

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

54242

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 22. IX. 1964 (P 105 798)

Pierwszeństwo: 26. IX. 1963 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 5. XII. 1967

65, 17/04
Kl. 39 ~~18~~

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

MKP ~~0-00 g~~

~~B65b, 5/18~~
UKD C08g 17/0

Właściciel patentu: Chemische Werke Witten G.m.b.H., Witten/Zagłębie
Rury, Niemiecka Republika Federalna)

Sposób wytwarzania liniowych termoplastycznych mieszanych poliestrów o temperaturach mięknięcia powyżej 100°C

1

Znane są sposoby wytwarzania wysoko- i niskotopliwych aromatycznych poliestrów arylowych przez przeestryfikowanie i polikondensację mieszanin składających się z dwu- i trójwartościowych kwasów dwukarboksylowych, ewentualnie razem z dwu- i trójwartościowymi alifatycznymi kwasami dwukarboksylowymi lub węglanem dwu- i trójwartościowym oraz dwuwodorotlenowymi fenolami. Poliestry te mają w zakresie temperatur, w których nie ulegają one jeszcze termicznemu rozpadowi tak dużą lepkość w stanie stopionym, że w zwykłych autoklawach z mieszałem nie można uzyskać stopnia polikondensacji potrzebnego do osiągnięcia wymaganych właściwości mechanicznych.

W celu uniknięcia tej wady proponowano zastąpienie dwuwodorotlenowych fenoli równocząsteczkowymi ilościami glikoli. Wadą takiego sposobu jest niezadawalająca powtarzalność. Sposób ten wymaga stosowania składników reakcyjnych w dokładnym stosunku stechiometrycznym.

Nadmiar związków wodorotlenowych powoduje zabarwienie się polikondensatu na kolor brunatny lub czarny wskutek niewystarczającej stabilności termicznej tworzących się przy tym estrów dwuwodorotlenowych fenoli zawierających jeszcze wolne grupy hydroksylowe, natomiast przy nadmiarze dwu- i trójwartościowych kwasów nie jest możliwe osiągnięcie dostatecznie wysokich stopni polikondensacji również przy za-

2

stosowaniu dwu- i trójwartościowych kwasów, na przykład węglanu dwufenylowego szczawianu dwufenylowego itd.

- 5 W opisie patentowym USA nr 3.000.849 opisano reakcję blokową tereftalanów polietylenowych, to znaczy poliestru z kwasu tereftalowego i alifatycznego dialkoholu z innym poliestrem arylowym. Również przy zastosowaniu tego sposobu nie zawsze udawało się osiągnąć powtarzalność procesu, a tym samym produkt końcowy o żądanej jakości. W procesie tym poliestr etylenoglikolowy kwasu tereftalowego dodawano do mieszaniny reakcyjnej w dowolnym punkcie czasu trwania reakcji.

- 15 Stwierdzono niespodziewanie, że można uniknąć wymienionych niedogodności, jeśli przy otrzymywaniu liniowych, termoplastycznych poliestrów mieszanych miękających w temperaturach powyżej 100°C, przez przeestryfikowanie i polikondensację 0—100% molowych tereftalanu dwu- i trójwartościowego, 100—0% molowych izoftalanu dwu- i trójwartościowego, 0—10% molowych węglanu albo szczawianu dwu- i trójwartościowego oraz 100% molowych dwuwodorotlenowego fenolu, najlepiej bis-fenolu A, ewentualnie w obecności znanych środków pomocniczych jak katalizatory i środki stabilizujące, przez ogrzewanie do temperatury około 320°C z dodatkiem liniowego termoplastycznego poliestru, składającego się z jednostek kwasu tereftalowego

i izoftalowego lub ich mieszanin i rodników dwupierwszorzędowych alkoholi, postępuje się w ten sposób, że poliester zawierający rodniki dwualkoholi dodaje się do mieszaniny reakcyjnej w temperaturze około 280°C, z chwilą gdy lepkość utworzonego najpierw, stopionego poliesteru arylowego osiągnie w przytoczonych warunkach reakcyjnych wartość około 2000—4000 poisów i następnie kontynuuje się reakcję polikondensacji w obecności tego dodatku aż do chwili, gdy produkt reakcyjny osiągnie dobre właściwości mechaniczne. Ilości liniowego termoplastycznego poliesteru tere- i (lub) izoftalowego wynoszą 15—120% wagowych w odniesieniu do teoretycznie wyliczonej ilości poliesteru arylowego powstającego podczas przeestryfikowania i polikondensacji z surowców stosowanych w pierwszym etapie procesu.

