



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 15.08.75 (P. 182749)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 23.05.77

Opis patentowy opublikowano: 29.09.1979



Int. Cl.² C08G 63/18

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: E. I. du Pont De Nemours and Company,
Wilmington (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania nowych poliestrów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych poliestrów, charakteryzujących się temperaturą płynięcia co najmniej 200°C i zdolnością tworzenia anizotropowego stopu, odpowiedniego do bezpośredniego przedzenia orientowanego włókna.

Włókna wytworzone z tych poliestrów odznaczają się korzystnymi właściwościami, np. dużą wytrzymałością, dzięki którym mogą być stosowane jako włókna przemysłowe, np. do wzmacniania opon pojazdów i wytwarzania innych przedmiotów.

Włókna z poliestrów syntetycznych wytwarza się od wielu lat. Podstawowe zasady formowania całkowicie syntetycznych polimerów liniowych opisał W.H. Carothers przed 40 laty, po czym rozpoczęto przemysłową produkcję włókien nylonowych przez przedzenie ze stopu. Włókna z politereftalanu etylenowego jako pierwsi otrzymali Whinfield i Dickson, a po tym odkryciu nastąpiła przemysłowa produkcja przedzonych ze stopu włókien z poliestrów.

W niektórych przypadkach korzystne są włókna o bardzo dużej wytrzymałości. Wytrzymałość jest najważniejszą właściwością w przypadku większości przedz przemysłowych, na przykład kordów do opon, choć inne właściwości mogą być również istotne. Sposób polepszania wytrzymałości włókien z politereftalanu etylenowego drogą rozciągania jest znany.

Sposób wytwarzania typowych, handlowych poliestrów odpowiednich do wytwarzania kordów opon opisał Riggert w Modern Textiles, str. 21—24, listopad 1971.

Istotną cechą proponowanego przez Riggerta sposobu jest potrzeba stosowania politereftalanu etylenowego o du-

2

żym ciężarze cząsteczkowym i utrzymywaniu na niskim poziomie stopnia wstępnego zorientowania politereftalanu etylenowego zaraz po przedzeniu, aż do zakończenia zestalania i snucia. Tak więc, istotnym jest poddanie 5 włókna z politereftalanu etylenowego naprężeniom rozciągającym dopiero po zakończeniu tego etapu i rozciągnięcie zestalonego już włókna w celu zorientowania i zwiększenia jego wytrzymałości. Z tego względu, w przypadku konieczności otrzymania włókien z politereftalanu etylenowego 10 o dużej wytrzymałości, politereftalan etylenowy o wysokim ciężarze cząsteczkowym przedzie się do ogrzewanej przestrzeni w celu opóźnienia procesu orientacji.

Ponadto, w celu zapobieżenia degradacji w wysokich 15 temperaturach, niezbędnych do obniżenia lepkości stopu i, tym samym, ułatwienia wytłaczania, polimer ogrzewa się najpierw do niższej temperatury, po czym przetłacza się do otworków filiiery przez specjalny filtr, w którym następuje wzrost temperatury stopu (przemiana energii mechanicznej w ciepłą) do wartości pożądanej dla przepływu przez 20 otworki filiiery i utworzenia włókienek.

Dotychczas jednak w praktyce nie wytwarzano przemysłowo 25 włókien o wytrzymałości na rozciąganie znacznie większej niż 10 g/denier, podczas gdy pożądane jest wytwarzanie włókien z poliestrów syntetycznych o wyższej wytrzymałości. Ważne jest przy tym, aby temperatura płynięcia 30 każdego włókienka była na tyle wysoka, żeby ich wytrzymałość nie malała podczas dalszej obróbki.

W przypadku poliestrów pożądana jest temperatura płynięcia co najmniej 200°C, korzystnie co najmniej 250°C. Stosowany tu termin „temperatura płynięcia” zdefiniowano

dokładnie w dalszej części opisu. Istotne jest także, aby można było wytwarzać włókna poliestrowe drogą przedzenia ze stopu, a zatem pożądane są poliestry o temperaturze topnienia na tyle niskiej, aby umożliwić przedzenie włókien tym sposobem.

Stwierdzono, że sposobem według wynalazku można wytwarzać użyteczne poliestry kondensując jeden lub kilka fenoli dwuwodorotlenowych lub ich pochodnych z jednym lub kilkoma dwukarboksylowymi kwasami aromatycznymi lub ich pochodnymi albo z kwasami cykloalifatycznymi. Otrzymuje się polimery o temperaturze płynięcia co najmniej 200°C, korzystnie co najmniej 250°C, tworzące stop anizotropowy o lepkości istotnej co najmniej 0,3 z którego bezpośrednio można prząść zorientowane włókna z tym, że w przypadku homopoliestrów (a) jeden z dwóch reagentów tj. albo dwuwodorotlenowy fenol lub kwas dwukarboksylowy ma asymetryczną cząsteczkę albo (b) oba reagenty tj. dwuwodorotlenowy fenol i dwukarboksylowy kwas są asymetryczne, przy czym jeśli dwukarboksylowy kwas zawiera dwa pierścienie połączone ze sobą łańcuchem atomów, to łańcuch ten zawiera mniej niż cztery atomy, a w przypadku kopoliestrów reagentów asymetrycznych stosuje się mniej niż 75%.

Sposobem według wynalazku wytwarza się poliestr wywodzący się zasadniczo z reagentów, stanowiących dwuwodorotlenowy fenol i aromatyczne kwasy dwukarboksylowe takie, że poliestrowe wiązanie reszt jednopierścieniowych usytuowane jest w pozycji para, a wiązanie reszt wielopierścieniowych w pozycji 4,4' natomiast wiązania reszt pierścieni skondensowanych usytuowane są przeciwnie.

Pod pojęciem aromatycznego kwasu dwukarboksylowego rozumie się związek, w którym każda grupa karboksylowa przyłączona jest do rdzenia aromatycznego, jak na przykład kwas tereftalowy, zaś pod pojęciem cykloalifatycznego kwasu dwukarboksylowego rozumie się związek, w którym każda grupa karboksylowa przyłączona jest do pierścienia cykloalifatycznego, jak na przykład kwas cykloheksanodwukarboksylowy-1,4.

Termin „fenol dwuwodorotlenowy” oznacza, że każda grupa hydroksylowa przyłączona jest do rdzenia aromatycznego, jak to ma miejsce, na przykład, w hydrochinonie. Definicje te obejmują zatem też związki, w których grupy karboksylowe lub hydroksylowe przyłączone są do różnych rdzeni w układzie pierścieni skondensowanych, takie jak kwas naftalenodwukarboksylowy-2,6, lub do różnych pierścieni połączonych bezpośrednim wiązaniem, takie jak pochodne 4,4-dwufenylenowe, bądź też połączonych odpowiednim rodnikiem dwuwartościowym, takim jak pochodzący od eteru 4-hydroksyfenylowego, oczywiście wykluczając homopoliestry wytworzone z kwasu dwukarboksylowego zawierającego dwa pierścienie połączone ze sobą łańcuchem składającym się z więcej niż 3 atomów, podany warunek wyjaśniono bardziej szczegółowo w dalszej części opisu.

W przeciwieństwie do włókien przemysłowych, tzn. charakteryzujących się dużą wytrzymałością, wyprzedzanych ze stopu poliestru, zasadniczo politereftalanu etylenowego, kiedy to uzyskuje się materiał zawierający cząsteczki polimeru ułożone przypadkowo, tzn. niezorientowane, wymagający rozciągania w celu zorientowania cząsteczek poliestru, nowe poliestry można prząść ze stopu otrzymując zorientowane włókna pod warunkiem odpowiedniego ich wyciągnięcia z otworków filii, tzn. na ogół takiego, aby współczynnik rozciągu wynosił 10.

Przypuszcza się, iż zdolność stopu do wytwarzania zo-

rientowanych włókien wynika z anizotropowego charakteru stopu, z którego przedzie się włókienka. Przypuszcza się ponadto, że anizotropia stopu spowodowana jest zorientowaniem wydłużonych łańcuchów cząsteczek poliestru w lokalnych obszarach w stopie, zorientowanych z kolei podczas wytłaczania; zapewne cząsteczki pozostają zorientowane po opuszczeniu filii.

Na ogół korzystne, ze względów ekonomicznych, jest przedzenie i wykańczanie włókien przy bardzo dużych szybkościach, przy których współczynnik rozciągu w praktyce znacznie przekracza 10. Przypuszcza się, że przy takich szybkościach przedzenia wahania wartości współczynnika rozciągu nie powodują znacznych zmian zorientowania włókienek, które prowadziłyby od odpowiednich zmian wytrzymałości otrzymywanych włókien na rozciąganie. Zachowanie się tych poliestrów jest więc zupełnie odmienne niż zachowanie się znanych poliestrów, takich jak politereftalan etylenowy, w przypadku których, jak wykazuje doświadczenie, wahania współczynnika rozciągu mogą wywołać, jeśli nie kompensowane, znaczne różnice własności otrzymywanych włókien.

Włókna z korzystnych poliestrów według wynalazku można poddać obróbce cieplnej, w celu znacznego poprawienia ich własności, a zwłaszcza poprawienia wytrzymałości na rozciąganie, co najmniej o 50 %, korzystnie kilkakrotnie.

Sugerowano uprzednio, na przykład w pracy Rowlanda Hilla „Fibres from Synthetic Polymers”, Elsevier Publishing Company, 1953, że chociaż, teoretycznie, włókna z polimeru o wyższym ciężarze cząsteczkowym winny odznaczać się lepszą wytrzymałością na rozciąganie, to w praktyce własności włókien ze znanych poliestrów dążą do stałej wartości ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego.

Nie jest jednak praktyczne wytwarzanie włókien z poliestrów o bardzo dużym ciężarze cząsteczkowym, ponieważ jak to wykazano w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3216187, duża jest wówczas lepkość stopu i trudna jest jego przeróbka ze względu na tendencję takich znanych poliestrów do degradacji w wysokich temperaturach, niezbędnych do uzyskania stopu dającego się wytłaczać.

