

3751/92

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

64989

ELJÁRÁS NAGY MOLEKULATÖMEGŰ POLIÉSZTERGYANTÁK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

M. & G. RICERCHE S.P.A., Pozzilli,

OLASZORSZÁG

A bejelentés napja: 1992. 03. 26.

Elsőbbsége: 1991. 03. 29.

(M191A000884)

OLASZORSZÁG

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/EP92/00670

~~A nemzetközi közzététel hatálya: WO 92/17522~~

K I V O N A T

A találmány tárgya eljárás poliésztergyanták szilárd halmazállapotú minőségjavítására poliaddíciós reakcióval, amelyben a gyanta minőségét minőségjavító adalékanyag jelenlétében javítják; minőségjavító adalékanyagként aromás tetrakarbonsavdianhidridtől eltérő, két, a poliészter végcsoportjaival addíciós reakciókra képes csoportot tartalmazó vegyület alkalmazásával, ilyen vegyületek (például) az alifás és ciklo-alifás tetrakarbonsavak dianhidridjei.

hr

26

3757/92

**KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY**

14 180
64989

Képviselő:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.

B u d a p e s t

NSZ⁵ : 0086 63/20

ELJÁRÁS NAGY MOLEKULATÖMEGŰ POLIÉSZTERGYANTÁK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

M. & G. RICERCHE S.P.A., Pozzilli,

OLASZORSZÁG

Feltaláló:

GHISOLFI, Guido, Tortona,

OLASZORSZÁG

A bejelentés napja: 1992. 03. 26.

Elsőbbsége: 1991. 03. 29.

(M191A000884)

OLASZORSZÁG

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/EP92/00670

A nemzetközi közzététel száma: WO 92/17522

A találmány tárgya eljárás nagy molekulatömegű poliésztergyanták előállítására kisebb molekulatömegű gyantákból új, szilárd halmazállapotú poliaddíciós eljárás használatával.

A találmány tárgya főképpen egy olyan eljárás, amelyben a poliésztergyantát olvadt állapotban keverjük egy új, a poliésztergyanta végcsoportjaival addíciós reakciókra képes minőségjavító adalékanyaggal. A keveréket azután granuláljuk, és a granulátumot kristályosításnak és szilárd halmazállapotban minőségjavító reakciónak vetjük alá.

A 89 119 049.8 számú korábbi, függő európai szabadalmi bejelentésünkben szilárd halmazállapotú minőségjavító eljárás szerepel, amelyben a poliésztergyanta minőségét aromás tetrakarbonsav dianhidrid jelenlétében javítjuk.

A találmány szerinti szilárd halmazállapotú minőségjavítási eljárás magában foglalja a gyanta keverését az új minőségjavító adalékanyaggal, a gyanta szemcsésítését, a szemcsék kristályosítását, és azután a minőségjavítást 100 °C és 230 °C közötti hőmérséklettartományban.

Az eljárást előnyösen folytonos módon vitelezzük ki, folytonos kristályosítók és reaktorok használatával, ahol a szemcséket ellenáramban tápláljuk be a melegített gázárammal, például levegővel, nitrogénnel, szén-dioxiddal szemben.

A jól ismert szilárd halmazállapotú polikondenzációs reakciók főleg utó-átészterezési és észterezési reakciókból állnak, amelyek melléktermékei etilén-glikol és víz.

A minőségjavítási eljárás kinetikáját szabályozó té-

nyező a szemcsék ezen melléktermékeinek diffúziója.

A találmány szerinti szilárd halmazállapotú poliaddíciós eljárásban, amelyben a polimerlánc kiterjesztését a használt sajátos adalékanyaggal végbemenő addíciós reakciókkal érjük el, nincs melléktermék képződés, ami kedvezőtlenül befolyásolná a minőségjavítási eljárást. Ennélfogva az eljárást az eddig használatnál alacsonyabb hőmérsékleteken vitelezhetjük ki, vagy, ha ugyanazt a minőségjavítási hőmérsékletet használjuk, a belső viszkozitás növekedést sokkal rövidebb tartózkodási idővel kaphatjuk meg, például 2-5 órás tartózkodási időt használhatunk az ismert minőségjavítási eljárásoknál szükséges 15-38 óra helyett. A rövidebb tartózkodási idők az üzem megnövekedett termelékenységét eredményezik.

