

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 129301



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

(51) Int. Cl. C 08 g 17/02

(52) Kl. 39b⁵-17/02

(21) Patentsøknad nr. 1993/70

(22) Inngitt 25.5.1970

(23) Løpedag 25.5.1970

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 30.11.1970

(44) Søknaden utlagt og
utlegningsskrift utgitt 25.3.1974

(30) Prioritet begjært fra: 28.5.1969 USA,
nr. 828484

(71)(73) THE CARBORUNDUM COMPANY, (a Corporation of Delaware),
1625 Buffalo Avenue, Niagara Falls, N.Y., USA.

(72) Steve Gust Cottis, 64 Acacia Drive, Amherst, N.Y.,
James Economy, 465 Ruskin Road, Buffalo, N.Y. og
Bernard Edward Nowak, 148 Seneca Place, Lancaster,
N.Y., alle: USA.

(74) Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll.

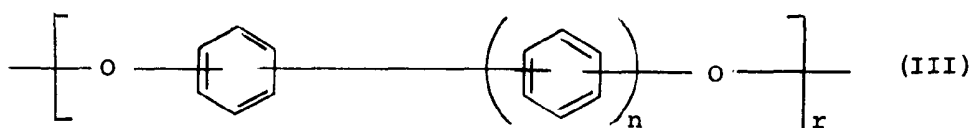
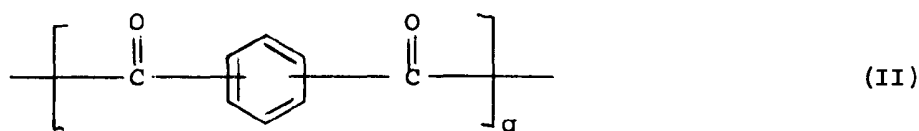
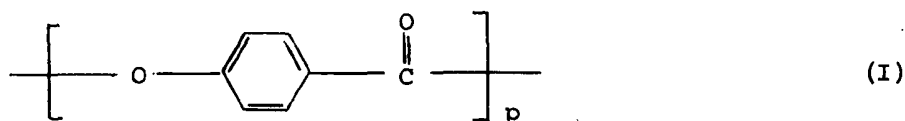
(54) Støpbar, film-, belegg- eller fiberdan-
nende polyester.

P-okszybenzoyl-homopolyestere er velkjente forbindelser, men har hittil funnet liten kommersiell anvendelse på grunn av sin lave molekylvekt og tendens til termisk spaltning istedenfor å smelte. Disse polyesterens uskikkethet til å smelte utelukker bruken av konvensjonell formningsteknikk, slik som støpning, sprøytestøpning eller ekstrudering. Dessuten har det hittil vært vanskelig eller umulig å belegge underlag med disse polyestere eller å trekke dem til fibre. Syntesen av slike okszybenzoylpolyestere er beskrevet i U.S.-patenter nr. 2 728 747 og 2 600 376 og av Gilkey m.fl. i "Polyesters of Hydroxybenzoic Acids", J. of Applied Polymer Sci., bind II, nr. 5, s. 198-202 (1959).

Oppfinnelsen tilveiebringer en støpbar, film-,

129301

belegg- eller fiberdannende polyester, karakterisert ved at den har molekylvekt i området fra 3500 til 72000 og et smelte- eller mykningspunkt på minst 255°C, idet den omfatter gjentakende enheter med formlene I, II og III:

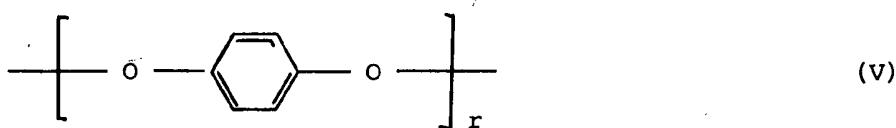
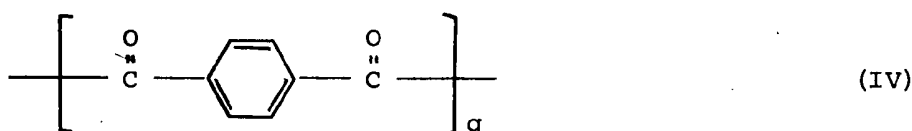


hvor p, q og r angir antall gjentakende enheter; $p + q + r = 30 - 600$; n er 0 eller 1; $q:r = 10:15 - 15:10$; $p:q = 1:100 - 100:1$; karbonylgruppene i en enhet med formel I eller II er knyttet til oksygruppene i en enhet med formel I eller III; karbonylgruppene i enhetene med formel II står i meta- eller para-stilling til hverandre; og oksygruppene i enhetene med formel III står i meta- eller para-stilling til hverandre.

I henhold til oppfinnelsen er det funnet at ovennevnte polyestere oppviser myknings- eller smeltepunkter som er lavere enn både p-oksybenzoylhomopolyesterne eller polyestere som i det vesentlige består av enheter med formlene II og III.

I de ovenfor beskrevne polyestere står karbonylgruppene i enhetene med formel II fortrinnsvis i para-stilling til hverandre. Likeledes står oksygruppene i enhetene med formel III

fortrinnsvis i para-stilling til hverandre. Når n er lik 1 i formel III, refererer "para" seg til 4,4'-stillingene og "meta" seg til 3,4' - eller 3,3'-stillingene. I en foretrukken utførelsesform av foreliggende oppfinnelse, hvori n er lik 0 i formel III og både karbonylgruppene og oksygruppene står i para-stilling til hverandre, omfatter polyesterene én av gjentakende enheter med formel I ovenfor og formlene IV og V:



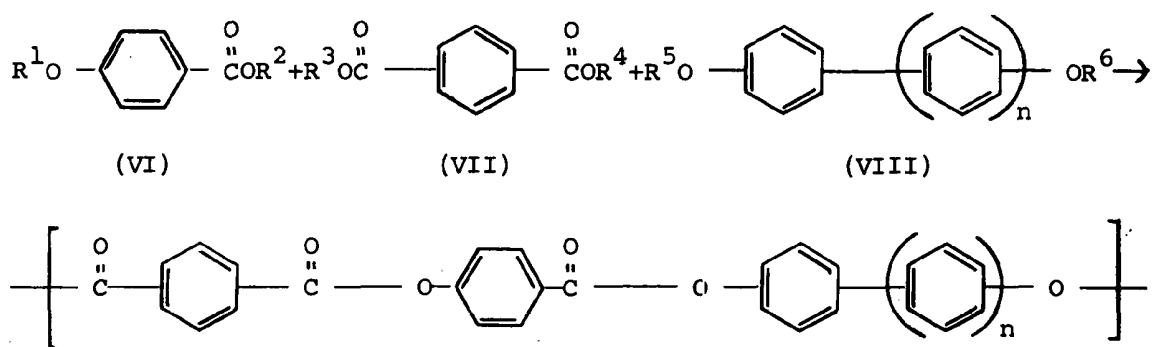
Innføringen av et antall metafenylenradikaler i polyesterens hovedkjede resulterer i en kopolyester med et lavere myknings- eller smeltepunkt. Generelt er forholdet mellom meta-fenylenradikaler og para-fenylenradikaler, når begge er tilstede, større enn 1:10, og er fortrinnsvis 1:10 til 10:1.