W praktyce istnieje zatem optymalny ciężar cząsteczkowy, po przekroczeniu którego nie można otrzymać włókien poliestrowych o lepszej wytrzymałości na rozciąganie. Poprzednio nie można było znacznie zwiększyć wytrzymałości na rozciąganie zwiększając ciężar cząsteczkowy polimeru, na przykład politereftalanu etylenowego, już po przedzeniu ze stopu polimeru o odpowiedniej lepkości i ciężarze cząsteczkowym. Wprawdzie można było zwiększyć ciężar cząsteczkowy politereftalanu etylenowego już po wyprzedzeniu włókien, jednak nie następował znaczący wzrost wytrzymałości na rozciąganie. Przypuszcza się, iż podczas ogrzewania łańcuchy cząsteczek politereftalanu etylenowego ulegały zaginaniu i następowało zmniejszenie stopnia zorientowania, jak to zauważył Wilson, Polymer, 15, 277—282, maj 1974.

W przeciwieństwie do powyższego, stosując poliestry wytwarzane sposobem według wynalazku można prząść polimer ze stopu o odpowiedniej lepkości i, po uzyskaniu włókien, zwiększyć ich wytrzymałość na rozciąganie drogą ogrzewania. Wzrostowi wytrzymałości na rozciąganie towarzyszy zwiększenie ciężaru cząsteczkowego i, często, wzrost stopnia zorientowania.

Przypuszcza się, że w przypadku prawidłowej kombinacji giętkości i sztywności łańcucha polimeru, takiej, że polimer

tworzy stop anizotropowy, ogrzewanie włókien przedzionych ze stopu prowadzi do wzrostu ciężaru cząsteczkowego i utrzymania lub zwiększenia stopnia zorientowania, zamiast zaginania łańcuchów polimeru, co ma miejsce w przypadku politereftalanu etylenowego. Ważne jest, aby temperatura płynięcia poliestru była dostatecznie wysoka w celu umożliwienia takiej obróbki cieplnej. Istotne jest ponadto wykonywanie tej obróbki wtedy, gdy możliwa jest jeszcze dalsza polimeryzacja, ponieważ zamykanie łańcuchów polimeru, na przykład przez utlenianie, wpływa ujemnie na skutki obróbki cieplnej.

Korzystne jest poddanie włókna obróbce cieplnej w możliwie najwyższej temperaturze, tzn. jak najbliższej temperaturze płynięcia, a w praktyce około 20°C poniżej temperatury płynięcia. Jeżeli takiej obróbce poddać włókna z politereftalanu etylenowego, znacznie zmniejszyłaby się ich wytrzymałość na rozciąganie, jak to wykazał Wilson (patrz wyżej). Przypuszcza się, że temperatura, w której prowadzić się będzie obróbkę cieplną korzystnych poliestrów według wynalazku, będzie wyższa od temperatury topnienia politereftalanu etylenowego, na przykład 280–320°C.

Ważną cechą wynalazku jest możliwość wykonywania takiej obróbki cieplnej włókien poliestrowych przedzionych ze stopu, aby ich wytrzymałość na rozciąganie przekraczała 10 g/denier. Korzystne są takie właśnie poliestry, a zwłaszcza takie, których włókna odznaczają się znacznie większą wytrzymałością na rozciąganie, na przykład co najmniej 15 g/denier lub co najmniej 20 g/denier.

Należy zaznaczyć, że wskutek obróbki cieplnej często wzrasta moduł, jak również wytrzymałość włókna na rozciąganie. Korzystne są poliestry według wynalazku umożliwiające uzyskanie włókien, których moduł, po obróbce cieplnej, wynosi co najmniej 100 g/denier, a zwłaszcza dające włókna, których moduł wynosi co najmniej 300 g/denier, to znaczy jest porównywalny z danymi dla szkła.

Wynalazek omówiono najpierw w odniesieniu do homopoliestrów, ze względu na prostotę ich budowy chemicznej, a następnie pokazano, jak można zmieniać skład poliestrów, aby otrzymywać kopoliestry, głównie z fenoli dwuwodorotlenowych i dwukarboksylowych kwasów aromatycznych lub cykloalifatycznych, o zasadniczo takich samych właściwościach użytkowych.

Sposobem według wynalazku wytworzono następujące homopoliestry, które scharakteryzowane w tablicy 1 w celu uproszczenia opisu i uniknięcia powtórzeń. Jak pokazano poniżej, warunki polimeryzacji są konwencjonalne, a znaczenie wynalazku wynika z nieoczekiwanych własności produktów formowanych z tych poliestrów, a zwłaszcza zorientowanych włókien, które można otrzymać ze stopów takich polimerów, charakteryzujących się anizotropią i topniejących w zakresie temperatur stosowanych w praktyce. Warunki przedzenia ze stopu są znane wyjąwszy fakt, że we wszystkich przykładach zestawionych w tablicy 1 zorientowane włókna przedziono poddając wyłaniające się z otworów włókienka wyciąganiu przy współczynniku rozciągu ponad 10. W dalszej części opisu omówiono sposoby badania włókien.

Sposobem podanym w przykładach IA, IB, IC, ID i IE wytwarza się homopolimery zawierające powtarzającą się jednostkę o wzorze $[-O-R_1-O-C(O)-R_2-C(O)-]$, w którym R_1 ma znaczenie podane w tablicy 1a i R_2 ma znaczenie podane również w tablicy 1a.

Grupy R_1 wprowadza się do polimeru drogą reakcji dwuoctanu 1,4-fenylenu, podstawionego atomem chloru, bromu lub rodnikiem metylowym, z równomolową

ilością odpowiedniego kwasu dwukarboksylowego, stanowiącego źródło grupy R_2 . Stosowano czyste, jednopodstawione reagenty w celu uzyskania pewności, iż otrzymane polimery są homopolimerami, a nie kopolimerami zawierającymi

na przykład, niewielkie ilości reagentów podstawionych dwoma atomami chloru.

Reakcję prowadzi się konwencjonalnym sposobem, na

przykład w reaktorze z bocznikiem, zaopatrzonym w króciec doprowadzający azot lub gaz obojętny, mikronasadkę,

mieszadło i odbieralnik destylatu.

Przykładowo poniżej omówiono warunki polimeryzacji w przykładzie IA. Reaktor wraz z zawartością ogrzewa się najpierw, mieszając, w ciągu 1 godziny w temperaturze 283°C w obecności bezwodnego octanu sodowego jako katalizatora, a po oddestylowaniu kwasu octowego, stanowiącego produkt uboczny, całość utrzymuje się w ciągu 10 minut w temperaturze 283°C pod ciśnieniem zmniejszonym do 0,2 mm Hg i jeszcze w ciągu 25 minut w temperaturze 305°C pod tym samym ciśnieniem 0,2 mm Hg. Uzyskany stop anizotropowy następnie chłodzi się i wyodrębnia polimer, którego logarytmiczna liczba lepkościowa oznaczana przy użyciu rozpuszczalnika 2 wynosi 3,4.

Zazwyczaj reagenty miesza się mieszadłem mechanicznym, zwłaszcza w pierwszym etapie i/lub przepuszczając przez nie azot albo inny gaz obojętny i/lub za pomocą tworzącego się produktu ubocznego oddestylowującego z mieszaniny reakcyjnej, szczególnie pod zmniejszonym ciśnieniem. Katalizator nie jest na ogół niezbędny i zastosowano go tylko w przykładzie VD (trójtlenek antymonu) oraz VIIID i XA (octan sodowy).

Pod nagłówkiem „Polimeryzacja” w tablicy 1 podano temperaturę (lub zakres temperatur) i czas ogrzewania, np. w przykładzie IA, ogrzewanie w temperaturze 283°C w ciągu 60 minut oraz ciśnienie w mm Hg, jednak tylko wtedy, gdy różni się ono od atmosferycznego. Z reguły mierzono logarytmiczną liczbę lepkościową polimeru; wyniki pomiarów dla włókna oznaczono symbolem F; sposób pomiaru i stosowany rozpuszczalnik omówiono w dalszej części opisu.

Symbol „insol” oznacza, że nie można było zmierzyć logarytmicznej liczby lepkościowej, ponieważ polimer nie rozpuszczał się w zastosowanym rozpuszczalniku lub rozpuszczalnikach, przy czym oczywiście nie wyklucza to możliwości rozpuszczenia go w innych rozpuszczalnikach.

Włókna poddaje się obróbce cieplnej następującymi sposobami, oznaczonymi odpowiednimi literami.

a) Pasma przędzy zawieszają się w piecu i przedmuchuje ciągłym strumieniem azotu. Piec i próbkę ogrzewa się w cyklu temperaturowo-czasowym, podanym w tablicy 1.

b) Przędę nawija się na perforowaną szpulę pokrytą płatem izolacji ceramicznej w celu stworzenia miękkiej, termoodpornej powierzchni poddającej się pod działaniem niewielkich naprężeń, całość umieszcza się w piecu i traktuje w sposób (a).

c) Przędę nawija się luźno na perforowany kosz metalowy, który umieszcza się w piecu i traktuje w sposób (a), lub na szklaną rurkę ogrzewaną w podanym cyklu temperaturowo-czasowym i przez włókna przepuszcza się ciągły strumień azotu.