Alacsonyabb minőségjavítási hőmérsékletek használatának lehetősége megengedi olyan poliésztergyanták, például 10-20 % izoftálsavból származó egységet tartalmazó ko-poli(etilén-tereftalát)-ok a továbbiakban (COPET-ek) minőségjavítását, amelyek olvadáspontja alacsony (220 °C-nál alacsonyabb), és amelyek minőségét nem lehet javítani szilárd halmazállapotú polikondenzációs eljárások használatával a COPET-eknek a reaktor falaira való feltapadása következtében.

COPET-ek esetében a minőségjavító eljárást mintegy 100 °C és 180 °C közötti hőmérsékleten vitelezhetjük ki.

A találmány szerinti eljárásban használt minőségjavító adalékanyag legalább két, a poliésztergyanta -OH és -COOH végcsoportjaival addíciós reakciókra képes csoportot

tartalmazó, aromás tetrakarbonsav dianhidridtől különböző vegyület.

Addíciós reakciókon azokat a poliésztergyanta végcsoportjai és a minőségjavító adalékanyag közötti addíciós reakciókat értjük, amelyek a polimerlánc hossz lineáris kiterjesztéséhez vezetnek.

A minőségjavítási eljárás azt az eljárást, vagy azokat a feltételeket jelenti, amelyek a poliésztergyanta belső viszkozitásának növekedéséhez vezetnek.

A minőségjavítási feltételek mellett az addíciós reakcióra képes csoportok az anhidridcsoportot, az izocianát-csoportot és az iminocsoportot foglalják magukban.

Annak kritériuma, hogy egy anyag képes-e addíciós reakciókat adni a poliésztergyanta végcsoportjaival, az, hogy reometriás méréssel 270 °C-on meghatározott viszkozitási modulusának legalább 20 %-kal növekednie kell az adalékanyag nélküli poliészteréhez képest.

Jellemző minőségjavító adalékanyagok az alifás és cikloalifás tetrakarbonsavak és tetrahydrofuránsavak dianhidridjei. Megfelelőek az aromás vagy alifás diizocianátok vagy poliizocianátok is.

Az előnyös dianhidridek az
1,2,3,4-ciklobutántetrakarbonsav-dianhidrid; a
3,4-dikarboxi-1,2,3,4-tetrahydro-1-naftalinborostyánkősav-
-dianhidrid; a
biciklo[2,2,2]okt-7-én-2,3,5,6-tetrakarbonsav-dianhidrid; és a
tetrahydrofurán-2,3,4,5-tetrakarbonsav-dianhidrid.

Különösen előnyösen az 1,2,3,4-ciklobutántetrakar-

bonsav-dianhidrid.

A kristályosítási és minőségjavítási lépést 110 °C és 230 °C közötti hőmérséklettartományban vitelezzük ki, mint korábban jeleztük.

A kristályosításhoz és minőségjavító lépésekhez alkalmas berendezés lehet a 4 064 112 és 4 161 578 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokban ismertetett berendezés, melyeket referenciaként építünk a leírásba.

Az inert gázáramok recirkuláltatását a 86 830 340.5 számú európai szabadalmi leírás szerint vitelezhetjük ki, amelyet referenciaként építünk a leírásunkba.

