

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 136 744

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 83 03 28 /P. 241229/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 84 10 08

Opis patentowy opublikowano: 1987 04 30

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego
P. O. Box 1000, 00-100 Warszawa

Int. Cl.³ C08G 63/66

Twórca wynalazku: Ryszard Ukielski

Uprawniony z patentu: Politechnika Szczecińska, Szczecin /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA BLOKOWYCH KOPOLIESTROETERÓW TERMOPLASTYCZNYCH O PODWYŻSZONEJ ODKSZTAŁCALNOŚCI REWERSYJNEJ I ZWIĘKSZONEJ LEPKOŚCI POPRZECZNEJ W STANIE STOPIONYM

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania blokowych kopoliestroeterów termoplastycznych o podwyższonej odkształcalności rewersyjnej i zwiększonej lepkości poprzecznej w stanie stopionym, przeznaczonych do produkcji elastycznych, półelastycznych i sztywnych wyrobów takich jak: węże, folie, włókna i różnego rodzaju kształtki.

Znane sposoby wytwarzania blokowych kopoliestroeterów termoplastycznych polegają na tym, że ich syntezę prowadzi się na drodze estryfikacji kwasów dwukarboksylowych lub transestryfikacji dwiestrów kwasów dwukarboksylowych o masie cząsteczkowej nie większej od 350 z diolami o liczbie atomów węgla od 2 do 15 i oligoalkilenooksydiami o masie cząsteczkowej od 600 do 6000 oraz z triolami o liczbie atomów węgla od 3 do 20 i dalej polikondensacji w stanie stopionym w obecności katalizatorów transestryfikacji i polikondensacji /opisy patentowe Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 651 014, 3 763 109; PRL: 108 711, 115 345/.

Do syntezy blokowych kopoliestroeterów stosuje się w technice następujące związki: aromatyczne kwasy dwukarboksylowe lub ich dwiestry np. kwasy: tereftalowy, izoftalowy, 1,5-naf-talenodwukarboksylowy; alifatyczne i cykloalifatyczne kwasy dwukarboksylowe np. kwasy: 1,4-cykloheksanodwukarboksylowy, adypinowy, bursztynowy itp. oraz hydroksykwasy w postaci np. kwasu hydroksyetoksybenzoesowego; diole małowcząsteczkowe np. glikole: etylenowy, 1,3-propylenowy, 1,4-butylenowy oraz cykloheksanodiol-1,4; oligoalkilenooksydiole o masie cząsteczkowej od 600 do 6000 powstałe z polimeryzacji lub kopolimeryzacji tlenków: etylenu, propylenu lub czterowodorofuranu /opisy patentowe Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 023 192, 3 651 014, 3 763 109, 3 784 520, 3 849 515; triole i tetriole takie jak: gliceryna, 1,1,1-trójmetylopropan, 1,2,4-cykloheksanotriol, pentaerytryt /opis patentowy PRL nr 108 711/; oligoalkilenooksytrirole o masie cząsteczkowej od 400 do 10 000 /opis patentowy PRL nr 115 345/.

Jako katalizatory stosuje się w transestryfikacji octany metali ciężkich, a w polikondensacji związki tytanu, antymonu i germanu. Jako stabilizatory termiczne i termiczno-oksydacyjne-anty-utleniacze - najczęściej stosuje się związki aminowe lub fenolowe np.: 4,4'-bis/*o*,*o*-dwi-

metylbenzylo/dwufenyloamina, 1,3,5-trój/3', 5'-dwo-czterobutylo-4'-hydroksyfenylopropionylo/sześćcio-hydrotriazyna /opis patentowy USA nr 3 651 014/.

Najczęściej stosowanym układem reakcyjnym jest: tereftalan dwumetylowy, glikol etylenowy lub 1,4-butylenowy, oligo/1,4-oksybutyleno/diol o masie cząsteczkowej 1000, katalizatory: octan cynkowy i trójtlenek antymonu.

Polimery otrzymane w takim układzie komponentów są polimerami blokowymi typu AB_n zbudowanymi z dwóch rodzajów bloków.

Pierwszy rodzaj to bloki oligoestrowe stanowiące od 30 do 97% wagowych polimeru, drugi to bloki oligoeterowe odpowiedzialne za elastyczno-plastyczne zachowanie się kopoliestroeterów. Kopoliestroetery zawierające od 80 do 100% wagowych bloków oligoestrowych są polimerami sztywnymi, od 60 do 80% wykazują cechy polimerów plastycznych - półelastycznych, a od 30 do 60% zachowują się jak typowe elastomery.

Podstawową wadą tego typu kopoliestroeterów jest ich nienajlepsza odkształcalność rewersyjna oraz w niektórych przypadkach mała lepkość w stanie stopionym, a szczególnie jej składowa poprzeczna. Blokowe kopoliestroetery o dużej zawartości bloków oligoestrowych wykazują nie najlepszą odporność na uderzenie i zginanie. W technice kopoliestroetery stosuje się do wyrobu kształtek, profili, folii i włókien.

