



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

Int. Cl.² C08G 63/66

Zgłoszono: 02.05.79 (P. 215319)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 24.03.80

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1982

Twórcy wynalazku: Ryszard Ukielski, Henryk Wójcikiewicz

Uprawniany z patentu tymczasowego: Politechnika Szczecińska, Szczecin (Polska)

Sposób wytwarzania blokowych termoplastycznych elastomerów kopoli (estro-eterowych)

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania termoplastycznych elastomerów kopoli(estro-eterowych) o podwyższonej elastyczności rewersyjnej przeznaczonych szczególnie do produkcji różnego rodzaju kształtek oraz włókien elastycznych.

Znane sposoby wytwarzania termoplastycznych elastomerów kopoli(estro-eterowych) polegają na tym, że ich syntezę prowadzi się na drodze bezpośredniej estryfikacji kwasów dwukarboksylowych lub poprzez przeestryfikowanie dwuestrów alkilowych kwasów dwukarboksylowych o masie cząsteczkowej nie większej od 350, z oligoalkilenooksy-diolami o masie cząsteczkowej od 600 do 6000, diolami małowcząsteczkowymi o liczbie atomów węgla od 2 do 15 i triolami lub/i tetrolami małowcząsteczkowymi o liczbie atomów węgla odpowiednio od 3 do 20 i od 4 do 22 i następnie polikondensację w obecności katalizatorów wymiany estrowej i polikondensacji.

W znanych sposobach otrzymywania tego typu kopolimerów stosowane są następujące związki opisy patentowe USA nr 3023492, 3651014, 3763109, 3784520, 3849515: aromatyczne kwasy dwukarboksylowe lub ich dwuestry jak na przykład kwasy: tereftalowy, izoftalowy, ftalowy, 1,5-naftalenodwukarboksylowy, antracenodwukarboksylowy itp., alifatyczne i cykloalifatyczne kwasy dwukarboksylowe jak na przykład kwasy: adypinowy, bursztynowy, korkowy, sebacynowy, 1,4-cykloheksanodwukarboksylowy, hydroksykwas jak na przykład kwas p-hydroksyetylosybenzoesowy, alifatyczne i cykloalifatyczne diole takie jak: glikol etylenowy, propanodiol-1,3, butanodiol-1,4, heksanodiol-1,6, cykloheksanodiol-1,4, alifatyczne triole i tetrole np: 1,1,1-trójmetylopropan, heksanotriol-1,2,6, gliceryna, pentaerytryt, oligoalkilenooksydiole o masie cząsteczkowej od 600 do 6000 takie jak: oligo(1,4-oksybutyleno)diol, oligo(1,2-oksyetyleno)diol i oligo(1,2-oksypropyleno)diol i inne otrzymywane w procesie polimeryzacji z tlenków etylenu, propylenu i czterowodorofuranu.

Najczęściej stosowany układ substratów to: oligo(1,4-oksybutyleno)diol o masie cząsteczkowej 1000, tereftalan dwumetylowy i butanodiol-1,4.

Jako katalizatory reakcji przeestryfikowania i polikondensacji stosuje się najczęściej związki tytanu jak na przykład cztero(butylenooksy)tytan, octany metali jak na przykład octan cynkowy, octan kobaltowy, octan manganowy i tlenki metali ciężkich jak na przykład trójtlenek antymonu.

Termoplastyczne elastomery otrzymywane z podanych wyżej reagentów zbudowane są z dwóch rodzajów bloków. Bloki eterowe, oligo(1,4-oksybutylenowe) tzw. bloki giętkie tworzą matrycę kopoli-

meru — faza amorficzna — w której rozmieszczone są domeny krystaliczne utworzone z bloków estrowych — oligotereftalanobutylenowych tzw. bloków sztywnych stanowiących 20–60% masowych tworzywa. Tego typu specyficzna budowa morfologiczna kopoli(estro-eterów) stanowi o ich własnościach elastycznych i przetwórczych.