Stosowane w sposobie według wynalazku poliestry dwualkoholi zawierają reszty kwasowe i dwualkoholowe w ilościach stechiometrycznych, takich, że nie występują już trudności w doborze substratów spowodowane stosunkowo dużą lotnością wolnych dwualkoholi. Dalszą nieoczekiwaną zaletą sposobu według wynalazku jest to, że polikondensację estrów arylowych w obecności wymienionych poliesterów dwualkoholi można prowadzić z powodzeniem również w przypadku, gdy stosuje się nadmiar dwuestrów arylowych łatwo lotnych dwuzasadowych kwasów jak na przykład węglan dwufenylowy. Takie postępowanie, które jest bardzo korzystne z uwagi na niezawodne osiągnięcie wysokiego stopnia polikondensacji, nie prowadzi jak już wyżej wspomniano w przypadku stosowania wolnych dwualkoholi do pozytywnego wyniku.

Jako estry aryłowe kwasu tere- i/lub izoftalowego stosuje się na przykład estry fenyłowe, krezylowe, ksylenyłowe i naftyłowe.

Jako węglany lub szczawiany dwuaryłowe stosuje się na przykład estry fenyłowe, krezylowe, ksylenyłowe i naftyłowe.

Jako dwuwartościowe fenole stosuje się według wynalazku bisfenol A, rezorcynę i hydrochinon.

Jako rodniki dwupierwszorzędnych dwualkoholi stosuje się glikole, na przykład glikol etylenowy, glikole polimetylenowe, 2,2-dwumetylopropanediol, glikole, sześciohydroksylilenowe, glikole dwu- trój- cztero- pięcio-etylenowe, jak również produkty otrzymane przez hydroksyetylowanie bisfenolu A, hydrochinonu i rezorcyny. Ponadto stwierdzono, że duże znaczenie dla produktu gotowego posiada moment dodawania estru dwualkoholu do mieszaniny reakcyjnej składającej się z tereftalanów dwuaryłowych, izoftalanów dwuaryłowych węglanów dwuaryłowych względnie szczawianów dwuaryłowych i dwuwartościowego fenolu. Jeśli poliester dwualkoholu dodaje się do mieszaniny reakcyjnej na początku albo po dokonaniu przeestryfikowania, otrzymuje się mieszane poliestry, które mimo wysokiego stopnia polikondensacji są stosunkowo łamliwe i oprócz wysokich temperatur mięknięcia nie posiadają innych korzystnych właściwości. Jeśli natomiast dodaje się poliestry dwualkoholi dopiero w chwili gdy estry poliaryłowe

posiadają już lepkość w stanie stopionym ponad 2000, korzystnie około 4000 poisów i dalej prowadzi polikondensację tak długo aż produkt wykaże lepkość właściwą około 0,7 lub powyżej (mierzoną w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu 60/40 w temperaturze 25°C przy stężeniu 1 g (100 ml) otrzymuje się nieprzezroczyste, zwykle słabo żółto zabarwione masy o dobrych właściwościach mechanicznych, które nadają się do wyrobu kształtek, powłok itp.

Ilość dodawanego poliesteru dwualkoholu wynosi 15—120% wagowych w odniesieniu do teoretycznie wyliczonej ilości poliesteru arylowego. Przy mniejszych dodatkach żądany efekt obniżenia lepkości stopu jest za mały, aby osiągnąć praktyczne korzyści przy wyrobie estrów poliaryłowych, podczas gdy większe dodatki powodują obniżenie temperatury mięknięcia mieszanych polikondensatów poniżej 100°C co, w wielu przypadkach jest niepożądane ze względu na jego zastosowanie.

