

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 129 249

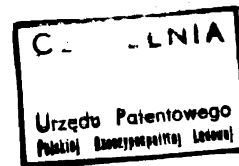
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 80 11 13 /P. 227829/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82 05 24

Opis patentowy opublikowano: 1985 08 30



Int. Cl.³ C08G 63/66

Twórcy wynalazku: Ryszard Ukielski, Henryk Wojcikiewicz, Jerzy Słonecki

Uprawniony z patentu: Politechnika Szczecińska, Szczecin /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA BLOKOWYCH KOPOLIESTROETERÓW TERMOPLASTYCZNYCH

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania blokowych kopoliestroeterów termoplastycznych znajdujących zastosowanie jako tworzywa konstrukcyjne lub modyfikatory znanych termoplastów.

Znane są sposoby wytwarzania termoplastycznych kopoliestroeterów. Polegają one na tym, że syntezę prowadzi się poprzez estyfikację kwasów dwukarboksylowych albo bezpośrednio przeestryfikowanie dwuestrów alkilowych kwasów dwukarboksylowych o masie cząsteczkowej nie większej od 350 z oligoalkilenooksydiolami, o masie cząsteczkowej od 600 do 6000 oraz diolami małowcząsteczkowymi o liczbie atomów węgla od 2 do 15, triolami lub tetrolami małowcząsteczkowymi o liczbie atomów węgla odpowiednio od 3 do 20 i od 4 do 22 albo oligoalkilenooksydami o masie cząsteczkowej od 400 do 10 000 w obecności znanych katalizatorów wymiany estrowej. Po przeprowadzonej wymianie prowadzi się polikondensację w obecności odpowiednich katalizatorów.

W podanych sposobach otrzymywania tego typu kopolimerów stosowane są następujące związki: aromatyczne kwasy dwukarboksylowe lub ich dwuestry, na przykład kwasy: tereftalowy, izoftalowy, ftalowy, 1,5-naftalenodwukarboksylowy, antracenodwukarboksylowy, itp.; alifatyczne i cykloalifatyczne kwasy dwukarboksylowe na przykład kwasy: adypinowy, bursztynowy, korkowy, sebacynowy, 1,4-cykloheksanodwukarboksylowy; hydroksykwas na przykład: kwas p-hydroksyetoksybenzoesowy; alifatyczne i cykloalifatyczne diole takie jak: glikol etylenowy, propanodiol -1,3, butanodiol -1,4, heksanodiol -1,6, cykloheksanodiol -1,4, alifatyczne triole jak: 1,1,1- trójmetylolopropan, heksanotriol -1,2,6; tetrole jak pentaerytryt, oligoalkilenooksydiol o masie cząsteczkowej

od 600 do 6 000 jak: oligo /1,4- oksybutyleno / diol, oligo /1,2-oksyeetyleno /diol,oligo/ 1,2- oksypropyleno /diol oraz oligoalkilenooksyole jak oligoalkilenooksytriole, oligoalkilenooksytetrole, oligoalkilenooksypentole czy oligoalkilenooksyheksale o masie cząsteczkowej od 400 do 10 000 jako oligo /1,2 -oksypopyleno/triol.

Powszechnie stosowanym układem substratów są: oligo/1,4 -oksibutyleno /diol o masie cząsteczkowej 1 000, tereftalan dwumetylowy i butanodiol -1,4.

W reakcji stosowane są następujące katalizatory przeestryfikowania i polikondensacji: związki tytanu jako cztero/ butylooksy /tytan, octany metali jako octan cynkowy, octan kobaltowy, octan manganowy, tlenki metali ciężkich w postaci trójtlenku antymonu. Jako termostabilizator stosowany jest 1-metylo-1,3,3,- trój/ 2' - metylo -4' - hydroksy -5 -III rz-butyllo-fenylo/propan.

