwarzania włókien, filmów i innych kształtek.

Poliestry otrzymywane według wynalazku są rozpuszczalne w silnie polarnych rozpuszczalnikach, na przykład w krezolach; ich rozpuszczalność w innych rozpuszczalnikach takich jak chlorowane węglowodory, ketony, estry i tym podobnych, może być dowolnie zmieniana przez dobór używanych do ich wytwarzania materiałów wyjściowych.

W sposobie według wynalazku poliestry otrzymuje się przez ogrzewanie mniej więcej równoważnikowych ilości estrów dwuarylowych kwasu tereftalowego lub izoftalowego lub mieszanin estrów dwuarylowych tych kwasów z mieszaniną dwufenoli i dwualkoholi, składającą się z około 70—90% molowych dwufenoli i około 30—10% molowych dwualkoholi, w obecności katalizatorów estryfikacji i polikondensacji w atmosferze gazu obojętnego a następnie w próżni. Jako estry dwuarylowe stosuje się przede wszystkim takie stosunkowo łatwotłoczne związki aryłowe, jak estry fenyłowe lub krezylowe.

Okazało się, że otrzymuje się tym jaśniejsze polikondensaty im mniejsze jest stężenie w stopie wolnych fenyłowych grup wodorotlenowych. Ponieważ alkoholowe grupy wodorotlenowe w warunkach reakcji mogą rozszczepić grupy fenyloestrowe (jednakże fenolowe grupy wodorotlenowe nie mogą rozszczepić estrów alkoholowych) reakcję należy prowadzić zwłaszcza przy możliwie małym nadmiarze związków wodorotlenowych. Dalej okazało się, że alkoholiza estru aryłowego zachodzi szybko i ilościowo już w temperaturze niższej od temperatury wrzenia fenolowych składników estrów aryłowych. Najlepiej jest więc pro-

wadzić reakcję estryfikacji i polikondensacji w następujący sposób:

Równoważnikową mieszaninę złożoną z estrów dwuarylowych kwasów dwukarboksylowych z jednej strony i mieszaninę dwufenoli i dwualkoholi z drugiej strony z dodatkiem katalitycznych ilości znanych związków przyspieszających reakcję przeestryfikowania i polikondensacji, na przykład trójtlenku antymonu, ogrzewa się w atmosferze azotu pod normalnym ciśnieniem aż do temperatury, w której zawartość kolby równomiernie się upłylnia. Tę temperaturę utrzymuje się w ciągu około 15—30 minut, co zgodnie z doświadczeniem wystarcza do całkowitej alkoholizy równoważnych w stosunku do dwualkoholu ilości estru dwuarylowego. Następnie temperaturę podwyższa się możliwie szybko i równocześnie stopniowo wytwarza się próżnię tak, że odszczepiony z estrów dwuarylowych łatwotłoczny związek aryłowy oddestylowuje. Temperaturę podnosi się w końcu do około 300°C i utrzymuje się na tym poziomie, podczas gdy ciśnienie spada poniżej 0,5 Tr. Temperaturę i próżnię utrzymuje się tak długo aż osiągnie się wymagany stopień polikondensacji.

Zrozumiałe jest samo przez się, że możliwe jest również przeestryfikowanie w pierwszym stadium dwualkoholi z częścią lub całkowitą ilością estrów dwuarylowych kwasów dwukarboksylowych, wydzielenie produktu przeestryfikowania i prowadzenie reakcji dalej po dodaniu wymaganej ilości dwufenolu. Sposób ten jest jednak kłopotliwy i nie daje żadnych widocznych korzyści w porównaniu z wyżej opisaną jednostopniową metodą.

W tablicy tej litera I — oznacza liczbę jednostek izoftalanu, a litera T — jednostek tereftalanu mieszanych poliestrów, B — oznacza liczbę jednostek bisfenolu A, natomiast G — liczbę jednostek glikolu etylenowego. Składniki izoftalanowe i tereftalanowe wprowadza się w postaci estrów dwufenylowych tych kwasów. Kondensatu opisanego w przykładzie IV nie otrzymuje się w stanie wysokocząsteczkowym z powodu zbyt wysokiej lepkości stopu. Współczynniki lepkości

Przykłady I—IX

Numer przykładu	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Skład									
I (%-mol)	50	50	50	—	—	—	25	25	25
T (%-mol)	—	—	—	50	50	50	25	25	25
B (%-mol)	45	40	35	45	40	35	45	40	35
G (%-mol)	5	10	15	5	10	15	5	10	15
Współczynnik lepkości	0,616	0,678	0,628	—	0,626	0,660	0,615	0,620	0,610
Temperatura krzepnięcia °C	154	135	110	—	148	112	145	139	114
Początek topnienia przy temperaturze °C	182	177	145	—	185	133	174	190	135
Koniec topnienia przy temperaturze °C	235	225	184	—	238	200	208	220	180

oznacza się w znany sposób przy użyciu roztworów w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu (60:40% molowych) w temperaturze 25°C. Temperatury krzepnięcia oznacza się za pomocą penetrometru według Edgara i Ellery (J. Chem. Soc. 1952, 2633 i 2636), a zakres temperatury topnienia mierzy się przez wizualną obserwację próbek pod mikroskopem, wyposażonym w ogrzewany stolik.