Reaktantene som tilveiebringer enhetene med formlene I, II og III kan anvendes i bredt varierende forhold. For imidlertid å oppnå høy molekylvekt bør de molare forhold av disse reaktanter reguleres omhyggelig, og derfor holdes molforholdet mellom dikarbonylforbindelsen som har enheten med formel II, og dioksyforbindelsen som har enheten med formel III, mellom 10:15 og 15:10 og fortrinnsvis mellom 10:11 og 11:10, og det ideelle er 10:10. Reaktanten som innfører p-oksybenzoylenheten med formel I, kan

være tilstede i bredt varierende molforhold, men er generelt tilstede i molforhold på 1:100 til 100:1 og fortrinnsvis 10:100 til 100:10 mol av reaktanten som har enheten med formel I, pr. mol av reaktanten som har enheten med formel II.

Polyesterne i henhold til oppfinnelsen kan, som angitt, ha bredt varierende molekylvekter, fra 3500 til 72000, men er fortrinnsvis fra 3500 til 25000. Derfor blir summen av p, q og r generelt 30 til 600, og foretrukket 30 til 200.

Polyesterne i henhold til oppfinnelsen kan være vilkårlige, blokk- eller meget regelmessige kopolymerer og kan syntetiseres ved en lang rekke fremgangsmåter. Generelt kan slike kjente fremgangsmåter som anvendes for syntetisering av høymolekylære p-oksybenzoyl-homopolyestere anvendes for fremstilling av kopolyestere i henhold til oppfinnelsen. Generelt omsettes en p-oksybenzoylforbindelse med formel VI med en dikarbonylforbindelse med formel VII og dioksyforbindelsen med formel VIII for fremstilling av en ester med formel IX i henhold til følgende reaksjonsligning:



Her har n den ovenfor beskrevne betydning, R^1 , R^5 og R^6 er benzoyl, lavere alkanoyl eller fortrinnsvis hydrogen, og R^2 , R^3 og R^4 er hydrogen, benzyl, lavere alkyl eller fortrinnsvis fenyl.

Forbindelsene med formlene VI, VII og VIII kan tilføres samtidig til reaksjonssonen. Alternativt kan forbindelsen med formel VI omsettes med forbindelsen med formel VIII og dette reaksjonsprodukt deretter omsettes med forbindelsen med formel VII.

Imidlertid foretrekkes det først å omsette forbindelsen med formel VI med forbindelsen med formel VII, hvorefter dette produkt omsettes med forbindelsen med formel VIII. Ved en slik fremgangsmåte fremstilles polyestere med regelmessig gjentakende strukturelle enheter.

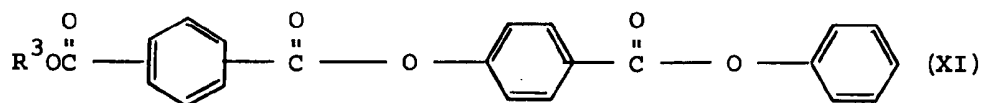
Eksempler på egnede forbindelser med formel VI er bl.a. p-hydroksybenzoesyre, fenyl-p-hydroksybenzoat, p-acetoksybenzoesyre og isobutyl-p-acetoksybenzoat. Eksempler på egnede forbindelser med formel VII er bl.a. isoftalsyre, tereftalsyre, difenyltetraftalat, dietylisofthalat, metyletyltereftalat og isobutylhalvesteren av tereftalsyre. Eksempler på egnede forbindelser med formel VIII er hydrokinon, resorcinol, diacetoksyresorcinol og p,p'-bifenol. Hydrokinon foretrekkes på grunn av pris, tilgjengelighet og reaksjonsevne.

Øvrige foretrukne utførelsesformer fremgår av underkravene.

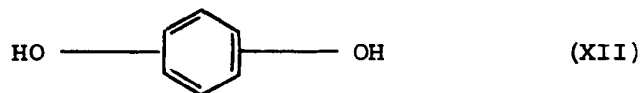
I henhold til en foretrukken fremgangsmåte for fremstilling av de varmeresistente polyestere i henhold til oppfinnelsen, omsettes p-hydroksybenzoesyre med en aromatisk dikarbonylforbindelse med formel VII i nærvær av en monoester med formel X:



for fremstilling av en triester med formel XI:

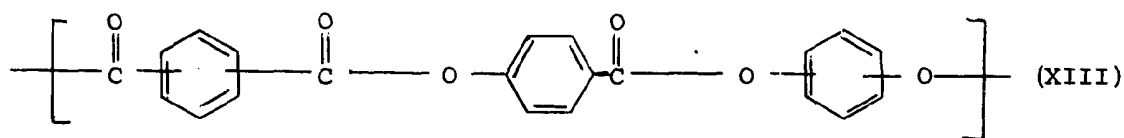


hvor R^3 har den ovenfor beskrevne betydning, og R^7 er fenyl eller fortrinnsvis lavere alkyl. Denne triester omsettes så med et dihydroksybenzen med formel XII:



hvor hydroksylgruppene står i meta- eller para-stilling til hverandre, under fremstilling av en polyester med den generelle formel XIII:

129301



Eksempler på egnede forbindelser av formel X omfatter fenylbenzoat, fenylpropionat og mest foretrukket fenylacetat.

P-hydroksybenzoesyren kan blandes med dikarbonylforbindelsen med formel VII og monoesteren med formel X ved hvilken som helst temperatur som vil resultere i en omsetning, men generelt ved ca. 50 til 220°C og fortrinnsvis ved ca. 160 til 200°C. Ved lavere temperaturer skjer omsetningen ved en uøkonomisk lav hastighet, mens derimot p-hydroksybenzoesyren ved høyere temperaturer er tilbøyelig til å undergå en uønsket dekarboksylasjonsreaksjon. Overatmosfæriske eller underatmosfæriske trykk kan anvendes, men atmosfæretrykk foretrekkes for bekvemhets skyld. Katalysatorer er ikke nødvendig under alle reaksjonsbetingelser, men kan være fordelaktig for økning av reaksjonshastigheten. Foretrukne katalysatorer er gassformige, sure katalysatorer slik som Lewis-syrer, men foretrukket er hydrogenhalogenider, spesielt HCl.