Cykl temperaturowo-czasowy określono w tablicy 1 i 1a; w przykładzie IA piec i próbkę ogrzewano w strumieniu azotu w ciągu 1 godziny w temperaturze 170°C, następnie w ciągu 1 godziny w temperaturze 230°C, w ciągu 2 godzin w temperaturze 260°C i wreszcie w ciągu 3/4 godziny w temperaturze 290°C. Zazwyczaj temperaturę zmieniano

Tablica 1

Przykład	R ₁	R ₂	Polimeryzacja °C/minuta/mm Hg	η właściwa	Tempera- tura płynięcia °C	Tempera- tura przędzenia °C
IA	wzór 1	wzór 2	283/60; 283/10/0,2; 305/25/0,2	3,4(2)	328	316—322
IB	wzór 1	wzór 3	290—326/41; 326—339/19/—1	0,51(2)	321	350
IC	wzór 4	wzór 2	255/55; 283/30	2,8(1)	299	306
ID	wzór 5	wzór 3	305/15; 305/15/0,8—1,2 265—279/10; 279—283/20; 280—310/10; 310/22; 310/5/3	0,54(1)	346	322—328
IE	wzór 5	wzór 6	283/30; 305/8, 305/40/<1	(F) 2,85(2)	powyżej 225	300

Tablica 1a

Przy- kład	Właściwości po wyprzędzeniu T/E/Mi — Y/F — 0A° (arc°)	Obróbka cieplna °C/godzina	Właściwości po obróbce cieplnej η właściwa — T/E/Mi — Y/F — — 0A° (arc°)
IA	4,7/2,1/174 — F — 11(18)	170/1; 230/1; 260/2; 290(0,75/a)	7,1(2) — 11/2,8/249 — F — 11(18)
IB	2,6/3,4/142 — Y — 16(20,2)	25—310/0,7; 310(4/b)	1,6(2) — 16/3,3/321 — Y — 11(20,0)
IC	2,7/2,2/150 — F — 12(20,6)	215/2; 255(1,5/a)	— — 6,8/6,9/111 — F — 14(14,7)
ID	2,9/5,7/101 — F — 35(18,9)	283/05; 300/1; 310(0,7/b)	insol — 9,8/4,5/169 — F — 20(19,2) (1)
IE	5/3,1/189 — F — 17(17,7)	300(4—5/b)	— — 12/4,7/248 — F

na tyle szybko, że piec i próbka znajdowały się zasadniczo cały czas w temperaturze podanej w tablicy 1.

W przypadku wolniejszych zmian temperatury zaznaczono to strzałką; podany w przykładzie IB symbol (25—310/0,7) oznacza, iż temperaturę zmieniało wolniej, podany w przykładzie VC symbol (150 do 160/1,5) oznacza, że temperaturę utrzymywano w tych granicach stale ją zwiększając, zaś podany w przykładzie VA symbol (235—265/1,5) oznacza, że temperaturę podnoszono stopniowo w ciągu początkowych 10—30 minut, zaś w pozostałym czasie próbkę utrzymywano w najwyższej temperaturze. Należy zaznaczyć, że czasami piec oziębiano, po czym ponownie ogrzewano, jak to ma miejsce w przykładzie IIIA.

Na ogół obróbka cieplna przebiega szybciej, jeżeli temperaturę podnosi się w pożądanym obszarze. Zwykle jednak niepożądana jest temperatura wysoka na tyle, aby następowało nadtapianie włókienek, bowiem utrudnia to przewijanie przędzy. Może się to również zdarzyć w nieco niższych temperaturach, w których włókienka mogą się sklejać. Włókna można poddawać obróbce cieplnej w takich temperaturach, jeżeli powlecze się je uprzednio cienką warstwą obojętnej substancji, takiej jak drobno zmielony talk, grafit lub glin. Sposobem tym osiągnięto dobre wyniki w przykładach IVD i IVG.

Niezwykle istotne jest stałe przedmuchiwanie próbki azotem. Stwierdzono, że azot wypływający z pieca zawiera uboczne produkty polimeryzacji, takie jak kwas octowy przy stosowaniu dwuoctanu 1,4-fenylenowego jako substratu. Przypuszcza się przeto, że obróbka cieplna powoduje kontynuowanie polimeryzacji cząsteczek polimeru nie wpły-

wając na kształt traktowanego artykułu, jako że utrzymuje się ją poniżej temperatury płynięcia.

Ważne jest usunięcie produktów ubocznych polimeryzacji z polimeru, a to w celu umożliwienia dalszej polimeryzacji podczas obróbki cieplnej. Zamiast azotu w obróbce cieplnej, można także stosować inne gazy obojętne.

Dogodnym sposobem określania momentu, w którym należy przerwać obróbkę cieplną jest badanie gazu odlotowego na zawartość dwutlenku węgla lub innych produktów rozkładu. Długość włókienek zasadniczo nie ulega zmianie podczas obróbki cieplnej, w przeciwieństwie do znanych poli-
estrów, które ogrzewane w podobnych warunkach poniżej temperatury płynięcia, wykazują silną tendencję do kurczenia się.

Przypuszcza się że podobne rezultaty można by uzyskać stosując pewne kwasy dwufunkcyjne, jeśli będący substratem dwuoctan 1,4-fenylenowy podstawiony atomem chloru zastąpiłoby się pochodną fluorową, mimo tego, że atom fluoru jest stosunkowo niewielki.

Stosując jako substrat bromopochodną otrzymuje się homopolimer, którego włókienka nie odznaczają się nadzwyczaj dużą wytrzymałością. Wykazano jednak, że można używać także bromopochodne do wytwarzania anizotropowego stopu, z którego można prząść zorientowane włókienka o wytrzymałości powiększającej się podczas obróbki cieplnej. Należy oczekiwać, że mocniejsze będą włókienka z kopolimerów wytwarzanych z reagentów podstawionych atomami bromu, które mogą nadać produktowi inne interesujące właściwości, takie jak ognioodporność. Atom jodu jako podstawnik byłby chyba za duży, a produkt niestabilny.

Rodniki organiczne, większe niż grupa metylowa, takie jak rodnik etylowy lub metoksyowy, są za duże w przypadku niektórych kwasów dwufunkcyjnych, chociaż stwierdzono, że w pewnych kombinacjach rodnik etylowy jest korzystny. Jeżeli pożądana jest zwiększona odporność materiału na hydrolizę, wówczas rodnik metylowy jest korzystniejszy jako podstawnik niż atom chloru, tym niemniej chloropochodne mogą być bardzo użyteczne.

W celu rozwiania wszelkich wątpliwości podaje się, że nie wchodzi w zakres niniejszego wynalazku liniowe poliestry krystaliczne, zawierające powtarzalną jednostkę o wzorze 7, oraz włókna, folie i inne przedmioty formowane z takich poliestrów, zastrzeżonych zastrzeżeniami 13 i 17 z brytyjskiego opisu patentowego nr 989 552, ani też z poliesteru i jego stopu opisanego w przykładzie XIV tego opisu.

W brytyjskim opisie patentowym nr 989 552 nie ma jakiegokolwiek wzmianki o stopie anizotropowym. Wątpliwe jest, czy informacje podane w przykładzie XIV wystarczą do otrzymania poliesteru zdolnego do utworzenia anizotropowego stopu, z którego można prząść włókienka dające się nawijać. Wydaje się, że polimer opisany w przykładzie XIV topnieje z rozkładem.

W przykładzie XIV nie ma żadnej wzmianki o wytwarzaniu jakiegokolwiek artykułów, takich jak włókna, drogą przedzenia ze stopu. Nie wchodzi w zakres wynalazku poliester opisany w przykładzie XIV, ponieważ jest homopoliestrem otrzymanym z aromatycznego kwasu dwukarboksylowego zawierającego dwa pierścienie aromatyczne połączone łańcuchem zawierającym 4 atomy.

Jak wykazano dalej, taki kwas aromatyczny, jak kwas etylenodwuoksy-4,4'-dwubenzoesowy, jest użytecznym składnikiem kopoliesteru według wynalazku. Zastosowanie takiego kwasu wraz z kwasem sztywniejszym, takim jak kwas tereftalowy, może nadać pożądaną stopień giętkości będącej inaczej sztywnej cząsteczce polimeru. Jeżeli homopolimer o powyższym wzorze przedzie się ze stopu, nie można uzyskać włókien o bardzo dużej wytrzymałości na rozciąganie lub module, osiąganych przez włókna z kopolimerów według wynalazku, opisanych dalej w przykładach IVA i IVB, nawet jeżeli włókna przedzie się z przygotowanego stopu anizotropowego.

Podobnie, nie wchodzi w zakres wynalazku homopoliestry otrzymane z asymetrycznych kwasów dwukarboksylowych i asymetrycznych fenoli dwuwodorotlenowych, takich jak przedstawione w brytyjskim opisie patentowym nr 993 272, stosowanych według koncepcji wytwarzania poliesterów krystalicznych z wybranej grupy asymetrycznych kwasów i asymetrycznych dioli. Nie podano przykładów wszystkich zastrzeżonych grup i niezupełnie jasny jest zakres wynalazku, ponieważ w porównawczych przykładach A i B, przytoczonych jako nie dające poliesterów krystalicznych, spełnione są wymagania dotyczące wzoru, podane w zastrzeżeniach 1, 3 i 6 powołanego opisu patentowego.

W przykładach I—III i V—X opisano też jednak szczególnie krystaliczne, podwójnie asymetryczne homopoliestry. Stwierdzono, że w celu uzyskania krystalicznego produktu do podwójnie asymetrycznych poliesterów można dodać dość znaczne ilości trzeciego reagenta.

W przykładach IV i XI—XVI omówiono kopoliestry otrzymane z asymetrycznego fenolu dwuwodorotlenowego i z reagentów, z których co najmniej 50% molowych stanowi asymetryczny kwas dwukarboksylowy, zaś pozostałość — symetryczny kwas dwukarboksylowy.

Stwierdzono, że przy stosowaniu, korzystnego według

brytyjskiego opisu, asymetrycznego fenolu dwuwodorotlenowego, niepożądane jest użycie także niesymetrycznego kwasu dwukarboksylowego, ponieważ zbyt duży jest wówczas stopień asymetrii, co prowadzi do trudności, na przykład, przy wytwarzaniu stopu i przedzeniu zorientowanych włókienek.

Żadnego z homopolimerów opisanych w przykładach I—III i V—X nie stopiono, nawet w temperaturach do 350°C. Nie wchodzi też w zakres wynalazku takie kopoliestry, jak przedstawione w przykładach XI i XIV, uzyskane z reagentów, w których 50% molowych kwasu dwukarboksylowego i 100% molowych fenolu dwuwodorotlenowego stanowią związki asymetryczne (tzn. 75% molowych stanowią reagenty niesymetryczne), jak to wymaga się w brytyjskim opisie patentowym nr 993 272, lecz jednak oczywiście toleruje się, choć nie jest to korzystne, stosowanie niewielkich ilości drugiego asymetrycznego reagenta, takiego jak aromatyczny kwas dwukarboksylowy podstawiony rodnikiem metylowym, nawet jeżeli większość lub też cały fenol dwuwodorotlenowy jest również asymetryczny.