Sposób wytwarzania blokowych kopoliestroeterów termoplastycznych, przeznaczonych do produkcji elastycznych, półelastycznych i sztywnych wyrobów pustych wewnątrz, węży i folii, kształtek, profili oraz włókien; metodami wtrysku, wytłaczania i wytłaczania z rozdmuchiwaniami, na drodze syntezy poprzez estryfikację kwasów dwukarboksylowych lub transestryfikację, dwustronów kwasów dwukarboksylowych o masie cząsteczkowej nie większej od 350 z diolami o liczbie atomów węgla od 2-15 i oligoalkilenoooksydiami o masie cząsteczkowej od 300 do 6000, a następnie polikondensację w stanie stopionym, polega według wynalazku na tym, że do syntezy blokowych kopoliestroeterów stosuje się oprócz kwasów dwukarboksylowych lub ich dwustronów - kwasy trój- i więcej karboksylowe lub ich trój- lub wieloestry w ilości od 0,1 do 20% wagowych w stosunku do kwasu dwukarboksylowego. Kwasy wielokarboksylowe i/lub ich wieloestry stosuje się samoistnie i/lub we wzajemnych mieszaninach.

Zamiast kwasów wielokarboksylowych można stosować jedno-, dwu-, trójhdroksywielokarboksylowe kwasy i/lub ich dwu-, trój- lub wieloestry. Syntezy prowadzi się w obecności katalizatorów transestryfikacji i polikondensacji tak, by zawartość bloków oligoestrowych wynosiła od 30 do 97% wagowych kopoliestroeteru.

Jako wielofunkcyjne kwasy stosuje się korzystnie kwas cytrynowy i/lub kwas winowy, i/lub jabłkowy, i/lub cukrowy, i/lub D-glicerynowy, i/lub D-glikonowy. Jako katalizatory reakcji wymiany estrowej i polikondensacji stosuje się np. octan cynkowy, octan manganowy, cztero/butyloksy/tytan, wodorosześćcio/butyloksy/-orto-tytanian magnezowy, trójtlenek antymonu, dwutlenek germanu, przy czym katalizatory te stosuje się samoistnie lub w postaci mieszanin.

P r z y k ł a d I. 200 części wagowych oligo/oksyetyleno/diolu o masie cząsteczkowej 1000 stapia się i suszy w reaktorze o temperaturze 120°C pod ciśnieniem 20 hPa w czasie 30 min. Następnie dodaje się 1000 części wagowych tereftalanu dwumetylowego, 575 części wagowych glikolu etylenowego, 6 części kwasu cytrynowego, 6,5 części stabilizatora termicznego 1-metylo-1,3,3-trój/2'-metylo-4'-hydroksy-5'-t-butylofenylo/propanu, 0,5 części octanu cynku i stopniowo podnosi temperaturę do 220°C. Po odprowadzeniu ze środowiska reakcji 95% wartości teoretycznej metanolu, dodaje się 0,8 części wodorosześćcio/etyloksy/-orto-tytanianu magnezowego, po czym stopniowo podnosi się temperaturę do 270°C i powoli obniża ciśnienie do 0,7 hPa. Reakcję prowadzi się przez 2 godziny.

Otrzymany w ten sposób polimer posiada następujące własności: graniczna liczba lepkościowa 1,05^{dl}/g, temperatura mięknięcia - 242°C, pęcznienie w benzenie - 19%, twardość według Shora D - 62, wytrzymałość na rozciąganie - 37 MPa, wydłużenie przy zerwaniu - 550%, moduł zginający - 340^{MN}/m².

P r z y k ł a d II. 1300 części wagowych oligo/oksyetyleno/diolu o masie cząsteczkowej 1500 stapia się i suszy w reaktorze w temperaturze 120°C pod ciśnieniem 20 hPa w czasie 30 min. Następnie dodaje się 1000 części wagowych tereftalanu dwumetylowego, 600 części wagowych glikolu etylenowego, 6 części wagowych kwasu cytrynowego, 15 części stabilizatora termicznego 1-metylo-1,3,3-trój/2'-metylo-4'-hydroksy-5'-t-butylofenylo/propanu, 0,5 części octanu cynku i stopniowo podnosi temperaturę do 220°C. Po odprowadzeniu ze środowiska reakcji 95% wartości teoretycznej metanolu dodaje się 0,8 części wodorosześćcio/butyloksy/-orto-tytanianu magnezowego, po czym stopniowo podnosi się temperaturę do 255°C i powoli obniża ciśnienie do 0,7 hPa. Reakcję prowadzi się przez 100 minut.

Otrzymany w ten sposób polimer posiada następujące własności: graniczna liczba lepkościowa - 1,35^{dl}/g, temperatura mięknięcia - 200°C, pęcznienie w benzenie - 120%, twardość według Shora A - 90, wytrzymałość na rozciąganie - 30 MPa, wydłużenie przy zerwaniu - 950%, powrót elastyczny po odkształceniu o 50% - 99%, powrót elastyczny po odkształceniu o 100% - 92%, rozszerzenie strugi stopionego polimeru wypływającego z kapilary o $l/d = 8$ wynosi $d/d_0 = 1,6$.