Kondensasjonsreaksjonen mellom triesteren og dihydroksybenzenet kan utføres ved ca. 200 til 400°C, men fortrinnsvis ved 250 til 350°C. Ved lavere temperaturer skrider omsetningen frem med en uøkonomisk lav hastighet, men ved høyere temperaturer derimot har polyesterene tilbøyelighet til å nedbrytes. Høyere molekylvekt begunstiger varmestabilitet, og reaksjonstemperaturen heves derfor trinnvis innen ovennevnte områder etter hvert som molekylvekten øker. Selv om kondensasjonsreaksjonen kan utføres uten bruk av katalysator, er det undertiden fordelaktig å utføre kondensasjonen i nærvær av en katalytisk mengde av en egnet kondensasjonskatalysator. Hvilken som helst av en rekke kjente transforestringskatalysatorer kan anvendes, og eksempler på slike er natriumalkoksyder, titanalkoksyder, f.eks. tetra-n-butylorto-titanat, natriumtitanalkoksyder, litiumhydroksyd og p-toluen-sulfonsyre.

De ovenfor beskrevne reaksjoner kan utføres i smeltefase, men utføres fortrinnsvis i nærvær av et flytende varmeoverføringsmedium som har et høyt kokepunkt. Eksempler på egnede varmeover-

129301

føringsmedia er terfenyler, en eutektisk blanding av 73,5% difenyl-oksyd og 26,5% difenyl, kommersielt tilgjengelig under handelsbetegnelsen "Dowtherm A", blandinger av forskjellige polyklorerte polyfenyler, slik som klorerte bifenyler, eksemplifisert ved slike som er tilgjengelig under handelsbetegnelsen "Therminol FR", polyaromatiske etere og blandinger derav, slike som dem sammensatt av blandinger av meta- og para-isomerer som har kokepunkter varierende i overkant av 400°C, typisk representert ved det kommersielt tilgjengelige "Therminol 77".

Uttrykket "lavere" i forbindelser som "lavere alkyl" og "lavere alkoksy" refererer seg til et innhold av 1-6 karbonatomer. Fenylenradikalene er fortrinnsvis usubstituerte, men kan ha en eller tre substituenten som ikke vesentlig endrer de fysikalske og kjemiske egenskaper til disse nye polyestere. Eksempler på egnede substituenten omfatter bl.a. halogen, f.eks. klor, fluor eller brom, lavere alkyl, f.eks. metyl, etyl eller isopropyl, og lavere alkoksy, f.eks. etoksy.

Polyesterne i henhold til oppfinnelsen har et bredt anvendelsesområde og kan brukes for fremstilling av fibre, filmer og belegg som har utmerkede høytemperaturogenskaper. De kan brukes som bindemidler for slipeprodukter og kan trykkstøpes under anvendelse av vanlig teknikk for fremstilling av produkter som har eksepsjonelt høye bøyefasthetsverdier. De er spesielt anvendbare for påføring på underlag som jern og stål og gir varmeresistente, beskyttende belegg. Uttrykket "smeltepunkt" som her brukt, refererer seg til den temperatur ved hvilken polyestern forandrer seg fra fast til viskøs væske. Uttrykket "mykningspunkt" refererer seg til den temperatur ved hvilken polyestern først overføres til en varm plate og bestemmes ved å anbringe polyestern i granulær form på en varm stålplate og notere den laveste temperatur ved hvilken en del av polyestern overføres fra granuler til plate.

Oppfinnelsen illustreres dessuten ved følgende eksempler hvor alle deler og prosenter er på grunnlag av vekt, med mindre annet er angitt.

Eksempel 1

Dette eksempel illustrerer syntesen av en ny polyester i

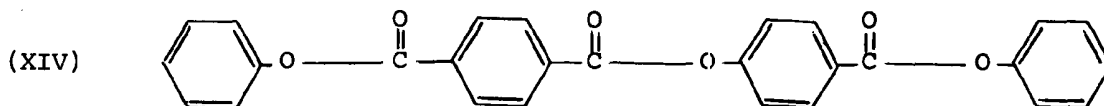
henhold til oppfinnelse, betegnet Polyester A.

De følgende mengder av de følgende ingredienser ble kombinert som antydnet:

<u>Bestanddel</u>	<u>Ingrediens</u>	<u>Mengde</u>	
		<u>gram</u>	<u>mol</u>
A	p-hydroksybenzoesyre	138	1
B	fenylacetat	170	1,25
C	"Therminol 77"	500	-
D	difenyltereftalat	318	1
E	hydrogenklorid	-	-
F	hydrokinon	111	1,01
G	"Therminol 77"	500	-

Bestanddelene A-D ble fylt i en fire-halset, rundbunnet kolbe forsynt med et termometer, et røreverk, et kombinert nitrogen- og HCl-innløp og et utløp forbundet med en kondensator. Nitrogen ble ført langsomt gjennom innløpet. Flasken og dens innhold ble varmet opp til 180°C hvorefter HCl ble boblet gjennom reaksjonsblandingen. Den maksimale utløpstemperatur ble holdt på 110-120°C ved ytre oppvarming under p-hydroksybenzoesyre/fenylacetat-forestringsreaksjonen.

Kolben og dens innhold ble omrørt ved 180°C i 6 timer hvorefter tilførselen av HCl ble stoppet, utløpstemperaturen hevet til 180-190°C og blandingen omrørt ved 220°C i 3½ timer. Opp til dette punkt var 159 gram destillat oppsamlet i kondensatoren. Innholdet i kolben omfattet bestanddel C og en triester i det vesentlige av formel XIV:



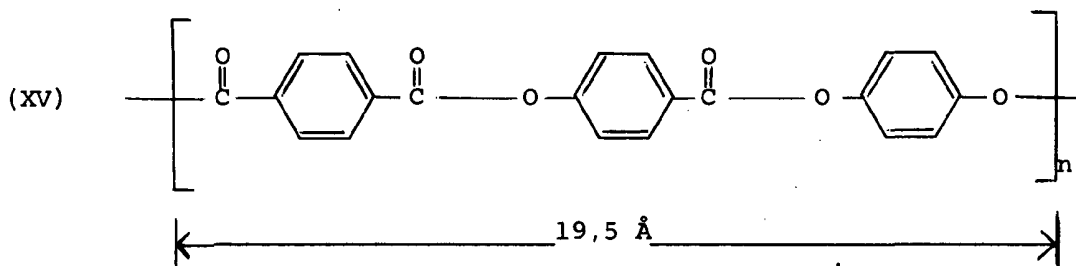
Bestanddel F ble så tilsatt og temperaturen gradvis øket fra 220°C til 320°C over et tidsrom av 10 timer (10°C/time). Omrøringen ble fortsatt ved 320°C i 16 timer og deretter i ytterligere 3 timer ved 340°C for dannelselse av et slam. Den totale mengde destillat, bestående av fenol, eddiksyre og fenylacetat, utgjorde 384 gram. Bestanddel G ble tilsatt og reaksjonsblandingen fikk avkjøles til 70°C. Aceton (750 ml) ble tilsatt og slammet filtrert, idet faststoffene ble ekstrahert i et Soxhlet-apparat med aceton for fjerning av bestanddelene C og G. Fast-

stoffene ble tørket i vakuum ved 110°C natten over og det resulterende pulver (320 gram, dvs. 89,2% av teoretisk utbytte) ble benevnt Polyester A.

