
Octrooiraad



Nederland

⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8901679**

⑲ NL

⑤4 **Aromatisch polymeer met diaminoanthrachinon eenheden.**

⑤1 Int.Cl⁵.: C08G 63/68.

⑦1 Aanvrager: Stamicarbon B.V. te Geleen.

⑦4 Gem.: Drs. W.C.R. Hoogstraten c.s.
Octroobureau DSM
Postbus 9
6160 MA Geleen.

②1 Aanvraag Nr. 8901679.

②2 Ingediend 1 juli 1989.

③2 --

③3 --

③1 --

⑥2 --

④3 Ter inzage gelegd 1 februari 1991.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

STAMICARBON B.V.

Uitvinder: Bindert Klaas Vriesema te Munstergeleen

AROMATISCH POLYMEER MET DIAMINOANTHRACHINON EENHEDEN

De uitvinding heeft betrekking op een vanuit de smelt verwerkbaar aromatisch polymeer met anisotroop gedrag, dat eenheden bevat afgeleid van aromatische dizuren, aromatische hydroxyzuren en anthrachinon.

- 5 Dergelijke polymeren zijn bekend uit US-A-4.429.100. In dit octrooischrift wordt een vloeibaar kristallijn polymeer beschreven dat eenheden bevat afgeleid van 6-hydroxy-2-naftaleenzuur, para-hydroxybenzoëzuur, tereftaal- en/of isoftaalzuur en 2,6-dihydroxyanthrachinon. Het beschreven polymeer vertoont anisotroop gedrag en bezit
- 10 een lage smelttemperatuur ($< 260^{\circ}\text{C}$). Het polymeer is geschikt om tot een vezel of film te worden verwerkt.

De lage smelttemperatuur is echter een nadeel wanneer dergelijke polymeren worden toegepast voor de vervaardiging van vormmassa's die een hoge temperatuursbestendigheid moeten bezitten.

- 15 Doel van de uitvinding is een polymeer te verschaffen met een hoge temperatuursbestendigheid, gecombineerd met optimale mechanische eigenschappen.

- Dit doel wordt volgens de uitvinding bereikt doordat het polymeer 0,1-25 mol.% eenheden afgeleid van 1,5-, 2,6- en/of
- 20 2,7-diaminoanthrachinon bevat.

- Het is gebleken dat niet alleen de thermische eigenschappen van het polymeer volgens de uitvinding verbeterd zijn, maar ook bezit het polymeer een verminderde anisotropie in mechanische eigenschappen onder behoud van de eigenschappen evenwijdig aan de orientatierichting van het polymeer. Waarschijnlijk is een sterk verbeterde keten-keten
- 25 interactie hiervoor verantwoordelijk. Een goede keten-keten interactie werd niet gevonden bij het gebruik van dihydroxyanthrachinon als beschreven in US-A-4.429.100. Tevens blijkt het polymeer een zeer goede verwerkbaarheid te bezitten.

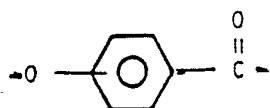
Bij voorkeur bevat het polymeer 0,1-25 mol.% van eenheden afgeleid van 2,6-diaminoanthrachinon. Meer in het bijzonder 0,1-15 mol.%. Nog meer in het bijzonder 0,1-5 mol.%. De diaminoanthrachinonen zijn commercieel verkrijgbaar. Dergelijke stoffen worden normaliter
 5 verkregen door reductie van dinitroanthrachinon. Een bereidingsmethode staat beschreven in Lauer K., J. Prakt. Chem. 1932, 135, 7, 204.

Behalve het diaminoanthrachinon bevat het polymeer volgens de uitvinding tevens:

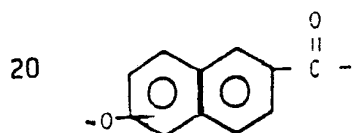
- (a) aromatische eenheden met een oxy- en een carboxyl-groep,
- 10 (b) aromatische eenheden met twee oxy-groepen, en
- (c) aromatische eenheden met twee carboxylgroepen.