Wadą kopoli(estro-eterów) otrzymywanych w oparciu o wyżej wymienione substraty jest stosunkowo mała elastyczność rewersyjna, nie najlepsza odporność hydrolityczna i tylko dostateczna odporność świetlna.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania termoplastycznych elastomerów o podwyższonej elastyczności rewersyjnej, zwiększonej odporności na działania światła i lepszej odporności hydrolitycznej nadających się na różnego rodzaju kształtki oraz włókna.

Istotę sposobu według wynalazku stanowi wytwarzanie rozgałęzionych blokowych termoplastycznych elastomerów kopoli (estro-eterowych) o podwyższonej elastyczności w procesie stopowej polikondensacji blokowej. Pierwsza operacja polega na przeprowadzeniu syntezy estryfikacji aromatycznych kwasów dwukarboksylowych albo na przeprowadzeniu syntezy wymiany estrowej dwustrów alkilowych aromatycznych kwasów dwukarboksylowych z diolami małowcząsteczkowymi lub ich mieszaninami z oligoalkilenooksyolami. W syntezie stosuje się aromatyczne kwasy dwukarboksylowe o masie cząsteczkowej nie większej od 350, diole małowcząsteczkowe o liczbie atomów węgla od 2 do 15, triole lub tetrole o liczbie atomów węgla od 4 do 22. Jako oligoalkilenooksyole stosuje się oligoalkilenooksydiol, oligoalkilenooksytetrole, oligoalkilenooksyntetrole i oligoalkilenooksyheksale. Do syntezy wprowadza się oligoalkilenooksydiol o masie cząsteczkowej od 600 do 6000 lub mieszaniny oligoalkilenooksydioli. Stosowane oligoalkilenooksydiol, -tetrole -pentole i -heksale o masie cząsteczkowej od 400 do 10000 wprowadza się do syntezy w ilości od 0,5 do 50% masowych w stosunku do oligoalkilenooksydiolu lub mieszaniny oligoalkilenooksydioli. Do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się również katalizator i termostabilizator i prowadzi polikondensację kopolimeru zawierającego od 40 do 80% masowych bloków oligoeterowych do uzyskania przez kopolimer granicznej liczby lepkościowej powyżej 1,3. Korzystnie jest zastosować jako oligoalkilenooksytriol oligo(1,2-oksypropyleno)triol o masie cząsteczkowej 3000 w ilości od 8 do 18% masowych w stosunku do oligoalkilenooksydiolu lub mieszaniny oligoalkilenooksydioli.

Jako katalizator stosuje się octan cynkowy lub octan kobaltowy, octan manganowy, dwutlenek germanu, trójtlenek antymonu, cztero(butylooksy)tytan, wodorosześć(butylenoksy)orto-tytanian magnezowy.

Jako termostabilizator, korzystnie jest zastosować 1-metylo-1,3,3-trój(2'-metylo-4'-hydroksy-5'-butylofenylo)propan. Sposób wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania.

Przykład I. 141 części masowych oligo(1,4-oksypropyleno)diolu o liczbie hydroksylowej 110 i 18 części oligo(1,2-oksypropyleno)triolu o liczbie hydroksylowej 56 suszy się w reaktorze o pojemności 1 l w 120°C pod ciśnieniem powyżej $20 \cdot 1,333224 \cdot 10^2$ Pa w czasie 1/2 godziny. Następnie dodaje się 100 części masowych tereftalanu dwumetylowego, 55 części butanodiolu-1,4 oraz 0,35 części masowych stabilizatora termicznego 1-metylo-1,3,3-trój(2'-metylo-4'-hydroksy-5'-t-butylofenylo)propanu i podnosi temperaturę do 200°C. W tej temperaturze dodaje się 0,1 część masową katalizatora wodorosześć(butylooksy)orto-tytanianu magnezowego i w atmosferze azotu prowadzi wymianę estrową aż do uzyskania 95% postępu tej reakcji. Następnie podnosi się temperaturę do 250°C, powoli zmniejsza ciśnienie powyżej 2,5 godziny aż do uzyskania przez kopolimer granicznej liczby lepkościowej powyżej 1,3. Uzyskany kopolimer posiada następujące własności: temperatura mięknięcia według Kramera-Sarnowa $200 \pm 2\%$, wytrzymałość przy zerwaniu 18500 ± 1500 kN $\cdot$ m⁻², wydłużenie do zerwania $1000 \pm 50\%$, ścieralność $11 \pm \text{mm}^3$, pęcznienie w benzenie $185 \pm 5\%$, powrót elastyczny przy 100% odkształceniu $80 \pm 2\%$.