Do asymetrycznych produktów wyjściowych, które korzystnie stosuje się według wynalazku, zalicza się raczej fenole dwuwodorotlenowe z jednym podstawnikiem niż podstawione kwasy dwukarboksylowe.

Istotną cechą, struktury poliesterów według wynalazku jest to, że molekularna jednostka łańcucha polimericznego ma budowę głównie pierścieniową, aromatyczną lub cykloalifatyczną. Temperatura topnienia homopolimerów zawierających niepodstawione niczym struktury pierścieniowe jest jednak za wysoka na to, aby mogły być użyteczne, na przykład przy przedzeniu ze stopu, i dlatego też nie opisano ich w przykładzie I.

Przypuszcza się, że w celu otrzymania użytecznego anizotropowego stopu według wynalazku należy wytworzyć związek o sztywnym łańcuchu zawierającym głównie pierścienie aromatyczne lub cykloalifatyczne, o temperaturze topnienia obniżonej, w sposób kontrolowany, do zakresu pożądanego dla celów użytecznych. Stwierdzono, że można uzyskać polimer o pożądanym temperaturze topnienia nie tracąc sztywności takiego pierścieniowego poliesteru, wymaganej dla otrzymania stopu anizotropowego, jeżeli następująco zmodyfikuje się pierścieniową strukturę poliesteru:

1) w organiczonym stopniu podstawy się pierścienie atomami chloru lub bromu, bądź też, korzystnie niższymi rodnikami alkilowymi i/lub

2) zastosuje się w ograniczonej ilości dodatek kopolimerizujący, tzn. wystąpi więcej niż jeden rodnik R_1 i/lub korzystnie, więcej niż jeden rodnik R_2 i/lub

3) zwiększy się, w ograniczonym zakresie, giętkość połączenia między pierścieniami, na przykład przez wprowadzenie wiązań eterowych i/lub łańcuchów alifatycznych o ograniczonej długości.

W dalszych przykładach przedstawiono kopolimery zasadniczo tego samego typu, co opisane w przykładzie I.

W przykładzie II i III A—C przedstawiono, odpowiednio, kopolimery zawierające reszty 1,4-fenylenowe podstawione atomami chloru i reszty 1,4-fenylenowe podstawione rodnikami metylowymi, różniące się ilością eteru 4-hydroksy-fenylenowego i kwasu tereftalowego.

Dobre rezultaty uzyskuje się stosując kwas tereftalowy w ilości 60—85% molowych, zaś w przypadku ilości mniejszych lub większych nie otrzymuje się stopów anizotropowych, bądź też nie uzyskuje się włókien o dobrych własnościach. W takich przypadkach oba homopolimery są niezadawalające. Na przykład, homopolimer otrzymany

z dwuocianu chloro-1,4-fenylenu i kwasu tereftalowego topi się z rozkładem w temperaturze ponad 400°C, wskutek czego nie można go prząść zwykłe stosowanymi sposobami przedzenia ze stopu.

Podobnie, homopolioester uzyskany z dwuocianu eteru 4-hydroksyfenylowego i kwasu tereftalowego nie topi się w temperaturze dogodnej do przedzenia ze stopu.

W przykładach IIID i IIIE przedstawiono podobne kopoliestry zawierające reszty 1,4-fenylenowe podstawione rodnikami metylowymi i reszty kwasu tereftalowego, a także inne reszty innego fenolu dwuwodorotlenowego, tj. naftalenodiolu, stosowanego zamiast eteru 4-hydroksyfenylowego.

W przykładzie IV przedstawiono kopolimery odpowiednio podstawionego dwuocianu 1,4-fenylenowego z kwasem tereftalowym w różnych ilościach i z innym kwasem dwukarboksylowym. Podstawnikiem pierścienia 1,4-fenylenowego jest, w przykładach IVA—IVE, atom chloru, w przykładzie IVG — rodnik metylowy, zaś w przykładzie IVF pierścień fen podstawiony jest dwoma rodnikami metylowymi.

W przykładzie IVH wykazano możliwość zastosowania substratu podstawionego rodnikiem etylowym, przy czym wytrzymałość na rozciąganie produktu otrzymanego z takiego związku nie jest szczególnie interesująca. Wytrzymałości na rozciąganie innych produktów, pochodzących od kwasu naftalenodwukarboksylowego-2,6 są niezwykle korzystne.

W przykładzie V przedstawiono kopolimery uzyskiwane z kwasu trans-cykloheksanodwukarboksylowego-1,4, zawierające reszty od co najmniej jednej pochodnej 1,4-fenylenowej. Należy zaznaczyć, że polimer z przykładu VA zawiera reszty z trzech różnych pochodnych 1,4-fenylenowych. W przykładzie VC przedstawiono polioester zawierający wiązanie węglowodorowe między pierścieniami.

Polioester z przykładu VD przedstawiono w celu wykazania możliwości stosowania pochodnych czterometylo-4,4'-dwufenylenowych. Wytrzymałość na rozciąganie materiału uzyskanego z tych pochodnych nie jest wprawdzie nadzwyczajna, jednak można ją zapewne poprawić lub otrzymać włókna o wyższej wytrzymałości na rozciąganie z innych kopolimerów uzyskiwanych z czterometylo pochodnych.

W przykładzie VI przedstawiono kopoliestry tym do siebie podobne, że zawierają pierścienie 1,4-fenylenowe podstawione atomami chloru, pochodzące od fenolu dwuwodorotlenowego i reszty z kwasu trans-cykloheksanodwukarboksylowego-1,4, a różniące się od siebie różnymi ilościami innego kwasu, a mianowicie — kwasu izoftalowego.

W przykładach tych opisano też sposób tworzenia użytecznych stopów anizotropowych i formowania włókien z poliestru zawierającego niewielkie ilości pierścieni aromatycznych podstawionych w pozycji meta.

Przypuszcza się, iż korzystne wyniki można uzyskać stosując podstawiony w pozycji meta kwas aromatyczny w ilości do około 20% molowych, jak również stosując — jak pokazano w przykładzie IIIE — niesymetryczne pochodne naftalenu w ilościach do 30% molowych w stosunku do fenolu dwuwodorotlenowego. Tak więc, można używać niewielkie ilości takich materiałów, jednak na ogół korzystne jest stosowanie materiałów takich, jak pochodne 1,4-fenylenowe, trans-1,4-cykloheksylenowe, związki wielopierścieniowe o wolnych wartościowościach w pozycjach 4,4' oraz związki, w których wolne wartościowości znajdują się w położeniach równoległych i przeciwnie skierowanych w układzie pierścieni skondensowanych, tak jak w 2,6-naftylenie, jak pokazano w innych przykładach.

W przykładach VII i VIII przedstawiono kopolimery zawierające reszty hydrochinonu podstawionego atomem chloru i reszty eteru karboksyfenylowego. W przykładzie VII pokazano polioester zawierający reszty innego fenolu dwuwodorotlenowego, a w przykładzie VIII — polioester zawierający reszty innego kwasu dwukarboksylowego.

W przykładzie IX przedstawiono czwartorzędowe poliestry zawierające reszty więcej niż jednego fenolu dwuwodorotlenowego i więcej niż jednego kwasu dwukarboksylowego.

W przykładach II A, II B, II C, II D i II E wytwarza się kopoliestry zawierające powtarzającą się grupę o wzorze $[-O-R_1-O-C(O)-R_2-C(O)-]$, w którym R_1 oznacza grupę o wzorze 8, w którym Y ma znaczenie podane w tablicy 2 lub grupę o wzorze 9, w którym Y ma wyżej podane znaczenie, a R_2 oznacza grupę o wzorze 10. W tablicy 2 i 2a podano również właściwości kopoliestrów otrzymanych w tych przykładach.

Tablica 2

Przykład	Y	Polimeryzacja °C/minuty/mm Hg	η właściwa	Temperatura płynięcia °C	Temperatura przedzenia °C
IA	0,15	265/98; 265—274/32 274—330/15; 330/8/760—1,0 330—335/30/0,9—1,0	1,16(4)	335	365—370
IB	0,20	265/40; 278—280/30, 278—335/10; 335/30/0,2—0,8	1,63(4)	333	365—375
IC	0,25	265—280/115; 280—340/45; 330—340/20/0,9—1,0	1,3(4)	309	352
ID	0,30	270—280/135; 280—320/25; 320—324/15/1—1,5	1,2(4)	301	332—336
IE	0,40	260—265/65; 275—280/77 280—325/15 325/34/0,7	1,0(4)	337	370—382

Tablica 2a

Przykład	Własności po przedzeniu T/E/Mi — Y/F — 0A° (arc°)	Obróbka cieplna °C/godzina	Własności po obróbce cieplnej η właściwa — T/E/Mi — Y/F — 0A° (arc°)
A	2,6/0,8/405 — F — 13 (17,7)	300/1, 310/1, 320/1 330 (1/b)	— — 13/2,8/382 — Y — 11 (17,7)
B	5,0/1,9/362 — F — 15 (17,8)	295/1, 305/1, 315/1 325 (1/b)	— — 14/3,4/337 — Y — 11 (17,8)
C	5,0/2,4/275 — F — 30 (18,0)	280/1, 290/1, 300/1 310 (1/b)	— — 17/4,6/279 — Y — 17 (19,2)
D	3,8/2,3/275 — F — 24 (18,6)	280/1, 290/1, 300/1 310 (1/b)	— — 20/5,3/246 — Y — 20 (19,2)
E	3,0/2,8/151 — F — 45 (19,4)	290/1, 300/1, 310/1, 320 (1/b)	— — 13/5,4/190 — Y — 26 (19,2)

W przykładach III A, III B, III C, III D i III E wytwarza się kopoliestry zawierające powtarzającą się grupę o wzorze $[-O-R_1-O-C(O)-R_2-C(O)-]$, w którym R_1 oznacza grupę o wzorze 9 lub 11, w których Y ma znaczenie podane w tablicy 3 i 3a, a R_2 oznacza grupę o wzorze 10, przy czym w przykładzie III D R_1 oznacza grupę o wzorze 12, a w przykładzie III E R_1 oznacza grupę o wzorze 13. W tablicy 3 podano również właściwości otrzymanych związków.