A poliésztergyanta kifejezés azt a gyantát jelenti, amely a 2-10 szénatomos glikolok, például etilén-glikol vagy 1,4-butilén-glikol tereftálsavval vagy annak származékaival, például dimetil-tereftaláttal alkotott polikondenzációs termékeit, valamint olyan polikondenzációs termékeket, amelyek a tereftálsavból származó egységek mellett izoftálsavból, naftalindikarbonsavból, orto-ftálsavból és 5-terc-butil-1,3-benzoldikarbonsavból származó egységeket is tartalmaznak az összes sav egységnek mintegy 0,5-25 mól%-nyi mennyiségében. Az eljárás különösen előnyös fröccsöntéshez, extrudálásos fúváshoz és extrudálásos felhasználáshoz, például csővezetékhez, fóliákhoz, lemezekhez és habképzéshez hasznosított alkilén-tereftalát és ko-poli(alkilén-tetreftalát)-ok készítésére.

A poliésztergyantának a minőségjavító adalékanyaggal való keverését előnyösen együttforgó, vagy ellentétesen

forgó, egymásba kapcsolódó, vagy egymásba nem kapcsolódó ikercsigás extruderekben vitelezzük ki, szellőztetéssel vagy anélkül, 200 °C és 350 °C közötti hőmérsékleten a poliészter olvadáspontjától és az adalékanyag homogén elkeveréséhez szükséges tartózkodási időtől függően.

Előnyös az ellentétesen forgó, egymásba nem kapcsolódó, szellőztetett vagy nem szellőztetett ikercsigás extruder alkalmazása. Az ilyen típusú extruder használata lehetővé teszi az olvadékban az adalékanyag jó eloszlatásának megvalósítását és az adalékanyag nagy reakcióképessége következtében a nagy helyi koncentrációkból adódó problémák elkerülését.

Az ilyen típusú extruder hatékony keverési szakasza lehetővé teszi, hogy nagyon rövid, általában 120 másodpercnél kevesebb, előnyösen 15 és 30 másodperc közötti tartózkodási idővel üzemeltessük.

Az eljárás folyamatosan végezhető anélkül, hogy az olvadék-poliészter-polikondenzációs üzem és a keverés zavarná.

Ebben az esetben az extrudert közvetlenül a megoldott kis molekulatömegű poliésztergyantával tápláljuk.

Az extrudert táplálhatjuk másik üzemben előállított szilárd poliészter granulátummal is.

Az extrudert előnyösen olajtömítésű vákuumszivattyúhoz csatlakoztatjuk 266,6 Pa-nál nagyobb vákuum fenntartására, annak érdekében, hogy a reakcióképes keveréket gőztenítsük és kis acetaldehidtartalmú gyantát nyerjünk. Azonban a keverést megvalósíthatjuk vákuum használata nél-

kül is.

A minőségjavító adalékanyag előnyös koncentrációja 0,05-1 tömeg% a poliésztergyantára vonatkoztatva, de nagyobb koncentrációt is használhatunk.

Tanácsos az adalékanyag hígítása kristályos PET porral (1 rész adalékanyag 5 rész PET porhoz) hogy elkerüljük az olvadékban az adalékanyag véletlenszerű nagy helyi koncentrációját. Ez az eljárás biztosítja az adalékanyag homogén eloszlását az olvadékban, ami a végtermék belső viszkozitásának jobb reprodukálhatóságához vezet és gátolja a gélképződést.

Az adalékanyagot kristályos PET-szemcsékkel is hígíthatjuk (1 rész adalékanyag 10 rész PET-szemcséhez).

A keverést megvalósíthatjuk szilárd halmazállapotban, szellőztetett keverőben, ragasztóként 0,1 tömeg% poli-etilénglikol vagy polikaprolakton vagy hasonló termékek alkalmazásával, és mintegy 150 °C keverési hőmérséklet használatával.

A találmányt a következő példákban mutatjuk be a korlátozás szándéka nélkül.

1. példa

PET olvadék polikondenzációs üzem befejező részéből származó, 110 ppm acetaldehidtartalmú COPET olvadékot (15 tömeg% izoftálsav, olvadáspont 212 °C, belső viszkozitás: 75 cm³/g) táplálunk be 30 kg/ó mennyiségben, folyamatosan egy ellentétesen forgó, egymásba nem kapcsolódó 30 mm-es szellőztethető ikercsigás extruderbe.