Lepkości w stanie stopionym nie daje się zmierzyć ze względu na trudności eksperymentalne. Była ona we wszystkich przypadkach, w których 20%-molowych dwufenolu zastąpiono glikolem, tak dalece niska, że w temperaturze 300°C w stopionych półkulistych kształtkach o średnicy około 5 cm było możliwe wznoszenie się ku górze pę-

mają już wyżej podane znaczenie, **H** — oznacza heksanodiol-1,6, a **X** — sześciowodoro-p-ksylenoglikol. Z przykładów X—XV wynika, że temperatury jak również zakresy temperatur topnienia są w pierwszym przybliżeniu niezależne od budowy chemicznej stosowanego związku dwualkoholowego.

Przykłady XVI—XXI

W tych przykładach badano na produktach odpowiadających składem przykładom I—III wpływ zamiany bisfenolu A innymi aromatycznymi dwufenolami.

W powyższej tablicy **I** i **G** mają wyżej podane znaczenie, **R** i **C** oznaczają rezorcynę względnie hydrochinon. W przypadku przykładu XIX z po-

Przykład X—XV

Numer przykładu:	X	XI	XII	XIII	XIV	XV
Skład						
I (%-mol)	25	25	25	25	25	25
T (%-mol)	25	25	25	25	25	25
B (%-mol)	45	40	35	45	40	35
H (%-mol)	—	—	—	5	10	15
X (%-mol)	5	10	15	—	—	—
Współczynnik lepkości	0,590	0,622	0,630	0,650	0,633	0,610
Temperatura krzepnięcia °C	155	142	125	148	135	109
Początek topnienia przy temperaturze °C	190	187	155	179	160	128
Koniec topnienia przy temperaturze °C	250	225	194	235	215	168

cherzyków gazu. Jak można było przypuszczać, lepkość obniża się ze wzrostem zawartości glikolu. Mieszane polikondensaty wykazują w porównaniu ze znanymi czystymi poliestrami (bez udziału glikolu) lepszą rozpuszczalność w różnych rozpuszczalnikach i równocześnie zmniejszoną tendencję do krystalizacji.

wodu zbyt wysokiej lepkości w stanie stopionym w temperaturze reakcji nie otrzymuje się dostatecznie wysoko skondensowanego produktu.

Z przykładów XVI—XXI wynika, że również zamiana bisfenolu A przez inne łatwodostępne dwufenole wywiera stosunkowo mały wpływ na właściwości termiczne otrzymywanych polimerów.

Przykłady XVI—XXI

Numer przykładu:	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX	XXI
Skład:						
I (%-mol)	50	50	50	50	50	50
R (%-mol)	45	40	35	—	—	—
C (%-mol)	—	—	—	45	40	35
G (%-mol)	5	10	15	5	10	15
Współczynnik lepkości	0,627	0,595	0,612	—	0,608	0,658
Temperatura krzepnięcia °C	158	142	116	—	139	117
Początek topnienia przy temperaturze °C	190	178	145	—	186	174
Koniec topnienia przy temperaturze °C	240	220	195	—	238	216

Przykłady X—XV

W tych przykładach badano na produktach odpowiadających składem przykładom VII—IX wpływ zamiany etylenoglikolu przez inne alifatyczne diole, na charakterystyczne właściwości polikondensatów.

W przytoczonych przykładach litery **I**, **T** i **B**

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania liniowych termoplastycznych poliestrów o temperaturze krzepnięcia powyżej 100°C z estrów arylowych kwasów dwukarboksylowych, dwufenoli i dwualkoholi, **znamienny tym**, że estry aryłowe kwasu tereftalo-

wego, kwasu izoftalowego lub ich mieszaniny ogrzewa się z równoważnikowymi ilościami mieszaniny, składającej się z około 70—90%-molew-
wych dwufenolu i około 30—10%-molew-
ych dwu-
alkoholu, w obecności katalizatorów polikonden-

sacji bez rozpuszczalnika tak długo z równoczes-
nym odprowadzaniem łatwo wrzących produktów
reakcji, aż powstanie produkt o współczynniku
lepkości powyżej 0,5.