De eenheid met een oxy- en een carboxyl-groep kiest men afhankelijk van de gewenste eigenschappen van het polymeer. In het algemeen heeft een dergelijke eenheid een formule

15 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{R}-\text{C}- \end{array}$, waarbij R tenminste een aromatische ring bevat, bijvoorbeeld:



(I)



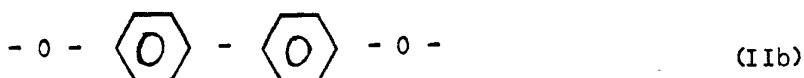
(I a)

Bij voorkeur bevat het polymeer volgens de uitvinding oxybenzoyl-eenheden met de formule (I). Deze eenheden zijn afkomstig van hydroxybenzoëzuur of van derivaten hiervan. De oxybenzoyl-eenheid
 25 als (I) kan para- of meta-gesubstitueerd zijn. Ook mengsels van para- en meta-gesubstitueerde oxybenzoyleenheden met de formule (I) zijn mogelijk. Bij voorkeur is de eenheid (I) para-gesubstitueerd. In de aromatische ring kunnen een of meerdere van de waterstofatomen gesubstitueerd zijn door een alkyl- of alkoxy-groep, met één tot vier
 30 koolstofatomen, door een halogeen bij voorbeeld chloor, broom, en fluor, en/of door een fenylgroep welke desgewenst gesubstitueerd is. Bij voorkeur is de oxybenzoyleenheid afgeleid van p-hydroxybenzoëzuur.

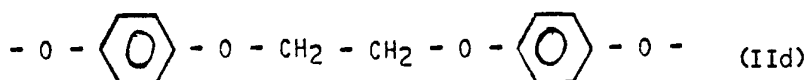
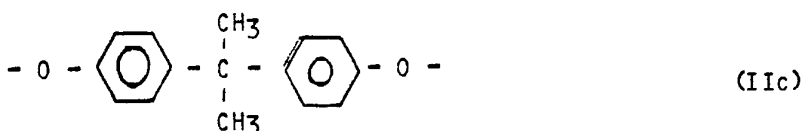
Het polymeer bevat bij voorkeur 20-70 mol.% oxybenzoyl-eenheden, betrokken op het gehele polymeer.

Eenheden met twee oxy-groepen hebben in het algemeen een formule $O-R-O$, waarbij R tenminste een aromatische ring bevat, voor-

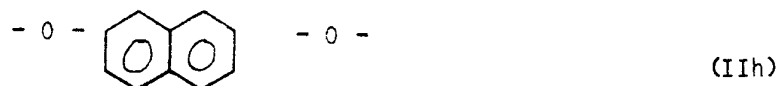
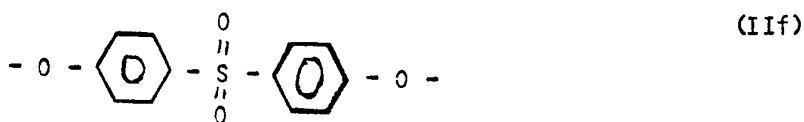
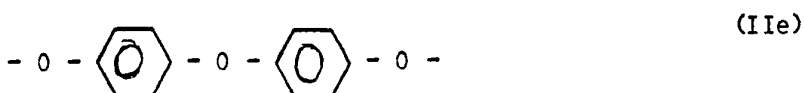
5 beelden zijn:

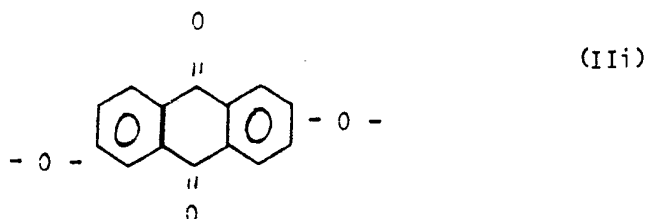


10



15





5 Het polymeer volgens de uitvinding kan ook mengsels van bovengenoemde eenheden bevatten. Bij voorkeur bevat het polymeer volgens de vinding dioxybenzyl (IIa) en/of bifenoxy (IIb)-groepen, meer in het bijzonder een bifenoxy-groep met de formule (IIb). De laatstgenoemde verbinding kan verkregen worden uit p,p'-bifenol. In de

10 aromatische ringen kunnen een of meerdere waterstofatomen gesubstitueerd zijn door een alkyl-, alkoxy-, een halogeen of een fenylgroep, die op zichzelf ook weer gesubstitueerd kan zijn. Bij voorkeur bevat het polymeer 5-40 mol.% eenheden met twee oxy-groepen.