Sposób według wynalazku objaśniono poniżej za pomocą przykładów nie ograniczających jego zakresu.

Przykład I. Kolbę kulistą o pojemności 250 ml z mieszałem i chłodnicą powietrzną, której dolny koniec połączony jest za pomocą przedłużacza z kolbą kulistą o pojemności 100 ml służącą jako odbieralnik, napełnia się 47,7 g (0,15 mola) tereftalanu dwufenylowego, 42,9 g (0,135 mola) izoftalanu dwufenylowego, 3,42 g (0,018 mola) węglanu dwufenylowego, 68,4 g (0,3 mola) bisfenolu A, 90 mg tlenku antymonu i 120 mg fosforynu trójfenylowego. W aparaturze wytwarza się pięciokrotnie na przemian próżnię i napełnia czystym azotem, a następnie naczynie reakcyjne utrzymuje się w atmosferze azotu przy normalnym ciśnieniu w temperaturze 180°C w kąpieli metalowej w ciągu 2 1/4 godzin. W ciągu dalszych dwóch godzin podnosi się temperaturę do 250°C i następnie w ciągu 1/2 godziny w próżni około 15 tr uzyskanej za pomocą wodnej pompy próżniowej, podnosi temperaturę do 280°C. Po oddestylowaniu głównej ilości odszczepionego fenolu, łączy się aparaturę w temperaturze 280°C z olejową pompą próżniową, wytwarzając ciśnienie około 0,2 tr, po czym lepkość stopu wzrasta powoli i po około 45 minutach osiąga wartość 4500 poisów. Stan ten poznaje się przez to, iż masa reakcyjna zaczyna owijać się dookoła mieszała. W tym okresie przerywa się próżnię przez dopływ azotu i pobiera próbkę: lepkość właściwa wykazuje wartość 0,48 (mierzone w roztworze fenolu i czterochloroetanu w temperaturze 25°C przy stężeniu 1 g w 100 ml roztworu). Do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 21,6 g granulowanego tereftalanu polietylenowego o lepkości właściwej 0,720 oznaczonej jak wyżej; ilość ta odpowiada około 20% wagowym w odniesieniu do teoretycznie wyliczonej ilości powstającego poliesteru arylowego. Następnie całość miesza się jeszcze w ciągu 15 minut w atmosferze azotu pod normalnym ciśnieniem i włącza ponownie próżniową pompę olejową. Przez dodanie tereftalanu polietylenowego lepkość stopu spada do około 3000 poisów i w czasie dalszego przebiegu reakcji

stopniowo wzrasta ponownie do 4000 poisów. Po upływie 2½ godziny od chwili dodania tereftalanu polietylenowego reakcję przerywa się. Ochłodzony produkt posiada temperaturę mięknięcia 147° C (oznaczoną za pomocą penetrometru), przekrój igły 1 mm², obciążenie 350 g, głębokość wnikiwania 0,1 mm) i lepkość właściwą 0,730 (oznaczoną w sposób wyżej podany). Produkt posiada barwę słabo żółtą, o wyglądzie mlecznym i wykazuje dużą wytrzymałość mechaniczną. W gorącym chloroformie część produktów rozpuszcza się, a pozostałość stanowi nierozpuszczalną, spęczniałą masę.

Przykład II. Postępowano jak w przykładzie I z tą różnicą, że tereftalan polietylenowy dodano w momencie, w którym temperatura mieszaniny reakcyjnej osiągnęła 280° C. Otrzymany produkt końcowy posiadał temperaturę mięknięcia 131° C, lepkość właściwą 1,126 i barwę słabo żółtą. Pomimo uzyskanego wysokiego stopnia polikondensacji produkt był tak kruchy, że można go było rozdrabniać przez lekkie uderzenie młotkiem.

