

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

55 612

Patent dodatkowy
do patentu 54242

Zgłoszono: 31.XII.1964 (P 106 839)

Pierwszeństwo: 17.I.1964 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 25.V.1968

Kl. 39 ^{65 17/04}

MKP C 08 g ^{17/04}

UKD

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Właściciel patentu: Chemische Werke Witten G.m.b.H., Witten, Zagłębie
Ruhry (Niemiecka Republika Federalna)

Sposób wytwarzania liniowych, termoplastycznych mieszanych poliesterów o temperaturze mięknięcia powyżej 100°C

1

Przedmiotem patentu głównego nr 54242 jest sposób wytwarzania liniowych termoplastycznych mieszanych poliesterów o temperaturach mięknięcia powyżej 100°C na drodze przeestryfikowania i polikondensacji mieszanin, zawierających 0—100% molowych tereftalanu dwuarylowego, 100—0% molowych izoftalanu dwuarylowego, 0—10% molowych węglanów lub szczawianów dwuarylowych oraz 100% molowych dwuwodorotlenowych fenoli, zwłaszcza bisfenolu A, ewentualnie w obecności znanych dodatków takich jak katalizatory i środki stabilizujące, przez ogrzanie do temperatury około 320°C z dodatkiem 15—120% wagowych (w odniesieniu do teoretycznie wyliczonej ilości poliesteru arylowego powstającej w czasie przeestryfikowania i polikondensacji z wyżej wymienionych surowców), liniowego termoplastycznego poliesteru składającego się z jednostek kwasu tereftalowego, izoftalowego lub ich mieszanin i reszt dwupierwszorzędowych alkoholi, przy czym, poliestry zawierające grupy dwualkoholowe dodaje się do mieszaniny reakcyjnej w temperaturze około 280°C z chwilą, gdy lepkość stopionej mieszaniny w wymienionych warunkach reakcji osiągnie wartość 2000—4000 poise i następnie prowadzi się reakcję polikondensacji w obecności tego dodatku tak długo, aż produkt reakcji wykaże dobre właściwości mechaniczne.

Jako estry dwuarylowe kwasów tere i/lub izoftalowego mogą być stosowane na przykład estry fe-

2

nylowe, krezylowe i naftylowe. Jako węglany dwu-arylowe lub szczawiany dwuarylowe stosuje się na przykład estry fenyłowe, krezylowe, ksylenylowe i naftylowe.

5 Jako dwuwodorotlenowe fenole stosuje się na przykład bisfenol A, rezorcynę i hydrochinon.

Jako reszty dwupierwszorzędowych dwualkoholi można stosować glikole, jak na przykład glikol etylenowy, glikole polimetylenowe, 2,2-dwumetylopropanodiol, glikole sześciohydroksylilenowe, glikole dwu, trój, cztero, pięcioetylenowe jak również produkty hydroksyetylowania bisfenolu A, hydrochinonu i rezorcyny.

15 W sposobie według patentu głównego nr 54242 przez dodatek poliesterów, które są już termoplastyczne, przedłuża się czas trwania reakcji, co wobec wysokiej lepkości masy w stanie stopionym nastręcza szczególnie poważne trudności w technice przeprowadzenia procesu.

20 Celem niniejszego wynalazku jest znaczne skrócenie tego okresu czasu, w którym występują szczególne trudności techniczne.

25 Osiąga się to, stosując jako poliestry zawierające grupy dwualkoholowe takie poliestry, których lepkość zredukowana wynosi 0,1 do 0,5 dl/g i następnie prowadząc polikondensację tak długo, aż powstanie produkt o lepkości zredukowanej wynoszącej powyżej 0,5 dl/g.

30 Podane w opisie wartości lepkości zredukowanej odnoszą się do roztworu zawierającego 1 g poliesteru

w 100 ml mieszaniny rozpuszczalników złożonej z 60 części wagowych fenolu i 40 części wagowych czterochloroetanu, w temperaturze 25°C.

Przykład I. W kolbie kulistej o pojemności 100 ml zaopatrzonej w mieszało i chłodnicę destylacyjną poddaje się estryfikacji 15,9 g (0,05 mola) tereftalanu dwufenylowego 14,3 g (0,045 mola) izoftalanu dwufenylowego i 1,176 g (0,0055 mola) węglanu dwufenylowego w obecności 30 mg tlenku antymonu i fosforynu trójfenyli z 22,8 g (1,0 mol) bisfenolu A w ciągu 2,5 godziny w temperaturze 180°C. W ciągu następnych 2,5 godzin podwyższa się temperaturę do 280°C i w tej temperaturze prowadzi polikondensację pod ciśnieniem 2—0,5 Tr. Do uzyskanego bardzo lepkiego stopu dodaje się 10,8 politereftalanu etylenowego o lepkości zredukowanej 0,131 dl/g w postaci granulowanej i poddaje się dalszej polikondensacji w ciągu 2 godzin pod ciśnieniem 0,2 Tr w temperaturze 280°C. Otrzymuje się słabo mętny, prawie bezbarwny produkt o lepkości zredukowanej 0,646 dl/g i o temperaturze mięknienia 145°C (oznaczonej za pomocą penetrometru o przekroju igły 1 mm² i całkowitym obciążeniu 350 G; penetracja 0,1 mm), który bez pękania daje się przebijać gwoździem oraz nie wykazując stopienia lub spiekania daje się maszynowo piłować i wiercić.