De aromatische eenheden met twee carboxylgroepen kunnen

15 verkregen worden uit aromatische dicarbonsuren of uit de overeenkomstige esters, bijvoorbeeld tereftaalzuur, isoftaalzuur, 2,6-naftaleendicarbonsuur, 2,7-naftaleendicarbonsuur, en bibenzoëzuur, 4,4'-dicarboxyldifenylsulfon, 4,4'-dicarboxyldifenyylethaan, 4,4'-dicarboxyldifenylsulfide, 4,4'-dicarboxylfenylether,

20 4,4'-dicarboxyldifenylnmethaan, 4,4'-dicarboxyldifenoxyethaan, 2,2-bis (4-carboxylfenyl) propaan.

Bij voorkeur zijn de aromatische eenheden met twee carboxylgroepen verkregen uit tereftaalzuur, isoftaalzuur en/of de derivaten daarvan. In de aromatische ring kunnen een of meerdere waterstofatomen

25 gesubstitueerd zijn door een alkyl-, alkoxy-, een halogeen of een fenylgroep, welke laatste ook weer gesubstitueerd kan zijn. Bij voorkeur worden de eenheden met twee carboxylgroepen verkregen uit ongesubstitueerd tereftaalzuur en/of isoftaalzuur. Het polymeer bevat bij voorkeur 5-40 mol % eenheden met twee carboxylgroepen.

30 Het polymeer kan desgewenst ook 0-30 mol.% van een andere amine-houdende eenheid bevatten, die ondermeer verkregen kan worden uit bekende stoffen, bijvoorbeeld, p-aminobenzoezuur, p-aminofenol, p-N-methyl-aminofenol, p-fenyleendiamine, N-methyl-p-fenyleendiamine,

N,N'-dimethyl-p-fenyleendiamine, m-aminofenol, 4-amino-1-naftol,
4-amino-4'-hydroxydifenyl, 4-amino-4'-hydroxyfenylether,
4-amino-4'-hydroxydifenylmethaan, 4-amino-4'-hydroxy-difenylethaan,
4-amino-4'-hydroxydifenylsulfon, 4-amino-4'-hydroxydifenylsulfide,
5 4,4'-diaminofenylsulfide, 4,4'-diaminodifenylsulfon, 2,5-diamino-
tolueen, 4,4'-ethyleendiamine, 4,4'-diaminodifenoxyethaan,
4,4'-diaminodifenyl-methaan, 4,4'-diaminodifenylether.

Naast de bovengenoemde eenheden kan het polymeer nog sulfon-,
urethaan-, carbonaat-, imide-, keto-, sulfide-, azo-, anhydride- en/of
10 thioestergroepen bevatten.

De bereiding van het polymeer volgens de uitvinding vindt met
een op zich bekende wijze plaats bijvoorbeeld via acetylering van de
monomeren met azijnzuuranhydride gevolgd door een polycondensatiereac-
tie; de reactie tussen de monomeren vindt plaats tussen 50°C en 350°C,
15 bij voorkeur onder een inerte atmosfeer, bijvoorbeeld stikstof of
argon, bij verhoogde temperatuur en verlaagde druk, waarna een poly-
condensaat met de gewenste polymerisatiegraad verkregen wordt. Het is
mogelijk doch niet strikt noodzakelijk, om de polycondensatie reactie
uit te voeren in aanwezigheid van een katalysator, bijvoorbeeld
20 lithiumacetaat, natriumacetaat, kaliumacetaat, calciumacetaat, magne-
siumacetaat, kobaltacetaat, zinkacetaat, calciumbenzooat, magnesium
acetylacetonaat, zink acetylacetonaat, zirkoonbutylaate, zirkoon-
propylaate, titaniumfenolaate, natriumfenolaate, germaniumdioxide, anti-
moondioxide, dialkyl- en diaryltin oxide, dibutyl-tin-diacetaat, en di-
25 butyl-dimethoxy-tin. Bij voorkeur worden magnesium-, en/of zink-
acetaten toegepast. De katalysator wordt toegevoegd in hoeveelheden
tot 1 gew.%, berekend op het totale gewicht van de gebruikte mono-
meren. Nadat de reactiesnelheid van de condensatie of verestering
afgenomen is, wordt het polymerisatiemengsel desgewenst gedurende een
30 of meerdere uren bij een verhoogde temperatuur onder vacuum gehouden
(± 0,1 mbar). Het verkregen produkt wordt na afkoeling gemalen. Bij
voorkeur wordt het gemalen produkt gedurende 5-30 uur nagecondenseerd
bij een temperatuur 200-400°C.