W przykładach IV A — IV H opisano wytwarzanie ko-

poliestrów zawierających powtarzającą się grupę o wzorze $[-O-R_1-O-C(O)-R_2-C(O)-]$, w którym R_1 oznacza grupę o wzorze 1, a R_2 oznacza grupę o wzorze 14, w którym z ma znaczenie podane w tablicy 4, albo R_2 oznacza grupę o wzorze 15, w którym Z i z mają znaczenie podane w tablicy 4 i 4a. W tablicy tej podano również właściwości otrzymanych kopoliestrów. W przykładzie IV F R_1 oznacza grupę o wzorze 16, 2 przykładzie IV G grupę o wzorze 5, a w przykładzie IV H grupę o wzorze 17.

Tablica 3

Przykład	Y	Polimeryzacja °C (minuta/mm Hg)	η właściwa	Temperatura płynięcia °C	Temperatura przedzenia °C
III A	0,15	265—270/67; 270—280/43; 280—336/34; 325—338/26/0,5	1,4 (4)	327	340—342
III B	0,30	265—280/60; 280—320/75; 320/35/10—15	0,85 (4)	307	328—340
III C	0,40	265—280/90; 280/30; 280—315/15; 315/35/0,9	1,2 (4)	307	360
III D	0,30	265/35; 265—280/12; 280/20; 280—320/23; 320/20/0,6—0,7	2,0 (4)	326	325—330
III E	0,30	235—275/15; 275/15; 275—280/60 280/60; 280—315/30; 315—320/35/4—2	1,3 (4)	298	300—318

Tablica 3a

Przykład	Własności po przedzeniu T/E/Mi — Y/F — 0A° (arc°)	Obróbka cieplna °C/godzina	Własności po obróbce cieplnej η właściwa — T/E/Mi — Y/F — 0A° (arc°)
III A	3,5/1,4/261 — F — 14 (19,2)	(1) 280/1; 290/1; 300/1; 310/1; 315/0,5 (b) (2) powyżej + 290/1; 300/1; 310/1; 320/1 (b)	— (1) 9,5/2,3/418 — Y — 12 (19,3) — (2) 14/2,6/461 — Y — 12 (19,5)
III B	3,2/2,7/187 — F — 35 (18,8)	280/1; 290/1; 300/1 (b)	— 9,9/3,6/248 — Y — 22 (19,3)
III C	3,3/5,7/94 — F — 48 (19,3)	290/1; 300/1; 310/1,25/b/	— 9,8/5,8/146 — Y — 30 (19,3) próbki o rozmiarach 127 mm
III D	3,8/0,8/505 — F — 17 (19,2)	280/1; 290/1; 300/1; 310/1/c	— 12/2,1/553 — Y — 15 (19,4)
III E	2,7/1,8/212 — Y — 34 (18,1)	280/1; 290/1; 300/1; 310/1; 315/0,5 (b)	— 9,5/3,8/261 — Y — 17 (19,1)

Tablica 4

Przykład	Z	z	Polimeryzacja °C/minuta/mm Hg	η właściwa	Tempera- tura płynięcia °C	Tempera- tura przędzenia °C
IV A	wzór 18	0,20	295—318/10; 317—321/85; 330—335/25; 332—335/33/0,2	Insol. (2)	325	330—334
IV B	wzór 18	0,30	303—315/3; 315—320/61 315—325/60/0,1—0,5	Insol. (2)	299	318
IV C	wzór 19	0,30	340/42; 340/7/1,7	Insol. (2)	285	332
IV D	wzór 12	0,30	300/129; 330/39/25—380; 330/10/1—3—2,0	2,6 (4)	302	325
IV E	wzór 3	0,30	275—300/38; 300/111; 300—325/21; 325/10; 325/18/633—1; 325/4/1	1,0 (4)	289	328
IV F	wzór 12	0,30	280—300/42; 300—320/27; 320—330/36; 330/23/0,25	1,6 (1B)	306	380—385
IV G	wzór 12	0,30	300/33; 315/63; 345/20/25—680; 345/35/0,8	2,8 (4)	301	335
IV H	wzór 12	0,30	280—300/5; 300—310/55; 310—330/8; 330/14/<200 330—340/20/0,3	2,0 (4)	292	336—338

Tablica 4a

Przy- kład	Własności po przedzeniu T/E/Mi — y/F — 0A° (arc°)	Obróbka cieplna °C/godzina	Własności po obróbce cieplnej η właściwa — T/E/Mi — Y/F — 0A° (arc°)
IV A	3,6/1,1/392 — F — 13 (18,0)	30 → 280/2,3; 280/4 (a)	— 10/3,3/381 — F
IV B	7,7/2,5/433 — F — 19 (18,8)	25 → 155/0,5; 155—175/0,5; 175/0,5; 175—220/1; 220/1; 220—270/0,5; 227—280/1,5; zimny, 70—280 (1); 280/1 (b)	insol. (2) 18/5,6/423 — F
IV C	3,9/0,8/518 — F — 18 (18,3)	25—218/1; 218—246/1,3; 246—272/2; 75 → 294/0,5; 294/1,5 (b)	— 9,5/2,3/472 — F
IV D	6,6/1,8/547 — Y — 21 (17,7)	14 → 260/2; 260/0,75; 260 → 280/0,3; 280/1,5; 280 → 290/0,1; 290/13 (b)	— 30,4/4,7/527 — Y — 18 (22,3)
IV E	4,7/1,1/504 — Y — 11 (20,4)	25 → 260/0,6; 260/1,4; 260 → 270/0,3; 270/0,7; 270 → 300/0,4; 300/1,6 (b)	— 15/2,5/528 — Y — 9 (20,4)
IV F	4,9/1,6/418 — F — 35 (16,4) próbki o rozmiarach 254 mm	25 → 300/0,7; 300—305/0,3; 305—315/0,8; 315—320/1; 320/1,3 (c)	5,4 (4) 16/3,4/483 — F — 17 (16,5) próbki o rozmiarach 254 mm
IV G	5,5/1,6/430 — Y — 24 (19,4)	295—300/4,5 (c)	— 20/4,4/355 — Y — 22 (19,3)
IV H	3,2/0,8/470 — F — 25 (19,5) próbki o rozmiarach 254 mm	235/1; 270/1,5; 280/4; 300/7,5 (c)	— 12/3,9/366 — F

W przykładach IV A — IV H opisano wytwarzanie kopoliestrów zawierających powtarzającą się grupę o wzorze $[-O-R_1-O-C(O)/O-R_2-C(O)-]$, w którym R_1 oznacza grupę o wzorze 1, a R_2 oznacza grupę o wzorze 14, w którym z ma znaczenie podane w tablicy 4, albo R_2 oznacza grupę o wzorze 15, w którym Z i z mają znaczenie podane w tablicy 4 i 4a. W tablicy tej podano również właściwości otrzymanych kopoliestrów. W przykładzie IV F R_1 oznacza grupę o wzorze 16, w przykładzie IV G grupę o wzorze 5, a w przykładzie IV H grupę o wzorze 17.

W przykładach V A — V D opisano wytwarzanie kopoliestrów zawierających powtarzającą się grupę o wzorze $[-O-R_1-O-C(O)-R_2-C(O)-]$, w którym R_1 oznacza grupę

o wzorze 8, w którym y ma znaczenie podane w tablicy 5 i 5a, albo grupę o wzorze 19, w którym Y i y mają znaczenie podane w tablicy 5, a R_2 oznacza grupę o wzorze 2. W przykładzie V A grupa o wzorze 21 zawiera 20% molowych 2,3-dwuchloro-1,4-fenyleny i 80% 2,5-dwuchloro-1,4-fenyleny.

W przykładach VI A i VI B opisano wytwarzanie kopoliestrów zawierających powtarzającą się grupę o wzorze $[-O-R_1-O-C(O)-R_2-C(O)-]$, w którym R_1 oznacza grupę o wzorze 1, R_2 oznacza grupę o wzorze 25, w którym z ma znaczenie podane w tablicy 6 i 6a, albo grupę o wzorze 15, w którym Z i z mają znaczenie podane w tablicy 6. Właściwości otrzymanych związków podano w tablicy 6.