Przykład III. Postępowano analogicznie jak w przykładzie I, przy czym zamiast 21,6 g dodano 32,4 g tereftalanu polietylenowego, co odpowiada około 30% wagowym w odniesieniu do teoretycznej możliwej ilości poliestru aryłowego. Czas polikondensacji po dodaniu tereftalanu polietylenowego wynosił 4½ godziny w temperaturze 280° C, przy próżni wynoszącej 0,2 tr. Lepkość właściwa produktu końcowego wynosiła 0,861, a temperatura mięknięcia 139° C. Żywica posiadała barwę lekko szarożółtą, była nieco więcej mętna, bardziej twarda i ciągliwa niż żywica otrzymana według przykładu I.

Przykłady IV i V. Przykład I i III powtórzono z tą różnicą, że ilość dodanego tereftalanu polietylenowego wynosiła odpowiednio 43,2 g (około 40% wagowych w odniesieniu do teoretycznej wyliczonej ilości estru poliaryłowego) i 54 g (około 50% wagowych w odniesieniu do teoretycznie wyliczonej ilości estru poliaryłowego). Czas polikondensacji po dodaniu tereftalanu polietylenowego wynosił odpowiednio 4 i 3¾ godziny, przy czym produkty końcowe posiadały temperatury mięknięcia odpowiednio 131° C względnie 126° C i lepkość właściwą 0,92 względnie 0,842. Obie żywice wykazywały tylko nieznaczne zmętnienie słabo żółtej barwy, były twarde i ciągliwe. Naniezione na wykres temperatury mięknięcia żywic opisanych w przykładach I oraz III, IV i V w zależności od ich składu, dają krzywą, która po odpowiedniej ekstrapolacji pozwala przypuszczać, że temperaturę mięknięcia wynoszącą 100° C będzie wykazywała żywica złożona z około 55% wagowych tereftalanu polietylenowego i około 45% wagowych poliestru aryłowego.

Przykład VI. Żywicę wykonano sposobem według przykładu I przy zastosowaniu obliczonego z krzywej stosunku ilościowego substratów. Wykazała ona istotnie przy lepkości właściwej 0,832 temperaturę mięknięcia 102° C.

Przykłady VII i VIII. W przykładach tych zastosowano sposób według przykładów I lub III, z tą różnicą, że do mieszaniny reakcyjnej zamiast

tereftalanu polietylenowego dodano odpowiednio 20 lub 30% wagowych (w odniesieniu do teoretycznie wyliczonej ilości estru poliaryłowego) tereftalanu-izoftalanu polietylenowego (stosunek molowy kwasu tereftalowego do kwasu izoftalowego wynosił 60 : 40) o lepkości właściwej 0,83. Tak otrzymane polikondensaty posiadały lepkość właściwą odpowiednio 0,730 lub 0,710 i temperatury mięknięcia 147 lub 137° C, które praktycznie 10 zgodne są z danymi żywic według przykładów I i III. Odnośnie wyglądu i cech mechanicznych odpowiadają one również żywicom otrzymanym według przykładów I lub III z tą różnicą, że żywice według przykładów VII i VIII były w od- 15 różnieniu od żywic według przykładów I i II rozpuszczalne w różnych rozpuszczalnikach. Na przykład w chlorowęglowodorach tworzyły one klarowne roztwory.

Przykład IX i X. Stosowano ilości substratów 20 oraz postępowanie jak w przykładzie I lub III oraz VII lub VIII, z tą różnicą, że jako poliestery glikolowy stosowano mieszany polikondensat, składający się z 25% molowych kwasu tereftalowego, 25% molowych kwasu izoftalowego; 25 40% molowych glikolu neopentylowego i 10% molowych glikolu etylowego o lepkości właściwej 0,860. Temperatury mięknięcia produktu końcowego wynosiły odpowiednio 143 lub 136° C przy lepkości właściwej 0,700 lub 0,705. Wartości te są 30 więc zgodne z danymi jakie wykazują żywice otrzymane według przykładów I lub III oraz VII lub VIII. Żywice według przykładów IX i X są nieco więcej zabarwione od żywic otrzymanych według przykładów poprzednich. Przyczyną tego 35 jest prawdopodobnie niewystarczająca czystość glikolu neopentylowego. Otrzymane żywice były twarde i wykazały dobre właściwości mechaniczne. Rozpuszczalność żywic odpowiadała żywicom według przykładu VII względnie VIII.