De polymeren volgens de vinding zijn uitstekend geschikt om
35 vanuit de smelt te worden verwerkt, daar de verwerkingstemperatuur van

88001079

de polymeren ruim onder de ontledingstemperatuur ligt. Geschikte verwerkingstechnieken zijn ondermeer spuitgieten en extrusie.

Voorwerpen geheel of gedeeltelijk vervaardigd uit de polymeren volgens de vinding bezitten goede eigenschappen met betrekking tot treksterkte, naast een goede chemische en hittebestendigheid. Hierdoor worden voorwerpen vervaardigd uit de polymeren volgens de uitvinding toegepast in de vliegtuig- en autoindustrie.

De polymeren volgens de uitvinding zijn bijzonder geschikt voor de vervaardiging van vezels en films, waarbij de treksterkte en de temperatuursbestendigheid een belangrijke rol speelt.

Aan de polymeren kunnen, desgewenst, afhankelijk van de toepassing, nog vulstoffen worden toegevoegd, bijvoorbeeld glasvezels, talk, kaolin, wollastoniet, kalk, bij voorkeur tot maximaal 60 gew.%.

De uitvinding zal verder verduidelijkt worden aan de hand van volgende voorbeelden, zonder hiertoe beperkt te zijn.

Voorbeeld I

In een reactievat met roerder, stikstofinleidbuis en terugvloeikoeler werd 850 g azijnzuuranhydride gebracht.

Hieraan werd toegevoegd:

- 20 3,2 mol p-hydroxybenzoëzuur
- 1,6 mol tereftaalzuur
- 1,52 mol p,p'-bifenol
- 0,08 mol 2,6 diaminoanthrachinon
- 1g zinkacetaat.

25 De suspensie werd verwarmd tot 155°C en gedurende 1-3 uur constant gehouden (refluxen). Vervolgens werd de terugvloeikoeler omgebouwd tot destillatiekoeler.

De temperatuur werd met 46°C/uur verhoogd tot 315°C en vervolgens constant gehouden tot de gewenste conversie was bereikt (90-95%).

30 Na afkoelen tot kamertemperatuur werd het verkregen polymeer gemalen, nagecondenseerd (12 uur, 360°C) en gekarakteriseerd met behulp van Differential Scanning Calorimetrie (DSC).

Smelttemperatuur (T_m) = 410°C.

Karakterisering van spuitgietplaatjes 1,6 mm dik:

8901679

	evenwijdig	loodrecht
E-modulus (N/mm ²)	15000	5640
(ASTM D-790)		

- 5 De E-modulus werd zowel evenwijdig aan als loodrecht op de oriëntatie-
of verwerkingsinrichting van het polymeer bepaald.

Voorbeeld II

Idem als voorbeeld I echter met:

- 3,2 mol p-hydroxybenzoëzuur
1,6 mol tereftaalzuur
10 1,44 mol p,p'-bifenol
0,16 mol 2,6 diaminoanthrachinon
1 g zinkacetaat.

- Na afkoelen tot kamertemperatuur werd het verkregen polymeer
gemalen, nagecondenseerd (12 uur, 360°C) en gekarakteriseerd met
15 behulp van Differential Scanning Calorimetrie (DSC).
Smelttemperatuur (T_m) = 395°C.
Karakterisering van spuitgietplaatjes 1,6 mm dik:

	evenwijdig	loodrecht
E-modulus (N/mm ²)	18200	5700

20 Vergelijkend voorbeeld A

Idem als voorbeeld I echter met:

- 3,2 mol parahydroxybenzoëzuur
1,6 mol tereftaalzuur
1,6 mol bifenol
25 1 g zinkacetaat.