Tablica 5

Przykład	Y	y	Polimeryzacja °C/minuta/mmHg	η właściwa	Tempera- tura płynięcia °C	Tempera- tura przędzenia °C
V A	wzór 20	0,05	260—290/20; 290/30; 290—315/10/1,0; 315/30/0,8—1,0	2,3 (1)	299	302
V B	wzór 21	0,05	283/60; 283/10/0,2; 305/25/0,2	3,6 (3)	312	310
V C	wzór 22	0,05	283/18; 283/4/0,7; 305/20/0,3	1,2 (2)	305	305
V D	wzór 23	0,10	255/79; 283/180; 283/127/1	2,4 (1)	250	285

Tablica 5a

Przy- kład	Własności po przędzeniu T/E/Mi — Y/F — 0A° (arc°)	Obróbka cieplna °C/godzina	Własności po obróbce cieplnej η właściwa — T/E/Mi — Y/F — 0A° (arc°)
V A	4,4/2,1/203 — F — 13 (17,7)	25 → 230/1; 230—235/0,5 235—265/1,5; 265—285/0,75 285—305/0,75 (b)	9,9 (2) — 20/3,3/403 — Y — 11 (17,8)
V B	6,3/2,4/236 — F — 11 (17,7)	170/1; 230/1; 260/2 290/0,75 (a)	— — 15/3,4/291 — F
V C	3,6/2,3/159 — F — 12 (17,8)	150 do 160/1,5; 200 do 220/1,5; 250/2; oziębiony do 150/0,5; ponownie ogrzewany w temperaturze 270—280/1 (a)	— — 13/4,2/164 — F — 11 (18,0)
V D	3,3/2,3/192 — F — 17 (18,9)	202/1; 222/1; 255/2 (b)	— — 7,2/4,0/148 — F

Tablica 6

Przykład	Z	z	Polimeryzacja °C/minuta/mmHg	η właściwa	Tempera- tura płynięcia °C	Tempera- tura przędzenia °C
VI A	wzór 26	0,05	283/22; 305/15/1,5	2,1 (2)	314	293
VI B	wzór 26	0,10	283/16; 305/20/0,2	1,8 (1)	263	290

Tablica 6a

Przy- kład	Własności po przędzeniu T/E/Mi — Y/F — 0A° (arc°)	Obróbka cieplna °C/godz.	Własności po obróbce cieplnej η właściwa — T/E/Mi — Y/F — 0A° (arc°)
VI A	4,3/2,4/187 — F — 14 (21)	140—150/0,3; 150 → 215/0,3 215—220/1; 220—250/0,7; 250—270/2,3; oziębiony 50 → 300/0,3; 300/1,2 (b)	— — 13/5,2/209 — F — 15 (18)
VI B	3,2/2,5/171 — F — 17 (18,0)	150 do 160/1,5; 200 do 220/1,5; 250/2; oziębiony do 150/0,5; podgrzany ponownie do temperatury 270—280/1 (a)	— — 13/11/101 — F

W przykładzie VII A opisano wytwarzanie kopoliestrów zawierających powtarzającą się grupę o wzorze $[-O-R_1-O-C(O)-R_2-C(O)-]$, w którym R_1 oznacza grupę o wzorze 8, w którym y ma znaczenie podane w tablicy 7,

albo grupę o wzorze 20, w którym Y i y mają znaczenie podane w tablicy 7, a R_2 oznacza grupę o wzorze 3. W tablicy 7 i 7a podano również właściwości otrzymanych produktów.

Tablica 7

Przykład	Y	y	Polimeryzacja °C/minuta/mm Hg	η właściwa	Tempera- tura płynięcia °C	Tempera- tura przędzenia °C
VII A	wzór 3	0,10	267—282: 282/20/0,4 oziębienie, rozdrabnianie ciała stałego, 275—280/30/0,4 ciało stałe	0,9 (1)	316	350

Tablica 7a

Przy- kład	Właściwości po przędzeniu T/E/Mi — Y/F — 0A° (arc°)	Obróbka cieplna °C/godzina	Właściwości po obróbce cieplnej η właściwa — T/E/Mi — Y/F — 0A° (arc°)
VII A	4,7/9,0/97 — F — 35 (19,2)	300/1; 315/1; 32/1; 330/1 (b)	insol (1) — 14/11/102 — F — 11 (17,4)

W przykładzie VIII opisano wytwarzanie kopoliestrów zawierających powtarzającą się grupę o wzorze $[-O-R_1-O-C(O)-R_2-C(O)-]$, w którym R_1 oznacza grupę o wzorze 8, a R_2 oznacza grupę o wzorze 27, w którym z ma znaczenie

podane w tablicy 8 i 8a, albo grupę o wzorze 15, w którym Z i z mają znaczenie podane w tablicy 8. W tablicy tej podano również właściwości produktów.

Tablica 8

Przykład	Z	z	Polimeryzacja °C/minuta/mm Hg	η właściwa	Tempera- tura płynięcia °C	Tempera- tura przędzenia °C
VIII A	wzór 10	0,20	293—317/72; 317—320/13/760—99; 319—320/6/99—52; 319/2/52—760	0,7 (1B)	306	320
VIII B	wzór 2	0,20	300/100; 300—320/7; 320/82; 320/36/52—198; 320/6/52	0,8 (2)	305	320
VIII C	wzór 12	0,20	300/95; 330/16/734—125	0,7 (2)	304	312

Tablica 8a

Przy- kład	Własności po przędzeniu T/E/Mi — Y/F — 0A° (arc°)	Obróbka cieplna °C/godzina	Własności po obróbce cieplnej η właściwa — T/E/Mi — Y/F — 0A° (arc°)
VIII A VIII B	3,1/2,5/200 — Y — 14 (20,1) 2,5/3,1/148 — Y — 34 (19)	255/1,25; 270/3 (b) 250/1; oziębiony do 25; 260/1; oziębiony do 25; 270/1 (b)	1,4 (2) — 10/4,5/185 — Y — 11 (20,0) — — 15/5,9/142 — Y —
VIII C	2,9/7,1/100 — F — 45 (18,6)	160/0,75; 200/0,75; 240/1; 270/1 (b)	2,4 (2) — 12/6,0/149 — Y — 17 (17,2)

W przykładzie IX opisano wytwarzanie kopoliestrów zawierających powtarzającą się grupę o wzorze $[-O-R_1-O-C(O)-R_2-C(O)-]$, w którym R_1 oznacza grupę o wzorze 8 albo 20, w którym Y oznacza grupę podaną w tablicy

9 i 9a, a R_2 oznacza grupę o wzorze 14 lub o wzorze 15, w którym Z z oznacza grupę podaną w tablicy 9. W tablicy tej podano również właściwości produktów.

Tablica 9

Przykład	Yy	Zz	Polimeryzacja °C/minuta/mm Hg	η właściwa	Tempera- tura płynięcia °C	Tempera- tura przędzenia °C
IX A	wzór 10	wzór 18	290—318/10; 318—324/60; 318—324/60/0,1	insol. (2)	286	340
IX B	wzór 3	wzór 3	305/35; 305/30/1	insol. (2)	339	346
IX C	wzór 28	wzór 18	295—320/6; 315—320/60; 315—322/60/0,1—0,5	insol. (2)	299	318

Tablica 9a

Przy- kład	Własności po przedzeniu T/E/Mi — Y/F — 0A° (arc°)	Obróbka cieplna °C/godzina	Własności po obróbce cieplnej η właściwa — T/E/Mi — Y/F — 0A° (arc°)
IX A	5,5/2,2/357 — F — 15/19,5/	(1) 25 → 155/0,5; 155—175/1; 175—220/2; 220—274/1,5; 274—280/0,5 (b) (2) jak wyżej + 70 → 280/1; 280/1 (b)	(1) — — 9/3,2/352 — F (2) — — 11/3,7/398 — F
IX B	2,8/0,8/393 — F — 14/20,4)	280/1,5; 300/3 (a)	— — 17/3,8/432 — F
IX C	7,7/2,5/433 — F — 19 (18,8)	(1) 25 → 155/0,5; 155—175/1; 175—220/2; 220—274/1,5; 274—280/0,5 (b) (2) jak wyżej + 70 → 280/1; 280/1 (b)	(1) — — 13/5,2/306 — F (2) — — 18/5,6/423 — F

Korzystne właściwości mają niektóre poliestry z grupą o wzorze $[-O-R_1-O-C(O)-R_2-C(O)-]$, w którym $-O-R_1-O$ stanowi dwuwartościowy rodnik pochodzący od dwuwodorotlenowego fenolu, zaś grupa $-C(O)-R_2-C(O)-$ stanowi dwuwartościowy rodnik pochodzący od dwukarboksylowego kwasu aromatycznego lub cykloalifatycznego.

Do pierwszej grupy takich poliestrów zalicza się związki, w których co najmniej około 95% molowych rodników R_1 stanowią grupy chloro-1,4-fenylene, i co najmniej około 95% molowych rodników R_2 stanowią grupy trans-1,4-cykloheksylenowe, jak na przykład poli(chloro-1,4-fenylene trans-cykloheksanodwukarboksylan-1,4),

W drugiej grupie znajdują się związki, w których R_2 pochodzi od eteru 4-hydroksyfenylenowego, zaś R_1 oznacza rodnik chloro- lub metylo-1,4-fenylene, lub mniej korzystnie bromo-1,4-fenylene, przy czym, na przykład, do 20% i do 10% molowych całkowitej ilości jednostek R_1 i R_2 jest zastąpiona innymi rodnikami. Do 20% molowych R_1 może być zastąpione grupą 1,4-fenylene, dwuchloro-1,4-fenylene, 4,4'-dwufenylene, oksy-1,4-dwufenylene, tio-1,4-dwufenylene lub 3,3', 5,5'-czterometylo-4,4'-dwufenylene i/lub do 20% molowych R_2 może być zastąpione grupą 1,4-fenylene, 1,4-cykloheksylenową, 2,6-naftylenową, 4,4'-dwufenylene, etylenodwuoksy-dwu-

-/1,4-fenylene, albo, mniej korzystnie, 1,3-fenylene, chloro- i/lub bromo-1,4-fenylene.

Do trzeciej grupy zalicza się produkty, w których 20—80% molowych R_2 stanowi rodnik dwu(4-fenyleneoksy)etylenowy, a 80—20% molowych stanowi rodnik 1,4-fenylene, 1,4-cykloheksylenowy lub 4,4'-dwufenylene, zaś 20—100% molowych R_1 stanowi rodnik metylo- lub chloro-1,4-fenylene, a do 80% molowych stanowi rodnik 1,4-fenylene.

W czwartej grupie znajdują się kopolimery przedstawione w przykładach II i III, w których 85—60%, korzystnie 70% molowych R_1 stanowi rodnik chloro- lub metylo-1,4-fenylene, 15—40% korzystnie 30% molowych R_1 pochodzi od eteru oksydwu(1,4-fenyleneowego), zaś R_2 oznacza rodnik 1,4-fenylene.

W piątej grupie znajdują się produkty, w których 20—80% molowych R_2 stanowi rodnik 1,4-fenylene, 80—20 molowych R_2 stanowi rodnik 4,4'-dwufenylene i/lub 2,6-naftylenowy i/lub 1,4'-cykloheksylenowy i/lub oksydwu(1,4-fenylene), zaś R_1 oznacza rodnik chloro- lub metylo-1,4-fenylene, mniej korzystnie rodnik bromo-1,4-fenylene.