Termoplastyczne kopoliestroetery otrzymane z podanych reagentów zbudowane są z bloków eterowych tzw. bloków giętkich oraz z bloków estrowych tzw. bloków sztywnych. Bloki eterowe - oligo /1,4 - oksybutylenowe/ tworzą najczęściej matrycę kopolimeru, jest to faza amorficzna w której rozmieszczone są domeny krystaliczne - oligo - tereftalanobutylenowe - bloki estrowe. Bloki estrowe stanowią od 20 do 60% wagowych tworzywa. Ta specyficzna własność budowa morfologiczna kopoliestroeterów stanowi o ich własnościach przetwórczych.

Celem wynalazku jest otrzymanie termoplastycznych kopoliestroeterów o takiej budowie chemicznej i morfologicznej aby niektóre ich własności uległy poprawie jak na przykład wybarwialność.

Istota sposobu według wynalazku polega na wytwarzaniu blokowych termoplastycznych kopoliestroeterów na drodze syntezy poprzez estryfikację katalityczną kwasów dwukarboksylowych albo przeestryfikowanie katalityczne dwuestrów kwasów dwukarboksylowych o masie cząsteczkowej nie większej od 350 z oligoalkilenooksydiami o masie cząsteczkowej od 600 do 6 000 i diolami małowagowymi o liczbie atomów węgla od 2 do 15 i następnie polikondensację z udziałem katalizatora. Do syntezy kopoliestroeterów stosuje się dodatkowo dwubezwodnik kwasu piromelitowego o masie cząsteczkowej nie mniejszej niż 170 w ilości od 0,1 do 40% wagowych w stosunku do kwasu dwukarboksylowego albo jego dwiestru lub ich mieszaniny i następnie prowadzi się polikondensację stopową kopolimeru zawierającego od 1 do 70% wagowych bloków oligoalkilenowych aż do uzyskania przez kopolimer masy cząsteczkowej powyżej 16 000.

Otrzymane kopolimery według wynalazku odznaczają się szczególną odpornością na uderzenia, wysoką odpornością zmęczeniową oraz lepszą wybarwialnością. Dwubezwodniki powodują rozgałęzienia łańcucha polimeru. Okazało się, że rozgałęzienia polimeru zwiększają lepkość poprzeczną co znacznie poprawia przetwórstwo polimeru metodą z rodmuchiowaniem. Rozgałęzienia polimeru uzyskane poprzez dwubezwodniki wydatnie poprawiają własności zmęczeniowe a w szczególności udarność.

Sposób według wynalazku objaśniają niżej podane przykłady.

P r z y k ł a d I. 196 części wagowych oligo/1-4 - oksybutyleno/diolu o liczbie hydroksylowej 110/ co odpowiada masie cząsteczkowej około 980/, stapia się w reaktorze i suszy w temperaturze 393 K pod ciśnieniem poniżej 20 hPa w czasie 1/2 godziny. Następnie dodaje się 300 części wagowych tereftalanu dwumetylowego, 142 części wagowe butanodiolu-1,4,

2,6 części wagowych dwubezwodnika kwasu piromelitowego, 2 części wagowe stabilizatora termicznego 1- metylo - 1,3,3-trój/2' - metylo - 4' - hydroksy- 5' - III rz-butyllo-fenyllo/propanu i 0,3 części wagowe katalizatora wodoru - sześciobutoksy - o - tytanianu magnezowego, podnosi temperaturę do 473 K i prowadzi reakcję przez 1 godzinę. Po tym czasie podnosi się temperaturę do 548 K wprowadza 0,15 części wagowych katalizatora trójtlenku antymonu i powoli obniża ciśnienie poniżej 1 hPa. Reakcję polikondensacji prowadzi się przez 2 godziny.

Otrzymany kopolimer posiada następujące własności: masa cząsteczkowa - 24 500; temperatura mięknięcia K - 478; pęcznienie w benzenie % - 52; twardość według Shora A - 94; twardość według Shora D - 51; wytrzymałość na rozzerwanie MPa - 32; wydłużenie do zerwania % - 620; sprężystość przez odbicie % - 53; wskaźnik płynięcia g/10 min - 6,5.