20 tömeg% 1,2,3,4-ciklobutántetrakarbonsav-dianhid-

ridet tartalmazó kristályos COPET por (belső viszkozitás: $75 \text{ cm}^3/\text{g}$, 15 tömeg% izoftálsav) keverékből $220 \text{ g}/\text{ó}$ mennyiséget táplálunk be az extruderbe gravimetriás adagolószerkezettel. A kísérleti körülmények a következők:

- ciklobutántetrakarbonsav-dianhidrid a COPET olvadékban =
= $0,15$ tömeg%
- csigasebesség: $415 \text{ ford.}/\text{perc}$
- hossz/átmérő arány (L/D): 24
- átlagos tartózkodási idő: $18-25 \text{ s}$
- köpenyhőmérséklet: $235 \text{ }^\circ\text{C}$
- termék olvadékhőmérséklet: $290 \text{ }^\circ\text{C}$
- vákuum: $133,3-666,5 \text{ Pa}$.

Duplafuratú szerszámot használunk extruder szerszámként. (Átmérő: 7 mm).

Szalagos szemcsésítő berendezést használunk a COPET részecskék előállításához, amely részecskék henger alakúak, átmérőjük 3 mm , hosszuk 5 mm , belső viszkozitásuk: $IV = 86,5 \pm 1 \text{ cm}^3/\text{g}$.

A COPET részecskék acetaldehidtartalma $6-9 \text{ ppm}$. A kísérleti időszak alatt a termék belső viszkozitása 2 hetes időtartamig állandó.

A termék olvadáspontja $212 \text{ }^\circ\text{C}$.

A szilárd halmazállapotú kristályosító/poliaddícionáló üzemi berendezésbe azután a részecskék folytonos betáplálását a $86\ 830\ 340,5$ számú európai szabadalmi leírásban bemutatott berendezés használatával és az ott bemutatott inert gáz recirkuláltatási körülmények mellett végezzük.

A kristályosítási hőmérséklet $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, és a kristályosítóban a tartózkodási idő 10 óra. A javított minőségű termék belső viszkozitása $96,5\text{ cm}^3/\text{g}$. A termék gélmentes, acetaldehidtartalma $0,60\text{ ppm}$.

Összehasonlításként, a dianhidridet nem tartalmazó COPET (kezdeti belső viszkozitása: $75\text{ cm}^3/\text{g}$) minősége nem javul kristályosításra és minőségjavításra ugyanazokat a körülményeket használva, mint ebben a példában.

2. példa

Ugyanazt a COPET-et használjuk, mint az 1. példában, de COPET olvadék helyett kristályosított szemcsék alakjában (belső viszkozitás = $75\text{ cm}^3/\text{g}$).

A kristályosított COPET részecskéket szárítjuk, és betápláljuk az ikercsigás extruderbe.

A termék belső viszkozitása $86 \pm 2\text{ cm}^3/\text{g}$.

A körülmények ugyanazok, mint az 1. példában használtak: csak az átlagos tartózkodási idő mintegy 25 s.

A szilárd halmazállapotú kezelési körülmények a kristályosítóban $130\text{--}140\text{ }^{\circ}\text{C}$, a reaktorban $140\text{ }^{\circ}\text{C}$. A reaktorban a tartózkodási idő 19 óra. A részecskék belső viszkozitása $94 \pm 1,5\text{ cm}^3/\text{g}$. Az acetaldehidtartalom $0,67\text{ ppm}$.

3. példa

PET olvadék polikondenzációs üzem befejező részéből származó, 100 ppm acetaldehidtartalmú PET olvadékot (belső viszkozitás = $75\text{ cm}^3/\text{g}$) táplálunk be $30\text{ kg}/\text{ó}$ mennyiségben, folyamatosan egy ellentétesen forgó, egymásba nem kapcsolódó, nem szellőztethető ikercsigás extruderbe.