Oczywiście, oprócz wielu kopoliestrów wymienionych w przykładach możliwych jest wiele innych odmian. Ze względów handlowych korzystne jest stosowanie stosunkowo

prosty i/lub niekosztowych reagentów w stosunkowo prostych kombinacjach. Należy jednak podkreślić, że wynalazek niniejszy dotyczy poliestrów o zupełnie nowych właściwościach i można przewidywać, iż nie opisane tu dokładnie, szczególne kombinacje będą odznaczały się interesującymi i użytecznymi właściwościami.

Z poliestrów według wynalazku można wytwarzać następujące artykuły inne niż włókna.

(A) Z anizotropowego stopu poli(chloro-1,4-fenyleno-trans-cykloheksanodwukarboksylanu 1,4) otrzymano mocną folię o kącie orientacji względem krawędzi wynoszącym około 20°. Produkt ten uzyskano drogą wytłaczania stopu z wytłaczarki Sterlinga ze szczeliną o rozmiarach 8 cm × 0,8 mm na bęben, chłodzenia wodą i nawijania. Po obróbce cieplnej w strumieniu azotu w temperaturze 170°C (3 godziny), 230°C (16 godzin), 260°C (22 godziny), 285°C (7 godzin) i 260°C (64 godziny) grubość folii wynosiła 0,04 mm, jej wytrzymałość na rozciąganie wynosiła 7700 kG/cm², wydłużenie wynosiło 3,5%, a moduł — 207000 kG/cm².

(B) Z poliestrów według wynalazku wytłaczano pręty o dobrej sztywności, ocenianej na podstawie pomiarów modułu sprężystości przy zginaniu (FM), i dobrej odporności na obciążenia dynamiczne, ocenianej na podstawie pomiarów uderności z kłębem według Izoda (nI). Na przykład FM prętów z poli(chloro-1,4-fenyleno-cykloheksanodwukarboksylanu-1,4) wynosi 41000 kG/cm² zaś nI wynosi 0,12 kG.cm/cm.

Właściwości materiałów według wynalazku mierzono niżej opisanymi sposobami. Anizotropia optyczna — TOT (test termooptyczny).

Wiadomo, że przeświecające materiały optycznie anizotropowe powodują polaryzację światła wpadającego do układów optycznych zaopatrzonych w skrzyżowane polaryzatory, podczas gdy transmisja światła w materiale izotropowym w tych samych warunkach teoretycznie winna być równa zero. Tę właściwość wykorzystano w teście termooptycznym (TOT), w celu identyfikowania anizotropii stopów poliestrów według wynalazku. Badania te wykonywano za pomocą urządzenia zasadniczo podobnego do opisanego przez I. Kirshenbauma, R. B. Issacsona i W. C. Feista w *Polymer Letters*, 2, 897—901 (1974), lecz zawierającego dostępne nam części.

Test termooptyczny (TOT) wymaga mikroskopu polaryzacyjnego z odprężonymi szklami o dostatecznie dużej ekstynkcji ze skrzyżowanymi (90°) polaryzatorami, aby umożliwić opisaną niżej transmisję podstawową.

W niniejszych badaniach stosowano mikroskop Leitz Dialux-Pol, wyposażony w polaryzatory Polaroid, okular dwuoczný i urządzenie grzejne. Na górze tuleji mikroskopu przytwierdzony był fotodetektor. Mikroskop ten powiększa 32 razy, wyposażony jest w obiektyw o długiej ogniskowej i płytkę Red I, stosowaną tylko w przypadku obserwacji wizualnych przy skrzyżowanych polaryzatorach, umieszczoną pod kątem 45° w stosunku do każdego polaryzatora. Światło kieruje się od źródła, przez polaryzator, próbkę znajdującą się na urządzeniu grzejnym i analizator, do fotodetektora lub okularu. Suwak umożliwia przeniesienie obrazu z okularu do fotodetektora. Urządzenie grzejne pozwala na podgrzanie próbki do temperatury 500°C. Zastosowano próżniowe urządzenie grzejne „Unitron”, model MHS, produkcji Unitron Instruments Co., 66 Needham St., Newton Highlands, Massachusetts 02161. Sygnał fotodetektora wzmacniano i rejestrowano na osi Y rejestratora X-Y. Odpowiedź układu w stosunku do natężenia światła winna być liniowa, z błędem pomiaru w granic-

ach ± 1 mm na karcie wykresowej. Urządzenie grzejne zaopatrzone jest w 2 termoelementy. Jeden z nich podłączony jest do osi X rejestratora X-Y w celu rejestrowania temperatury grzejnika, zaś drugi połączony jest z programowanym regulatorem temperatury.

Mikroskop ogniskuje się wizualnie (ze skrzyżowanymi polaryzatorami) przy użyciu próbki polimeru przygotowanej i zainstalowanej w sposób opisany poniżej. Próbkę usuwa się z drogi optycznej pozostawiając na niej przesuwne wieczko. Następnie z drogi optycznej usuwa się analizator Polaroid, przesuwając wieczko tak, aby przepuścić obraz do fotodetektora i układ reguluje się tak, aby cała skala odchyleń (18 cm na stosowanych kartach wykresowych) na osi Y rejestratora X-Y odpowiadała 36% sygnału fotometru.

Wartość transmisji podstawowej rejestruje się dla skrzyżowanych (90°) polaryzatorów, z przesuwным wieczkiem lecz bez próbki na drodze optycznej. Transmisja podstawowa w zastosowanym układzie powinna być niezależna od temperatury i nie powinna przekraczać około 0,5 cm na karcie wykresowej.

Próbkę o grubości 5 mikronów korzystnie jest ścinać mikrotomem z nożem diamentowym ze stałego skrawka czystego polimeru o dobrze połączonych ziarnach, takiego jak przygotowano w przykładach, i umieścić w żywicy epoksydowej.

Mniej korzystny sposób, lecz szczególnie użyteczny w przypadku materiałów o niskim ciężarze cząsteczkowym, rozpadającym się podczas mikrotomowania, polega na ogrzewaniu, na gorącej płycie, próbki drobno zmielonego polimeru znajdującego się na przesuwным wieczku na suwaku mikroskopu. Temperaturę gorącej płyty, początkowo o około 10°C wyższej od temperatury płynięcia polimeru, podnosi się aż do osiągnięcia koalescencji do cienkiej warstewki o grubości zasadniczo równoważnej grubości warstewki ścinanej mikrotomem, tzn. około 5 mikronów.

Gładką próbkę prasuje się na płask między dwoma przesuwными wieczkami. Następnie jedno z nich się usuwa, a próbkę na pozostałym wieczku umieszcza się, szklą do dołu, na grzejniku. Mierzy się transmisję podstawową, po czym próbkę ustawia się w takiej pozycji, aby zasadniczo całe światło wpadające do fotodetektora przechodziło przez próbkę. Dla próbki znajdującej się między skrzyżowanymi (90°) polaryzatorami mierzy się, w atmosferze azotu, natężenie światła i temperaturę, zapisując je na rejestratorze X-Y. Temperaturę podwyższa się od 25 do 450°C z szybkością około 14°C/min. Temperaturę próbki wyznacza się na podstawie zarejestrowanej temperatury, przy użyciu odpowiedniej krzywej kalibracji.

W dalszej części opisu omówiono zastosowanie testu TOT w odniesieniu do załączonego rysunku, na którym pokazano wykresy zależności natężenia światła od temperatury dla politereftalanu etylenowego, tworzącego stop izotropowy (krzywa A) i poliestru według wynalazku, tzn. poli(chloro-1,4-fenyleno-trans-cykloheksanodwukarboksylanu-1,4), tworzącego stop anizotropowy (krzywa B).

Dla stopów izotropowych (próbka winna być zupełnie stopiona) umieszczonych między skrzyżowanymi (90°) polaryzatorami natężenie światła przepuszczanego przez analizator jest zasadniczo równe transmisji podstawowej, mierzonej tylko z wieczkiem, bez próbki w polu widzenia ze skrzyżowanymi (90°) polaryzatorami. Gdy powstaje stop, natężenie przechodzącego światła (1) jest zasadniczo równe transmisji podstawowej lub (2) maleje do takiej wartości od wartości większej, jak na krzywej A na rysunku, ilustru-

jącej natężenie światła dla politereftalanu etylenowego, tworzącego stop izotropowy.

Poliestry według wynalazku tworzą stopy anizotropowe, jeżeli próbkę umieszczoną między skrzyżowanymi (90°) polaryzatorami ogrzeje się powyżej temperatury płynięcia. Natężenie przechodzącego wówczas światła, zarejestrowane na karcie wykresowej o wysokości co najmniej dwukrotnie większej od wysokości wykresu dla transmisji podstawowej, jest co najmniej o 0,5 cm większe niż dla transmisji podstawowej. Po utworzeniu stopu wartość (wysokość) śladu przechodzącego światła (1) jest co najmniej o 0,5 cm większa niż dla transmisji podstawowej i co najmniej dwukrotnie większa niż dla transmisji podstawowej lub (2) różnie od tej wartości. Krzywa B na rysunku jest krzywą drugiego typu i jest charakterystyczna dla układów tworzących anizotropowe stopy według wynalazku.

Poliestry według wynalazku często wykazują anizotropię optyczną w całym badanym obszarze temperatur, to znaczy od temperatury płynięcia do temperatury rozkładu polimeru lub maksymalnej temperatury testu, tzn. 450°C. W przypadku niektórych poliestrów część stopu może stać się izotropowa, gdy zaczyna się jego rozkład termiczny. Dla jeszcze innych polimerów charakter stopu może się całkowicie zmieniać od anizotropowego do izotropowego, ze wzrostem temperatury.

η_{ink} (logarytmiczna liczba lepkościowa) określano sposobem podanym w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3827998, przy użyciu poniższych układów rozpuszczalnikowych, których skład podano w procentach objętościowych:

- (1) kwas trójfłurooctowy, 60% i chlorek metylenu, 40%
- (1B) kwas trójfłurooctowy, 30% i chlorek metylenu, 70%
- (2) wodnian 1,3-dwuchloro-1,1,3,3-czterofluoroacetonu
- (3) rozpuszczalnik (2), 50% i czterochloroetylen, 50%
- (4) p-chlorofenol
- (5) kwas trójfłurooctowy, 15%, chlorek metylenu, 35%, rozpuszczalnik (2), 25% i czterochloroetylen, 25%
- (6) rozpuszczalnik (5), 50% i rozpuszczalnik (4), 50%.