P r z y k ł a d II. 196 części wagowych oligo/ 1,4 - oksybutyleno/diolu o ciężarze cząsteczkowym około 100 stapia się w reaktorze i suszy w temperaturze 393 K pod ciśnieniem poniżej 20 hPa w czasie 1/2 godziny. Następnie wprowadza się 300 części wagowych tereftalanu dwumetylowego, 156 części wagowych glikolu etylenowego, 2,6 części wagowych dwubezwodnika kwasu piromelitowego, 2 części wagowe stabilizatora termicznego 1- metylo - 1,3,3-trój/2' - metylo - 4' - hydroksy - 5' III rz-butyllo - fenyllo/propanu i 0,3 części wagowe katalizatora wodoru-sześciobutoksy-tytanianu magnezowego, podnosi temperaturę do 473 K i prowadzi reakcję przez 1 godzinę. Następnie podnosi się temperaturę do 548 K wprowadza 0,15 części wagowych katalizatora trójtlenku antymonu i powoli obniża ciśnienie poniżej 1 hPa. Reakcję polikondensacji prowadzi się przez 2 godziny.

Otrzymany kopolimer posiada następujące własności: masa cząsteczkowa - 22 000; temperatura mięknięcia K - 498; pęcznienie w benzenie % - 65; twardość według Shora A - 88; twardość według Shora D - 44; wytrzymałość na rozzerwanie MPa - 35; wydłużenie do zerwania % - 700; sprężystość przez odbicie % - 49; wskaźnik płynięcia g/10 min - 3.

P r z y k ł a d III. 38 części wagowych oligo /1,4 - oksybutyleno/diolu o ciężarze cząsteczkowym około 1 000, stapia się w reaktorze i suszy w temperaturze 393 K pod ciśnieniem poniżej 20 hPa w czasie 1/2 godziny. Po tym czasie wprowadza się 345 części wagowych tereftalanu dwumetylowego, 244 części wagowe glikolu butylenowego - 1,4, 6 części wagowych dwubezwodnika kwasu piromelitowego, 0,4 części wagowe stabilizatora termicznego 1- metylo - 1,3,3-trój /2' -metylo-4' -hydroksy -5' III rz-butyllo-fenyllo/propanu i 0,3 części wagowe katalizatora wodoru-sześciobutoksy-o-tytanianu magnezowego, podnosi temperaturę do 473 K i prowadzi reakcję przez 1 godzinę. Następnie podnosi się temperaturę do 548 K wprowadza 0,175 części wagowych katalizatora octanu cynku i powoli obniża ciśnienie poniżej 1 hPa. Reakcję polikondensacji prowadzi się przez 2 godziny.

Otrzymany kopolimer posiada następujące własności: masa cząsteczkowa - 22 000; temperatura mięknięcia K - 493; pęcznienie w benzenie % - 12,5; twardość według Shora D-68; wytrzymałość na rozzerwanie MPa - 47; wysłużenie do zerwania % - 250; sprężystość przez odbicie % - 42; wskaźnik płynięcia g/10 min - 8.

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

Sposób wytwarzania blokowych kopoliestroeterów termoplastycznych przez estryfikację katalityczną kwasów dwukarboksylowych albo przeestryfikowanie katalityczne dwuestrów kwasów dwukarboksylowych o masie cząsteczkowej nie większej od 350 z oligoalkilenooksydiolami o masie cząsteczkowej od 600 do 6 000 i diolami małowcząsteczkowymi o liczbie atomów węgla od 2 do 15 i dalszą polikondensację z udziałem katalizatora, z n a m i e n n y t y m, że do syntezy kopoliestroeterów stosuje się dodatkowo dwubezwodnik kwasu piromelitowego o masie cząsteczkowej nie mniejszej niż 170 w ilości od 0,1 do 40% wagowych w stosunku do kwasu dwukarboksylowego albo jego dwuestru i prowadzi polikondensację stopową kopolimeru zawierającego od 1 do 70% wagowych bloków oligoalkilenowych aż do uzyskania przez kopolimer masy cząsteczkowej powyżej 16 000.