Termiske egenskaper: Det observerte mykningspunkt for Polyester A var 494°C . Differensialvarmeanalyse (i luft) viste en svak endoterm ved 415°C og en største endoterm ved 510°C . En isotermisk termogravimetrisk analyse (i luft) viste et vekttap på 5% etter 3 timer ved 400°C .

Fibre ble oppnådd fra denne polyester. Når materialet trykkestruderes ved 483°C , fremkommer en smelte hvorfra fiber-materiale kan formes. Fibrene viste ekstraordinær varme- og dimensjonsstabilitet selv etter oppvarmning til så høy temperatur som ca. 470°C i luft.

Kopolyesterfibrene ble undersøkt ved røntgenstrålediffraksjon under anvendelse av nikkelfiltrert kopperbestråling. Et rotasjonskamera ble brukt og fibrene rotert om sine fiberakser. De resulterende fotografier viste få linjer (punkter) langs ekvator (0-lag) og adskillige punkter på et øvre lag. Lagavstanden indikerte en periode langs fiberaksen på 19,5 Å og en dominantavstand langs retningen perpendikulært på fiberaksen på ca. 4,5 Å. Intensiteten av 4,5 Å-linjen var langt den sterkeste. Dataene antydte at enhetscellen enten var ortorombisk eller tetragonal med én akse på ca. 19,5 Å og de andre to akser ca. 4,5 Å. 19,5 Å-dimensjonene er i samsvar med strukturen av formel XV:



hvor n er 10 til 70.

Polyester A kan homogeniseres på en valsemølle ved 510°C . I denne form er det mulig å forme fibre med ekstraordinær dimensjonsstabilitet i luft opp til 470°C . Flere fibre ble oppvarmet sammen i en oppvarmningssone i luft bærende en last på 56 gram. De ble utsatt for varmebehandlingen ved en temperatur på over 343°C i 6 timer, over 427°C i 5 timer, over 441°C i $1\frac{1}{2}$ time og ved 470°C i 45 minutter. Ved 400°C var det en forlengelse på 3%, som stoppet. Det ble en ny forlengelse på 3% ved 441°C , som stoppet og tydet på

at forlengelsen kan skyldes orientering heller enn amorfe egenskaper.

En prøve av Polyester A ble trykkstøpt til et prøvestykke ved 482°C og 280 kg/cm^2 . Prøvestykket hadde en gjennomsnittlig bøyefasthet på 420 kg/cm^2 , en gjennomsnittlig bøyingsmodul på $0,546 \times 10^5\text{ kg/cm}^2$ og en gjennomsnittlig deformasjon på 1,34%.

Eksempel 2

Dette eksempel illustrerer syntesen av en ny polyester i henhold til foreliggende oppfinnelse, som benevnes Polyester B.

De følgende mengder av de følgende ingredienser ble kombinert som angitt:

<u>Bestanddel</u>	<u>Ingrediens</u>	<u>Mengde</u>	
		<u>Gram</u>	<u>Mol</u>
A	p-hydroksybenzoesyre	138	1
B	fenylacetat	170	1,25
C	"Therminol 77"	500	-
D	difenyltereftalat	159	0,50
E	hydrogenklorid	-	-
F	hydrokinon	55,5	0,505
G	"Therminol 77"	500	-

Ved en lignende fremgangsmåte som den i eksempel 1, ble 106 gram destillat oppsamlet før tilsetning av bestanddel F og et totaldestillat på 312 gram ble oppsamlet under hele forløpet. Utbyttet av polymer var 230 gram (96% av teoretisk) og benevnes Polyester B.

Termiske egenskaper: Det observerte mykningspunkt for Polyester B var 438°C . En differensialvarmeanalyse viste en svak endoterm ved $380\text{--}410^{\circ}\text{C}$ og en større endoterm ved 538°C . En isoterm termogravimetrisk analyse viste et vekttap i luft på 11% etter 3 timer ved 400°C .

Eksempel 3

Dette eksempel illustrerer syntesen av en ny polyester i henhold til foreliggende oppfinnelse, som benevnes Polyester C.

De følgende mengder av de følgende ingredienser ble kombinert som angitt:

<u>Bestanddel</u>	<u>Ingrediens</u>	<u>Mengde</u>	
		<u>Gram</u>	<u>Mol</u>
A	p-hydroksybenzoesyre	276	2
B	fenylacetat	340	2,5
C	"Therminol 77"	500	-
D	difenyltereftalat	159	0,5
E	hydrogenklorid	-	-
F	hydrokinon	55,5	0,505
G	"Therminol 77"	500	-

Ved en lignende fremgangsmåte som den i eksempel 1 ble 204 gram destillat oppsamlet før tilsetning av bestanddel F og et totaldestillat på 363 gram ble oppsamlet under hele forløpet. Utbyttet av polymerpulver var 315 gram (87,5% av teoretisk) og benevnes Polyester C.

Termiske egenskaper: Det observerte mykningspunkt for pulveret var 432°C. En differensialvarmeanalyse viste en svak endoterm ved 375°C, en middels endoterm ved 410°C og en større endoterm ved 520°C. En isotermisk termogravimetrisk analyse viste et vekt-tap i luft på 5,5% etter 3 timer ved 400°C.

Eksempel 4

Dette eksempel illustrerer syntesen av en ny polyester i henhold til foreliggende oppfinnelse, som benevnes Polyester D.