20 tömeg% ciklobutántetrakarbonsav-dianhidridet tar-

talmazó kristályos PET por (a PET por belső viszkozitása = $= 75 \text{ cm}^3/\text{g}$) keverékből 220 g/ó mennyiséget táplálunk be az extruderbe gravimetriás adagolószerkezettel. A kísérleti körülmények a következők:

- ciklobutántetrakarbonsav-dianhidrid a PET olvadékban = $= 0,15 \text{ tömeg}\%$
- csigasebesség: 415 ford./perc
- hossz/átmérő arány (L/D): 24
- köpenyhőmérséklet: $235 \text{ }^\circ\text{C}$
- termék olvadékhőmérséklet: $288 \text{ }^\circ\text{C}$
- átlagos tartózkodási idő: 18-25 sec.

Duplafuratú szerszámot használunk extruder szerszámként.

Szalagos szemcsésítő berendezést használunk a PET-szemcsék nyeréséhez, amely szemcsék henger alakúak, belső viszkozitásuk: $IV = 83,5 \pm 2 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Szilárd halmazállapotú kristályosító/poliaddícionáló üzemi berendezésbe a részecskék betáplálását a 86 830 340,5 számú európai szabadalmi leírásban bemutatottak szerint végezzük.

A kristályosítási hőmérséklet $130\text{-}140 \text{ }^\circ\text{C}$, a tartózkodási idő 40 perc.

A minőségjavító reaktor hőmérséklete $130\text{-}140 \text{ }^\circ\text{C}$, a tartózkodási idő 19 óra.

A minőségjavított termék belső viszkozitása $94 \pm 1,5 \text{ cm}^3/\text{g}$.

A termék gélmentes, acetaldehidtartalma $0,85 \text{ ppm}$.

Analitikai eljárások

A viszkozitást 0,5 g poliészter pellet 100 ml 60/40 tömegarányú fenol/tetraklór-etán keverékben készült oldatából határozzuk meg 25 °C-on az ASTM D 4603-86 szerint.

Az acetaldehidtartalmat gázkromatográfiás módszerrel határozzuk meg az ASTM D 4526-85 szerint Perkin Elmer 8700 gázkromatográfval (Perkin Elmer modell HS 101).

Az extrahálási körülmények 150 °C, 90 percig.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás nagy molekulatömegű poliésztergyanták folyamatos előállítására kisebb molekulatömegű gyantákból, amely eljárás során az olvadt állapotban levő gyantát minőségjavító adalékanyaggal keverjük, a gyantát szemcsésítjük, kristályosítjuk és a granulált gyanta minőségét javítjuk, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy minőségjavító adalékanyagként olyan az aromás tetrakarbonsavak dianhidridjeitől különböző vegyületet alkalmazunk, amely két, a gyanta végcsoportjaival addíciós reakciókra képes csoportot tartalmaz.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy adalékanyagként alifás vagy cikloalifás savak vagy hidrofurántetrakarbonsav dianhidridjeit alkalmazzuk.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy az adalékanyag poliésztergyantával való keverését ikercsigás extruderben 200 °C és 350 °C közötti hőmérsékleten, 120 másodpercnél kisebb tartózkodási idővel végezzük.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy az adalékanyagot a poliésztergyantára vonatkoztatva 0,1 és 1 tömeg% közötti mennyiségben használjuk.

5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a kristályosítást és

minőségjavítást 100-230 °C hőmérsékleten végezzük.

6. Az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy 1-25 tömeg% izoftálsavból származó egységet tartalmazó ko-poli(etilén-tereftalát) poliésztergyantát alkalmazunk.

7. A 6. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a 10-20 % izoftálsavból származó egységet tartalmazó kopoliésztert használunk és a minőségjavítást 100 °C és 180 °C közötti hőmérsékleten végezzük.

8. Az 1-7. igénypontok bármelyike szerinti eljárással kapott poliésztergyanták.

13 oldal rajz nélkül
lr

A meghatalmazott:


DANUBIA
Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.
7. 