Jeżeli politereftalan etylenowy dodaje się w tej samej ilości od razu do wsadu i prowadzi proces poza tym tak jak wyżej opisano, to uzyskuje się produkt o lepkości zredukowanej 0,331 dl/g, oznaczający się tak dużą kruchością, że może być łatwo rozdrobniony przez uderzenie młotkiem.

Jeżeli zwiększy się ilości węglanu dwufenylowego do 2,14 g (0,01 mola) lub 3,2 g (0,015 mola) i politereftalan etylenowy dodaje się od razu do wsadu, to otrzymuje się również kruche produkty o lepkości zredukowanej 0,495 dl/g lub odpowiednio 0,419 dl/g, które również przy długotrwałej reakcji polikondensacji nie wykazują dostatecznej odporności udarowej.

Przykład II. Podane w przykładzie I ilości tereftalanu dwufenylowego, izoftalanu dwufenylowego, bisfenolu A, tlenku antymonu i fosforynu trójfenyli poddaje się polikondensacji z 1,2 g (0,0056 mola) węglanu dwufenylowego, tak długo aż mieszanie wsadu jest możliwe. Następnie dodaje się 14,4 g politereftalanu etylenowego o lepkości zredukowanej 0,3 dl/g i reakcję polikondensacji prowadzi się dalej w ciągu 4,5 godzin w tempera-

turze 280°C pod ciśnieniem 0,2 Tr. Produkt końcowy posiadał lepkość zredukowaną 0,574 dl/g i nie pękał przy uderzeniu młotkiem. Temperatura mięknienia wynosiła 130°C.

Przykład III. Stosuje się surowce i sposób postępowania analogiczny jak w przykładzie II z tą różnicą, że zamiast politereftalanu etylenowego wprowadza się 14,4 g mieszanego poliestru złożonego z reszt kwasu tereftalowego i izoftalowego w stosunku 1:1 i reszt 2,2-dwumetylopropylenowych o lepkości zredukowanej 0,248 dl/g. Po upływie 4 godzin prowadzenia polikondensacji w temperaturze 280°C pod ciśnieniem 0,1 Tr otrzymuje się bardzo lepki, słabo żółtawy produkt o lepkości zredukowanej 0,979 dl/g i temperaturze mięknienia 128°C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania liniowych termoplastycznych mieszanych poliestrów o temperaturach mięknienia powyżej 100°C na drodze przeestryfikowania i polikondensacji mieszanin zawierających 0—100% molowych tereftalanu dwuarylowego, 100—0% molowych izoftalanu dwuarylowego, 0—10% molowych węglanów lub szczawianów dwuarylowych oraz 100% molowych dwuwodorotlenowych fenoli, zwłaszcza bisfenolu A, ewentualnie w obecności znanych dodatków takich jak katalizatory i środki stabilizujące, przez ogrzanie do temperatury około 320°C z dodatkiem 15—120% wagowych w odniesieniu do teoretycznie wyliczonej ilości poliestru arylowego powstającej w czasie przeestryfikowania i polikondensacji z wyżej wymienionych surowców, liniowego termoplastycznego poliestru składającego się z jednostek kwasu tereftalowego, izoftalowego lub ich mieszanin i reszt dwupierwszorzędowych alkoholi, przy czym poliestry zawierające rodniki dwualkoholowe dodaje się do mieszaniny reakcyjnej w temperaturze około 280°C z chwilą, gdy lepkość stopniowej mieszaniny w wymienionych warunkach reakcji osiągnie wartość 2000—4000 poise i następnie prowadzi reakcję polikondensacji w obecności tego dodatku tak długo, aż produkt reakcji wykaże dobre właściwości mechaniczne według patentu nr 54242, **znamienny tym**, że jako poliestry zawierające grupy dwualkoholowe stosuje się takie poliestry, których lepkość zredukowana wynosi 0,1 do 0,5 dl/g, i następnie prowadzi się polikondensację tak długo, aż pozostanie produkt o lepkości zredukowanej powyżej 0,5 dl/g.