De følgende mengder av de følgende ingredienser ble kombinert som angitt:

<u>Bestanddel</u>	<u>Ingrediens</u>	<u>Mengde</u>	
		<u>Gram</u>	<u>Mol</u>
A	p-hydroksybenzoesyre	373	2,7
B	fenylacetat	460	3,38
C	"Therminol 77"	500	-
D	difenyltereftalat	47,7	0,15
E	hydrogenklorid	-	-
F	hydrokinon	16,7	0,152
G	"Therminol 77"	500	-

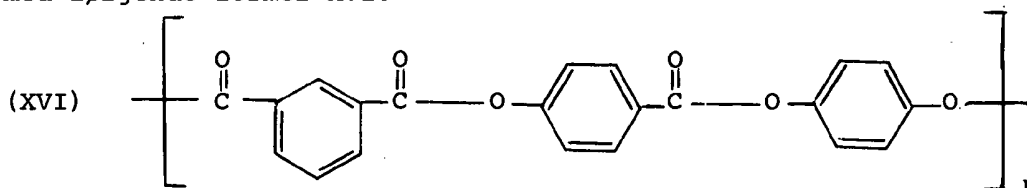
Ved en lignende fremgangsmåte som den i eksempel 1 ble 185 gram destillat oppsamlet før tilsetning av bestanddel F og et totaldestillat på 539 gram ble oppsamlet under hele forløpet. Utbyttet var 330 gram (91,7% av teorien) av Polyester D.

Termiske egenskaper: Det observerte mykningspunkt for pulveret var 476°C. En differensialvarmeanalyse viste en liten endoterm

ved 285°C til 377°C, en moderat endoterm ved 490°C og en større endoterm ved 527°C. En isotermisk termogravimetrisk analyse viste et vekttap på 16% etter 3 timer i luft ved 400°C.

Eksempel 5

Dette eksempel illustrerer syntesen av en ny polyester i henhold til foreliggende oppfinnelse, som benevnes Polyester E med følgende formel XVI:



hvor n er 10 til 70.

De følgende mengder av ingredienser ble kombinert som angitt:

Bestanddel	Ingrediens	Mengde	
		Gram	Mol
A	p-hydroksybenzoesyre	138	1
B	difenylisofthalat	318	1
C	fenylacetat	170	1,25
D	hydrogenklorid	-	-
E	"Therminol 77"	500	-
F	hydrokinon	111,1	1,01
G	"Therminol 77"	500	-

Bestanddelene A-C ble fylt i en fire-halset kolbe utstyrt som beskrevet i eksempel 1. Nitrogen ble langsomt ført gjennom innløpet. Flasken og dens innhold ble oppvarmet til 180°C hvorefter HCl ble boblet gjennom reaksjonsblandingen. Den maksimale utløpstemperatur ble holdt på 110-120°C under forstringen. Reaksjonsblandingen ble omrørt ved 180°C i 3 timer hvorunder 128 gram destillat ble oppsamlet. Etter økning av temperaturen til 200°C og omrøring av reaksjonsblandingen i 1½ time ved denne temperatur, ble bestanddel E tilsatt. Reaksjonsblandingen ble så omrørt i 1½ time ved 220°C, tilførselen av HCl avstengt og utløpstemperaturen øket til 180-190°C. Ytterligere 12 gram destillat ble oppsamlet i forlaget ved dette punkt. Bestanddel F ble tilsatt og temperaturen øket til 270°C. Reaksjonsblandingen ble omrørt ved denne temperatur i 3 timer hvorved 75 gram destillat ble oppsamlet. Blandingen ble så oppvarmet fra

270°C til 300°C med en hastighet av 10°C/time og omrørt ved 300°C i 1½ time. Etter omrøring av blandingen ved 310°C i 1 time ble bestanddel G tilsatt og blandingen omrørt i 16 timer ved 320°C. Endelig ble blandingen omrørt i 3 timer ved 340°C. Et totaldestillat på 362 gram ble oppsamlet under forløpet. Etter kjøling til 150°C ble reaksjonsblandingens hellet langsomt, under kraftig omrøring over i ca. 3 liter n-heptan og blandingen ble deretter hensatt ved romtemperatur natten over. Det faste materiale ble oppsamlet ved filtrering og ekstrahert i et Soxhlet-apparat med n-heptan natten over for å fjerne løsningsmidler. Ved tørking av materialet ved 110°C i vakuum natten over ble oppnådd 334 gram (92,8% av teoretisk) polymer, hvilken benevnes Polyester E.

Termiske egenskaper: Polymeren dannet en klar smelte ved 371°C. Fibre kunne trekkes ved temperaturer over 343°C.

Eksempel 6

Dette eksempel illustrerer syntesen av en ny polyester i henhold til foreliggende oppfinnelse, som benevnes Polyester F.

Følgende mengder av ingredienser ble kombinert som angitt:

<u>Bestanddel</u>	<u>Ingrediens</u>	<u>Mengde</u>	
		<u>Gram</u>	<u>Mol</u>
A	p-hydroksybenzoesyre	138	1
B	fenylacetat	170	1,25
C	difenylisofthalat	159	0,50
D	hydrogenklorid	-	-
E	hydrokinon	55	0,50
F	"Therminol 77"	277	-

Bestanddelene A-C ble oppvarmet til 180°C og HCl boblet gjennom blandingen. Denne ble så omrørt ved 180°C i 6 timer hvorved 50 gram destillat ble oppsamlet. Etter omrøring av blandingen i 2 timer ved 200°C ble ytterligere 17 gram destillat oppsamlet. Ved dette punkt ble HCl-tilførselen avstengt og bestanddel E ble tilsatt. Polymerisasjonen ble gjennomført ved omrøring av blandingen ved 280°C i 1 time og ved 300-310°C i 2 timer, hvorefter bestanddel F ble tilsatt og omrøringen fortsatt i 5 timer ved 320°C. Etter kjøling ble blandingen findelt med aceton og faststoffene oppsamlet ved filtrering. Faststoffene ble så anbragt i et Soxhlet-apparat og ekstrahert kontinuerlig natten over med aceton. Etter tørking av faststoffet ved 110°C i vakuum ble oppnådd 191 gram (80% av teoretisk) polymerpulver, og

denne polymer benevnes Polyester F.

Termiske egenskaper: Det observerte mykningspunkt for pulveret var 255°C, ved hvilken temperatur det smeltet. En differensialvarmeanalyse viste tre endotermer ved 205°C, 230°C og 250°C.

Eksempel 7

Dette eksempel illustrerer syntesen av en ny polyester i henhold til foreliggende oppfinnelse, hvilken benevnes Polyester G.

Følgende mengder av ingredienser ble kombinert som angitt:

<u>Bestanddel</u>	<u>Ingrediens</u>	<u>Mengde</u>	
		<u>Gram</u>	<u>Mol</u>
A	p-hydroksybenzoesyre	138	1
B	fenylacetat	170	1,25
C	difenylisofthalat	39,75	0,125
D	hydrogenklorid	-	-
E	hydrokinon	15,75	0,133
F	"Therminol 77"	500	-

Ved en lignende fremgangsmåte som den i eksempel 6 ble 80 gram destillat oppnådd før samtidig tilsetning av bestanddelene E og F. Et totaldestillat på 225 gram ble oppsamlet under hele forløpet. Utbyttet av polymer var 135 gram (90% av teorien), og denne polymer benevnes Polyester G.