Przykłady XI i XII. W dotychczasowych 40 przykładach I—X utrzymywano stały skład poliestrów aryłowych (stosunek molowy kwas tereftalowy/kwas izoftalowy/kwas węglowy 50 : 45 : 5), a zmieniano rodzaj i ilość dodanego poliestru glikolu, natomiast przykłady XI i XII mają na celu wykazanie, że wpływ składu poliestru aryłowego na właściwości produktów końcowych przy nie- 45 zmiennym dodatku poliestrów dwualkoholi jest nieznaczny. Ilości substratów użytych w przykładzie XI wynoszą: 23,8 g (0,075 mola) tereftalanu dwufenylowego, 66,8 g (0,21 mola) izoftalanu dwu- 50 fenylowego, 3,42 g (0,018 mola) węglanu dwufenylowego, 68,4 g (0,3 mola) bisfenolu A, 30 mg tlenku antymonu i 120 mg fosforynu tróifenylowego. 55 Otrzymany z tych produktów wyjściowych poliestery aryłowy zawiera 25% molowych reszt kwasu tereftalowego, 70% molowych reszt kwasu izoftalowego i 5% molowych reszt kwasu węglowego.

W przykładzie XII stosunek ilościowy tereftalanu dwufenylowego do izoftalanu dwufenylowego 60 jest odwrotny jak w przykładzie XI. Poliestery aryłowy według przykładu XII zawiera zatem 70% molowych reszt kwasu tereftalowego, 25% molowych reszt kwasu izoftalowego i 5% molowych 65 reszt kwasu węglowego. Do powyższych polie-

strów arylowych dodano po osiągnięciu stanu określonego bliżej w przykładzie I każdorazowo 21,6 g tereftalanu polietylenowego i w dalszym ciągu prowadzono kondensację w ciągu 3 3/4 godzin w temperaturze 280° C i przy ciśnieniu 0,2 tr. Żywica otrzymana według przykładu XI miała lepkość właściwą 0,688 i temperaturę mięknięcia 141° C; żywica otrzymana według przykładu XII wykazywała lepkość właściwą 0,713 i temperaturę mięknięcia 148° C. Obie żywice stanowiły ciągłe, twarde, lekko opalizujące, słabo żółte masy, które nie odróżniały się prawie od żywicy otrzymanej według przykładu I.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania liniowych termoplastycznych mieszanych poliestrów o temperaturach mięknięcia powyżej 100° C na drodze przeestryfikowania i polikondensacji mieszanin zawierających 0—100% molowych tereftalanu dwuarylowe-

go, 100—0% molowych izoftalanu dwuarylowego, 0—10% molowych węglanów lub szczawianów dwuarylowych oraz 100% molowych dwuwartościowych fenoli, zwłaszcza bisfenolu A, ewentualnie w obecności znanych dodatków takich jak katalizatory i środki stabilizujące, przez ogrzanie do temperatury około 320° C z dodatkiem 15—120% wagowych w odniesieniu do teoretycznie wyliczonej ilości powstającego w czasie przeestryfikowania i polikondensacji z wyżej wymienionych surowców poliestru arylowego, liniowego termoplastycznego poliestru składającego się z jednostek kwasu tereftalowego, izoftalowego lub ich mieszanin i reszt dwupierwszorzędowych alkoholi, ⁵ **znamienny tym**, że poliestry zawierające rodniki dwualkoholowe dodaje się do mieszaniny reakcyjnej w temperaturze około 280° C z chwilą gdy lepkość stopionej mieszaniny w wymienionych warunkach reakcji osiągnie wartość 2000—4000 poise ¹⁰ i następnie prowadzi reakcję polikondensacji w obecności tego dodatku tak długo, aż produkt reakcji wykaże dobre właściwości mechaniczne. ¹⁵ ²⁰