P r z y k ł a d III. 1000 części wagowych oligo/oksyetyleno/diolu o masie cząsteczkowej 1500 stapia się i suszy w reaktorze w temperaturze 120°C pod ciśnieniem 20 hPa w czasie 30 minut. Następnie dodaje się 750 części wagowych tereftalanu dwumetylowego, 50 części izoftalanu dwumetylowego, 650 części wagowych butanodiolu-1,4, 8 części kwasu jabłkowego, 12 części stabilizatora termicznego 1-metylo-1,3,3-trój/2'-metylo-4'-hydroksy-5'-t-butylofenylo/propanu, 0,5 części octanu cynku i stopniowo podnosi temperaturę do 220°C jednocześnie intensywnie mieszając. Po odprowadzeniu ze środowiska reakcji 95% wartości teoretycznej metanolu dodaje się 0,6 części wodorosześćcio/butyloksy/-orto-tytanianu magnezowego i podnosi się temperaturę do 260°C jednocześnie powoli obniżając ciśnienie do 0,7 hPa. Reakcję prowadzi się 120 minut.

Otrzymany w ten sposób polimer posiada następujące własności: graniczna liczba lepkościowa - 1,45^{dl}/g, temperatura mięknięcia - 200°C, pęcznienie w benzenie - 95%, twardość według Shora A - 80, wytrzymałość na rozciąganie - 25 MPa, wydłużenie przy zerwaniu 800%, powrót elastyczny po odkształceniu o 50% - 99%, powrót elastyczny po odkształceniu o 100% - 93%, rozszerzenie strugi stopionego polimeru wypływającego z kapilary o $l/d = 8$ wynosi $d/d_0 = 1,5$.

P r z y k ł a d IV. 300 części wagowych oligo/oksyeterometyleno/diolu o masie cząsteczkowej 1000 stapia się i suszy w reaktorze w temperaturze 120°C pod ciśnieniem 20 hPa przez 30 minut. Następnie dodaje się 1000 części wagowych tereftalanu dwumetylowego, 50 części kwasu adypinowego, 560 części wagowych glikolu etylenowego, 4 części kwasu D-glicerynowego, 2 części kwasu cukrowego, 10 części stabilizatora termicznego 1-metylo-1,3,3-trój/2'-metylo-4'-hydroksy-5'-t-butylofenylo/propanu, 0,5 części octanu cynku i stopniowo podnosi temperaturę do 220°C jednocześnie intensywnie mieszając. Po odprowadzeniu ze środowiska reakcji 95% wartości teoretycznej metanolu dodaje się 0,6 części wodorosześćcio/butyloksy/-orto-tytanianu magnezowego, po czym stopniowo podnosi się temperaturę do 265°C i powoli obniża ciśnienie do 0,7 hPa. Reakcję prowadzi się 100 minut.

Otrzymany w ten sposób polimer charakteryzuje się następującymi własnościami: graniczna liczba lepkościowa - 1,1^{dl}/g, temperatura mięknięcia - 228°C, pęcznienie w benzenie - 25%, twardość według Shora D - 55, wytrzymałość na rozciąganie - 35 MPa, wydłużenie przy zerwaniu - 600%, rozszerzenie strugi stopionego polimeru wypływającego z kapilary o $l/d = 8$ wynosi $d/d_0 = 1,3$.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania blokowych kopoliestroeterów termoplastycznych o podwyższonej odkształcalności rewersyjnej i zwiększonej lepkości poprzecznej w stanie stopionym, na drodze syntezy poprzez estryfikację kwasów dwukarboksylowych lub transestryfikację dwuistrów kwasów dwukarboksylowych o masie cząsteczkowej nie większej od 350 z oligoalkilenooksydiami o masie cząsteczkowej od 300 do 6000 i diolami małowcząsteczkowymi o liczbie atomów węgla od 2 do 15, a następnie polikondensację w stanie stopionym, z n a m i e n n y t y m, że do syntezy kopoliestroeterów o zawar-

tości od 30 do 97% wagowych bloków oligoestrowych stosuje się kwasy wielofunkcyjne i tak oprócz kwasów dwukarboksylowych lub ich dwuestrów - kwasy trój- i więcej karboksylowe lub ich dwu- i trójestry i/lub kwasy hydroksy-wielokarboksylowe lub ich dwuestry lub wieloestry i/lub wielohydroksywielokarboksylowe kwasy lub ich wieloestry w ilości od 0,1 do 20% wagowych w stosunku do kwasu dwukarboksylowego oraz katalizatory transestryfikacji i polikondensacji.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że do syntezy stosuje się kwas cytrynowy, i/lub jabłkowy, i/lub cukrowy, i/lub D-glicerynowy, i/lub winowy, i/lub D-glikonowy.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako katalizatory stosuje się pochodne kwasu orto-tytanowego, najlepiej wodoroszeście/butyloksy/-orto-tytanian magnezowy.