De DSC gaf een smelttemperatuur van 415°C.
Karakterisering spuitgietplaatjes 1,6 mm dik:

	evenwijdig	loodrecht
E-modulus (N/mm ²)	15900	3395

8901679

Hoewel het polymeer van vergelijkend voorbeeld A een hoge smelttemperatuur (en temperatuursbestendigheid) bezit is het polymeer ongeschikt om tot een vezel of film te worden verwerkt.

Voorbeeld III

- 5 Idem als voorbeeld I echter met
 2 mol p-hydroxybenzoëzuur
 0,9 mol p,p'-bifenol
 0,95 mol tereftaalzuur
 0,05 mol isoftaalzuur
 10 0,1 mol 2,6-diaminoanthrachinon.
- De DSC gaf een smelttemperatuur van 390°C.
 Karakterisering van de spuitgietplaatjes 3,2 mm dik:

	evenwijdig	loodrecht
E-modulus (N/mm ²)	10265	5535
15 Breukspanning (N/mm ²)	112,8	105,5

Er werd een zeer hoge E-modulus LR van de dikke spuitgietplaatjes gecombineerd met een uitstekende breukspanning gevonden.

De breukspanning // is nagenoeg gelijk met de breukspanning LR, hetgeen op verminderde anisotropie wijst.

- 20 De polymeren uit de voorbeelden I-III, zijn uitstekend geschikt voor de vervaardiging van vezels en film.

Vergelijkend voorbeeld B

- 0,2 mol 6-acetoxy-2-naftaleenzuur,
 0,2 mol 4-acetoxybenzoëzuur,
 25 0,05 mol 2,6-dihydroxyanthrachinon,
 0,05 mol tereftaalzuur, werden overeenkomstig voorbeeld III van US-A-4.429.100 gepolymeriseerd.
- De smelttemperatuur van het verkregen polymeer bedroeg maximaal 266°C.
 De temperatuurbestendigheid was onvoldoende.

C O N C L U S I E S

1. Polymeer, vanuit de smelt verwerkbaar met anisotroop gedrag, dat eenheden bevat afgeleid van een aromatisch dizuur, een aromatisch hydroxyzuur en anthrachinon, met het kenmerk, dat het polymeer 0,1-25 mol.% eenheden afgeleid van 1,5-, 2,6-en/of 2,7-diamino-anthrachinon bevat.
5
2. Polymeer volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het polymeer 0,1-25 mol.% 2,6-diaminoanthrachinon bevat.
3. Polymeer volgens een der conclusies 1-2, met het kenmerk, dat het polymeer bevat:
10
 - 20-70 mol.% eenheden afgeleid van parahydroxybenzoëzuur
 - 5-50 mol.% eenheden afgeleid van bifenol en/of hydrochinon
 - 5-50 mol.% eenheden afgeleid van tereftaal- en/of isoftaalzuur
 - 1-15 mol.% eenheden afgeleid van 2,6-diaminoanthrachinon.
4. Vormmassa verkregen uit het polymeer volgens een der conclusies 1-3.
15
5. Polymeer zoals geheel of gedeeltelijk beschreven in de voorbeelden en de beschrijving.

U I T T R E K S E L

De uitvinding heeft betrekking op een vanuit de smelt ver-
werkbaar aromatisch polymeer met anisotroop gedrag, dat eenheden bevat
afgeleid van aromatisch dizuur, aromatisch hydroxyzuur, aromatisch
diol en anthrachinon. Het polymeer wordt gekenmerkt doordat het 0,1-25
5 mol.% eenheden afgeleid van 1,5-, 2,6- en/of 2,7 diaminoanthrachinon
bevat.

Het polymeer volgens de uitvinding bezit een hoge tem-
peratuursbestendigheid gecombineerd met een hoge E-modulus en
breukspanning. Verrassend werd een verminderde anisotropie in de
10 mechanische eigenschappen gevonden, met behoud van de eigenschappen
evenwijdig aan de oriëntatierichting van het polymeer.

8901679