Zakres odpowiednich logarytmicznych liczb lepkościowych zależy bardzo od giętkości cząsteczki polimeru, a ponadto logarytmiczne liczby lepkościowe wyznaczano tylko dla polimerów rozpuszczalnych. Polimery o logarytmicznej liczbie lepkościowej do 0,3 mogą być użyteczne jako powłoki. Warunkiem łatwego przetworstwa jest, dla polimerów rozpuszczalnych, aby logarytmiczna liczba lepkościowa była mniejsza niż 4,0. Jak dobrze wiadomo, stopy o zbyt dużej lepkości trudno przetwarzać, na przykład prążyć z nich włókna. Nierozpuszczalne włókna, płynące w temperaturze mieszczącej się w podanym zakresie, mogą być użyteczne jako produkty handlowe.

Temperatura płynięcia — jest to temperatura, w której polimer płynie. Ze wzrostem lepkości stopu przejawia się to w ostrych krawędziach cienkiego skrawka polimeru lub ścinka włókna o przekroju kołowym. Temperaturę płynięcia określa się drogą wizualnej obserwacji próbki znajdującej się na przesuwym wieczku umieszczonym między skrzyżowanymi (90°) polaryzatorami na grzejniku, tzn. w zestawie przedstawionym w opisie testu TOT. Odpowiednia szybkość ogrzewania wynosi zazwyczaj 14°C/min. ale w niektórych przypadkach, kiedy następuje szybsza polimeryzacja, próbkę ogrzewa się szybciej, około 50°C/min.

Temperatura płynięcia uformowanych artykułów czasami różni się od temperatury płynięcia polimeru, z którego wyprodukowano te artykuły. Skokowe podgrzewanie powoduje zazwyczaj wzrost temperatury płynięcia i umożliwia stopniowe zwiększanie temperatury powyżej początkowej temperatury płynięcia podczas obróbki cieplnej, jak to pokazano w niektórych przykładach.

Lepiej przetwarzalne są poliestry płynące w temperaturach znacznie niższych od temperatury gwałtownego rozkładu.

W przeciwnym przypadku nadanie pożądanego kształtu wymagałoby stosowania zmiękczaczy, rozpuszczalników i innych sposobów. Czasami korzystne może być przetwarzanie niektórych poliestrów o temperaturze płynięcia na przykład do 450°C, jednak korzystne są polimery o temperaturze płynięcia poniżej 400°C, na przykład 200—370°C, a zwłaszcza 250—350°C.

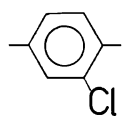
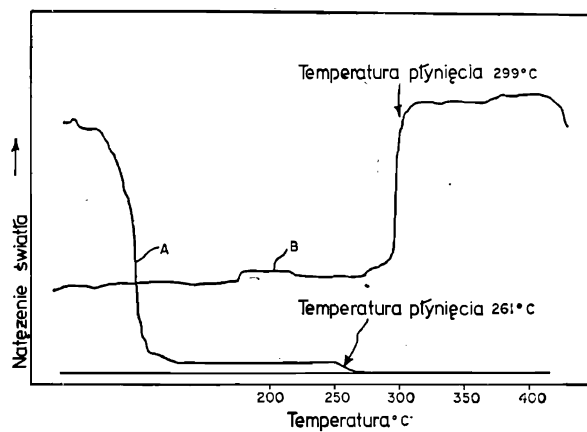
Współczynnik rozciągu oznacza stosunek prędkości wytłaczanej przędzy (mierzonej przy nawijarce) do prędkości przepływu stopu przez filierę, obliczanej jako objętość stopu wytłaczanego w ciągu minuty, dzieloną przez powierzchnię przekroju poprzecznego 1 otworka pomnożoną przez liczbę otworków.

Własności włókien. Podawano własności dla włókien świeżo przędzonych, jak również poddanych obróbce cieplnej. Wytrzymałość na rozciąganie mierzono sposobem podanym w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3827998, a symbolami „Y” lub „F” oznaczano, czy własności dotyczą wielowłóknowej przędzy (Y), czy włókienek (F). OA° (arc°) dotyczy kąta orientacji, a (2-specific arc) — jak w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3671542; własności te mierzono sposobem (2) podanym w tym opisie.

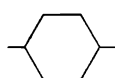
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych poliestrów charakteryzujących się temperaturą płynięcia co najmniej 200°C i zdolnością tworzenia anizotropowego stopu odpowiedniego do bezpośredniego przędzenia orientowanego włókna, **znamienny tym**, że jeden lub kilka dwuwodorotlenowych fenoli i/lub ich pochodnych poddaje się reakcji z jednym lub kilkoma aromatycznymi dwukarboksylowymi kwasami i/lub ich pochodnymi aż do wytworzenia poliestru o lepkości istotnej co najmniej 0,3, z tym, że w przypadku homopoliestrów (a) jeden z dwóch reagentów tj. albo dwuwodorotlenowy fenol lub kwas dwukarboksylowy ma asymetryczną cząsteczkę albo (b) oba reagenty tj. dwuwodorotlenowy fenol i kwas dwukarboksylowy są symetryczne, przy czym jeśli dwukarboksylowy kwas zawiera dwa pierścienie połączone łańcuchem z atomów, to łańcuch ten zawiera mniej niż cztery atomy, a w przypadku kopoliestrów mniej niż 75% reagentów jest asymetrycznych.

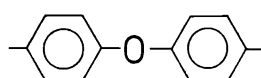
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wytwarza się poliester wywodzący się zasadniczo z reagentów stanowiących dwuwodorowy fenol i aromatyczne kwasy dwukarboksylowe takie, że poliestrowe wiązanie reszt jednopierścieniowych usytuowane jest w pozycji para, a wiązanie reszt wielopierścieniowych w pozycji 4,4', zaś wiązania reszt pierścieni skondensowanych usytuowane są równolegle i przeciwnie.



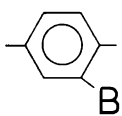
Wzór 1



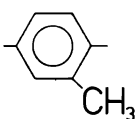
Wzór 2



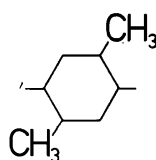
Wzór 3



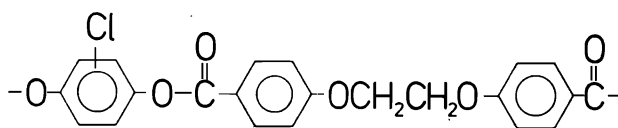
Wzór 4



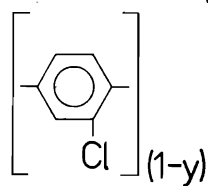
Wzór 5



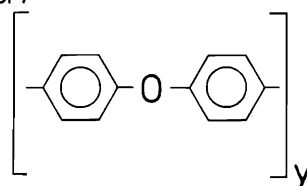
Wzór 6



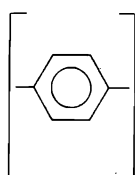
Wzór 7



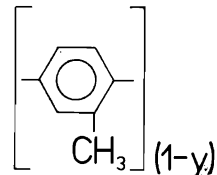
Wzór 8



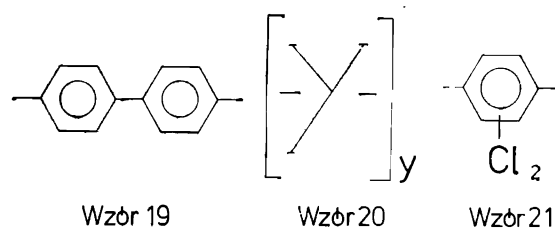
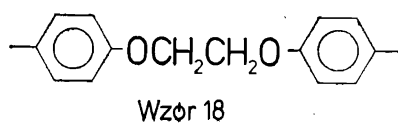
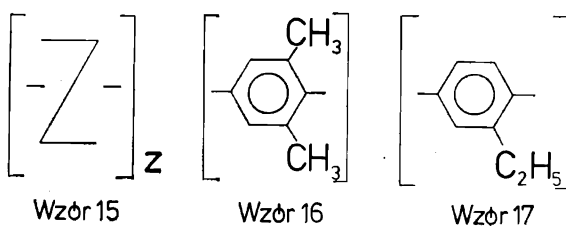
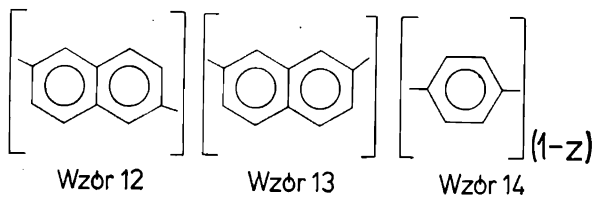
Wzór 9

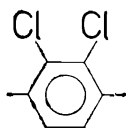


Wzór 10

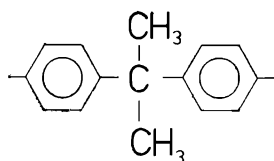


Wzór 11

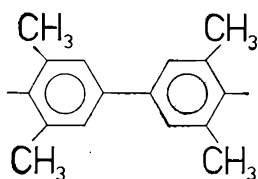




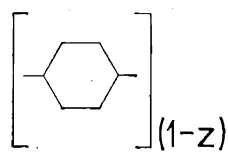
Wzór 22



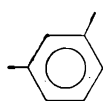
Wzór 23



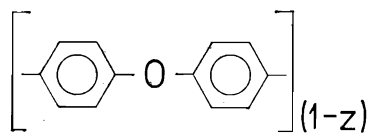
Wzór 24



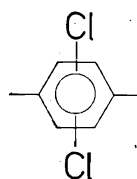
Wzór 25



Wzór 26



Wzór 27



Wzór 28