Termiske egenskaper: Det observerte mykningspunkt for pulveret var 332°C. En differensialvarmeanalyse viste en bred endoterm ved 365-400°C.

Eksempel 8

Dette eksempel illustrerer syntesen av en ny polyester i henhold til foreliggende oppfinnelse, som benevnes Polyester H.

Følgende mengder av ingredienser ble kombinert som angitt:

<u>Bestanddel</u>	<u>Ingrediens</u>	<u>Mengde</u>	
		<u>Gram</u>	<u>Mol</u>
A	p-hydroksybenzoesyre	138	1
B	fenylacetat	170	1,25
C	difenyltereftalat	318	1
D	"Therminol 77"	500	-
E	hydrogenklorid	-	-
F	resorcinol	111	1,01
G	"Therminol 77"	500	-

Bestanddelene A-D ble fylt i en fire-halset harpiksbeholder

utstyrt som i eksempel 1. Chargen ble omrørt ved 180°C i 7 timer under gjennombobling av hydrogenklorid. Ved dette tidspunkt var det oppsamlet i forlaget 64,5 gram destillat. HCl-strømmen ble stoppet og blandingen omrørt ved 220°C i 1 time. Ved dette tidspunkt ble bestanddel F tilsatt og reaksjonstemperaturen hevet fra 230°C til 290°C med en hastighet av 10°C/time. I dette tidsrum ble det oppsamlet 182 gram destillat. Reaksjonsblandingen ble så omrørt i 2 timer ved 300°C, 1½ time ved 310°C, 16 timer ved 320°C og 7 timer ved 340°C. Totaldestillatet for hele forløpet var 353,5 gram. Bestanddel G ble tilsatt og blandingen avkjølt til 150°C. Ved dette tidspunkt ble blandingen hellet langsomt over, under omrøring (forsiktig), i 3 liter aceton. Da blandingen var svakt løselig i aceton-"Therminol 77"-blanding, ble 3 liter petroleter (k.p. 30°-60°C) tilsatt for å medvirke til stivning av produktet. Faststoffene ble oppsamlet ved filtrering, pulverisert i en blandeinnretning og så ekstrahert med heksan i et Soxhlet-apparat. Produktet ble vakuumtørket ved 110°C i 1 time og ga som utbytte 312 gram (86,7% av teoretisk) polymer, benevnt Polyester H.

Eksempel 9

Dette eksempel illustrerer syntesen av en ny polyester i henhold til foreliggende oppfinnelse, som benevnes Polyester I.

Følgende mengder av ingredienser ble kombinert som angitt:

<u>Bestanddel</u>	<u>Ingrediens</u>	<u>Mengde</u>	
		<u>Gram</u>	<u>Mol</u>
A	p-hydroksybenzoesyre	69	0,5
B	fenylacetat	85	0,625
C	"Therminol 77"	250	-
D	difenyltereftalat	159	0,5
E	hydrogenklorid	-	-
F	p,p'-bifenol	93	0,5
G	"Therminol 77"	250	-

Bestanddelene A-C ble fylt i en en-liters firehalset harpikskjel og polymeren fremstilt ved fremgangsmåten fra eksempel 1. Totaldestillatet oppsamlet under hele forløpet var 193 gram og utbyttet av den svakt fargede polymer, Polyester I, var kvantitativt.

Termiske egenskaper: Mykningspunktet for dette materiale var 426°C. En differensialvarmeanalyse viste en bred endoterm ved 421°C. En isoterm termogravimetrisk analyse i luft viste et vekttap på 5%

etter 2 timer ved 400°C.

Eksempel 10

Dette eksempel illustrerer syntesen av en ny polyester i henhold til foreliggende oppfinnelse, benevnt Polyester J.

Følgende mengder av ingredienser ble kombinert som angitt:

<u>Bestanddel</u>	<u>Ingrediens</u>	<u>Mengde</u>	
		<u>Gram</u>	<u>Mol</u>
A	p-hydroksybenzoesyre	138	1
B	fenylacetat	170	1,25
C	difenyltereftalat	159	0,50
D	difenylisofthalat	159	0,50
E	hydrogenklorid	-	-
F	"Therminol 77"	500	-
G	hydrokinon	111,1	1,01
H	"Therminol 77"	500	-

Det ble brukt et apparat i likhet med det i eksempel 1. Bestanddelene A-D ble fylt i apparatet og nitrogen ført langsomt gjennom innløpet. Chargen ble oppvarmet til 180°C og HCl boblet gjennom blandingen mens temperaturen ved utløpet ble holdt på 110-120°C. Etter omrøring av blandingen ved 180°C i 7 timer ble HCl-tilførselen stengt, 70 gram destillat samlet opp og blandingens temperatur øket til 200°C. Bestanddel F ble innført, og etter en times omrøring ved 220°C ble bestanddel G tilsatt. Temperaturen ble øket til 320°C med en hastighet av 10°C/time. Etter omrøring av blandingen i 16 timer ved 320°C og 3 timer ved 340°C ble 299 gram destillat samlet opp. Produktet ble bearbeidet som i eksempel 1. Utbyttet var 306 gram (87% av teoretisk) polymerpulver, benevnt Polyester J.

Termiske egenskaper: Skjønt dette materiale hadde et lavere mykningspunkt enn Polyester A (se eks. 1), var området betraktelig større. Også vekttapet i luft ved 400°C var større enn for Polyester A.

Eksempel 11

Dette eksempel illustrerer acetatvei-syntesen av en ny polyester i henhold til foreliggende oppfinnelse, benevnt Polyester K.

Følgende mengder av ingredienser ble kombinert som angitt:

<u>Bestanddel</u>	<u>Ingrediens</u>	<u>Mengde</u>	
		<u>Gram</u>	<u>Mol</u>
A	p-hydroksybenzoesyre	138	1
B	hydrokinon	110	1
C	eddiksyreanhydrid	357	3,5
D	"Therminol 77"	500	-
E	tereftalsyre	166	1
F	"Therminol 77"	500	-

Bestanddelene A-D ble fylt i en 2-liters firehalset harpikskjel forsynt med N₂-innløp, røreanordning, destillasjonskolonne og et termometer. Intet nitrogen ble innført i reaksjonens begynnelsestrinn. Chargen ble oppvarmet ved 150°C i 4½ time mens temperaturen i destillasjonskolonnen ble holdt på 125°C slik at bare eddiksyre ble fjernet. Blandingen ble så omrørt ved 160°C i 3½ time. Totalt ble oppsamlet 1,28 gram eddiksyre opp til dette punkt. Bestanddelene E og F ble innført og en svak nitrogenstrøm ført over reaksjonsblandingen. Den omrørte reaksjonsblanding ble oppvarmet fra 180 til 210°C med en hastighet av 10°C/time. Derpå ble blandingen omrørt i 1½ time ved 210°C, 1 time ved 230°C, 2 timer ved 250°C, 3 timer ved 270°C, 1 time ved 280°C, 1 time ved 290°C, 2 timer ved 300°C, 1 time ved 310°C, 16 timer ved 320°C og endelig 3 timer ved 340°C. Totalt ble oppsamlet 414 gram destillat, hovedsakelig eddiksyre, for hele forløpet. Etter avkjøling til 80°C ble blandingen hellet over i en 4-liters beholder og 2 liter aceton innført. Faststoffene ble utvunnet ved filtrering og etterfølgende ekstraksjon med aceton i et Soxhlet-apparat. Etter tørking ved 110°C i vakuum ble det oppnådd 345 gram (96% av teoretisk) polymer, benevnt Polyester K.

Termiske egenskaper: Differensialvarmeanalyse viste en endoterm ved 232°C.

Eksempel 12

Dette eksempel illustrerer acetatvei-syntesen av en ny polyester benevnt Polyester L.

Følgende mengder av ingredienser ble kombinert som angitt:

<u>Bestanddel</u>	<u>Ingrediens</u>	<u>Mengde</u>	
		<u>Gram</u>	<u>Mol</u>
A	p-acetoksybenzoesyre	180	1
B	isoftalsyre	166	1
C	p-fenylendiacetat	194	1
D	"Therminol 77"	1000	-

Bestanddelene A-D ble fylt i en 2-liters fire-halset harpikskjel utstyrt med røreverk, termometer, destillasjonskolonne og nitrogeninnløp. Idet ingrediensene ble holdt under nitrogen-atmosfære ble beholderen og dens innhold omrørt i 2 timer ved 210°C, 1 time ved 230°C, 3 timer ved 250°C, 2 timer ved 270°C, 1 time ved 290°C, 1 time ved 310°C, 16 timer ved 320°C og endelig 3 timer ved 340°C. Totalt ble oppsamlet 244 gram destillat for hele forløpet. Produktet ble isolert på samme måte som i eksempel 11. Utbyttet var 332 gram (92,2% av teoretisk) polymer, benevnt Polyester L.

Eksempel 13

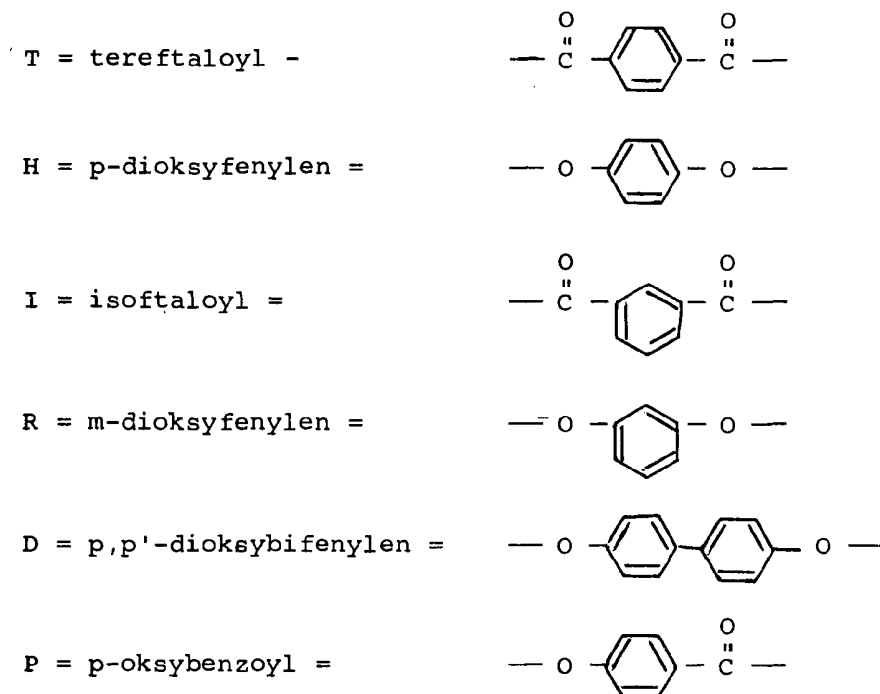
Dette eksempel illustrerer acetatvei-syntesen av en ny polyester i henhold til oppfinnelsen, benevnt Polyester M.

Følgende mengder av ingredienser ble kombinert som angitt:

<u>Bestanddel</u>	<u>Ingrediens</u>	<u>Mengde</u>	
		<u>Gram</u>	<u>Mol</u>
A	p-hydroksybenzoesyre	138	1
B	tereftalsyre	166	1
C	resorcinol	110	1
D	eddiksyreanhydrid	357	3,5
E	"Therminol 77"	1000	-

Det ble anvendt det samme apparat som beskrevet i eksempel 11. Chargen ble omrørt 20 timer ved 150°C, 4 timer ved 170°C, 1 time ved 180°C, 1 time ved 190°C, 1 time ved 200°C, 3 timer ved 210°C, 1 time ved 230°C, 1 time ved 240°C, 2 timer ved 250°C, 1 time ved 270°C, 1 time ved 280°C, 1 time ved 290°C, 45 minutter ved 300°C, 16 timer ved 320°C og endelig 3 timer ved 340°C. Faststoffet ble isolert på samme måte som i eksempel 11. Utbyttet var 300 gram (83,3% av teoretisk) polymer, benevnt Polyester M.

Resultatene av de foregående eksempler er samlet i følgende tabell, hvor eksempel numrene er angitt i kolonne 1 og benevnelsen av polyesterene i kolonne 2. Polyesternes komponenter er angitt i kolonne 3, hvor:



Molforholdene av komponentene i kolonne 3 er angitt i kolonne 4 i samme orden. Synteseveien er angitt i kolonne 5 hvor PE står for fenylesterveien hvori p-oksybenzoylandelen innføres ved predannelsen av fenylesteren av p-hydroksybenzoesyre, og A står for acetatveien hvori p-acetoksybenzoylandelen innføres ved predannelsen av p-acetoksybenzoesyre. Molprosenten av p-oksybenzoylandelen er vist i kolonne 6, beregnet fra verdiene i kolonne 4. Mykningspunktet er gjengitt i kolonne 7.

Eksempel	Poly- ester	Komponenter	Molforhold av komponenter	Vei	Mengde P (mol-%)	Myknings- eller smelte- punkt °C
1	A	T:P:H	1:1:1	PE	33-1/3	494 ⁽¹⁾
2	B	T:P:H	1:2:1	PE	50	438 ⁽¹⁾
3	C	T:P:H	1:4:1	PE	66-2/3	432 ⁽¹⁾
4	D	T:P:H	1:18:1	PE	90	476 ⁽¹⁾
5	E	I:P:H	1:1:1	PE	33-1/3	371 ⁽²⁾
6	F	I:P:H	1:2:1	PE	50	255 ⁽²⁾
7	G	I:P:H	1:8:1	PE	80	332 ⁽²⁾
8	H	T:P:R	1:1:1	PE	33-1/3	-
9	I	T:P:D	1:1:1	PE	33-1/3	426 ⁽¹⁾
10	J	T:I:P:H	1:1:2:2	PE	33-1/3	-

forts.

129301

Eksempel	Poly- ester	Komponenter	Molforhold av komponenter	Vei	Mengde P (mol-%)	Nyknings- eller smelte- punkt °C
11	K	T:P:H	1:1:1	A	33-1/3	-
12	L	I:P:H	1:1:1	A	33-1/3	-
13	M	T:P:R	1:1:1	A	33-1/3	-

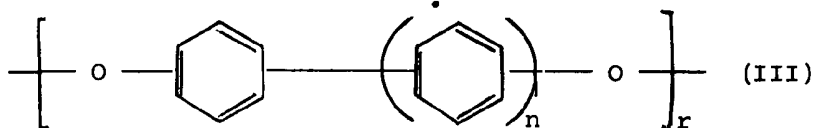
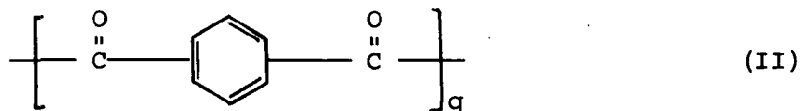
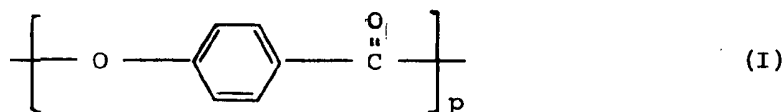
(1) mykningspunkt

(2) smeltepunkt

Mykningspunktene for Polyesterne A-D og smeltepunktene for Polyesterne E-G er illustrert grafisk i den enkle figur på tegningen, som klart viser at kopolyesterne i henhold til foreliggende oppfinnelse oppviser mykningspunkter eller smeltepunkter lavere enn homopolyestere av p-oksybenzoylandelen eller reaksjonsproduktet av f.eks. tereftalsyre og hydrokinon.

P A T E N T K R A V

1. Støpbar, film-, belegg- eller fiberdannende polyester, karakterisert ved at den har molekylvekt i området fra 3500 til 72000 og et smelte- eller mykningspunkt på minst 255°C, idet den omfatter gjentakende enheter med formlene I, II og III:



hvor p, q og r angir antall gjentakende enheter; $p + q + r = 30 - 600$; n er 0 eller 1; $q:r = 10:15 - 15:10$; $p:q = 1:100 - 100:1$; karbonylgruppene i en enhet med formel I eller II er knyttet til oksygruppene i en enhet med formel I eller III; karbonylgruppene i enhetene med formel II står i meta- eller para-stilling til

hverandre; og oksygruppene i enhetene med formel III står i meta- eller para-stilling til hverandre.

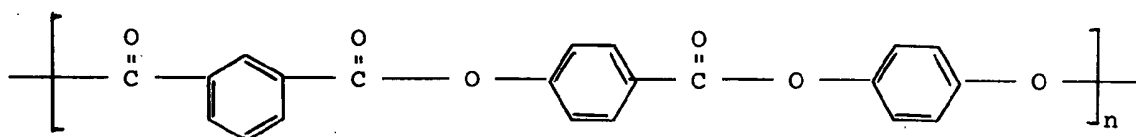
2. Polyester som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at både m-fenylene-radikaler og p-fenylene-radikaler er tilstede og at forholdet mellom m-fenylene-radikalene og p-fenylene-radikalene er større enn 1:10, fortrinnsvis 1:10 til 10:1.

3. Polyester som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at q:r er 10:11 til 11:10.

4. Polyester som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at p:q er 10:100 til 100:10.

5. Polyester som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at p + q + r er 30 til 200, idet polyesteren har en molekylvekt i området fra 3500 til 25000.

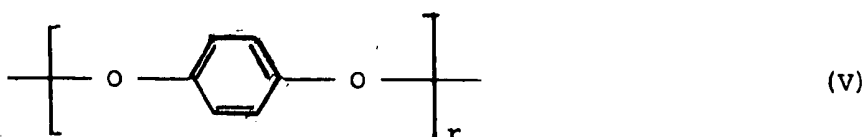
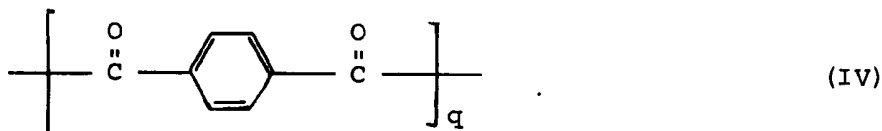
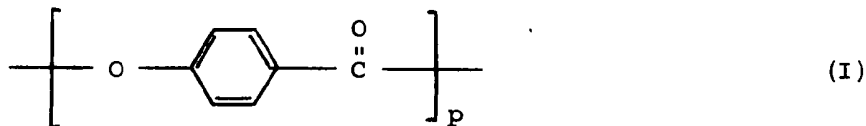
6. Polyester som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at den har formelen:



hvor n er et helt tall på fra 10 til 70.

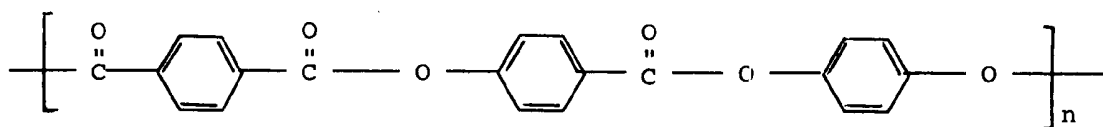
7. Polyester som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at n er 0.

8. Polyester som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at den har en molekylvekt i området fra 3500 til 25000 og et mykningspunkt på minst 432° og at den består i alt vesentlig av gjentakende grupper med formlene I, IV og V:



hvor q:r er 10:11 til 11:10, p:q er 10:100 til 100:10, p + q + r er 30 til 200; karbonylgruppene i gruppen av formel I eller IV er knyttet til oksygruppen i en gruppe av formel I eller V.

9. Polyester som angitt i krav 8, k a r a k t e r i s e r t ved at den har følgende formel:



hvor n er et helt tall på fra 10 til 70.

(56) Anførte publikasjoner:

Britisk patent nr. 648513, 933448
U.S. patent nr. 3033822

129301