Przykład II. 180 części masowych oligo(1,4-oksypropyleno)diolu o liczbie hydroksylowej 56 i 10 części oligo(1,2-oksypropyleno)triolu o liczbie hydroksylowej 52 suszy się przez 1/2 godziny w temperaturze 120°C pod ciśnieniem powyżej $20 \cdot 1,333224 \cdot 10^2$ Pa. Następnie dodaje się 100 części masowych tereftalanu dwumetylowego, 50 części glikolu etylenowego, 1 część gliceryny oraz 0,35 części stabilizatora termicznego 1-metylo-1,3,3-trój(2'-metylo-4'-hydroksy-5'-t-butylofenylo)propanu i podnosi temperaturę do 210°C. W tej temperaturze dodaje się 0,1 części masowej katalizatora wodorosześć(butylooksy)orto-tytanianu magnezowego i w atmosferze azotu prowadzi wymianę estrową aż do uzyskania 95% postępu tej reakcji. Po zakończeniu reakcji wymiany estrowej stopniowo podnosi się temperaturę do 255°C jednocześnie obniżając ciśnienie do poniżej $0,5 \cdot 1,333224 \cdot 10^2$ Pa i prowadzi polikondensację aż do uzyskania przez kopolimer granicznej liczby lepkościowej (m-krezol, 30°C) powyżej 1,5. Otrzymany w ten sposób kopolimer posiada następujące własności: temperatura mięknięcia według Kramera-Sarnowa $215 \pm 5^\circ\text{C}$, elastyczność przy uderzeniu $59 \pm 2\%$, twardość 87 ± 2 Sh A, ścieralność 10 ± 1

mjm^3 , wytrzymałość przy zerwaniu $25000 \pm 2000 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-2}$, wydłużenie do zerwania $900 \pm 50\%$, pęcznienie w benzenie $180 \pm 5\%$, powrót elastyczny przy 100% odkształceniu $91 \pm 2\%$.

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 termoplastycznych elastomerów kopoli(estro-eterowych) na drodze syntezy poprzez estryfikację aromatycznych kwasów dwukarboksylowych albo wymianę estrową dwuestrów alkilowych aromatycznych kwasów dwukarboksylowych o masie cząsteczkowej nie większej od 350 z diolami małowcząsteczkowymi o liczbie atomów węgla od 2 do 15 lub mieszaninami dioli małowcząsteczkowych z triolami albo tetrolami małowcząsteczkowymi o liczbie atomów węgla od 4 do 22 oraz oligoalkilenooksydiami o masie cząsteczkowej od 600 do 6000 i dalej poprzez polikondensację stopową w bloku, **znamienny tym**, że do syntezy kopoli(estro-eterów) stosuje się oligoalkilenooksyole najlepiej oligoalkilenooksytriole, oligoalkilenooksytetrole, oligoalkilenooksypentole lub oligoalkilenooksyheksale o masie cząsteczkowej od 400 do 10000 w ilości od 0,5 do 50% masowych w stosunku do oligoalkilenooksydiołu albo mieszaniny oligoalkilenooksydiołu, katalizator oraz termostabilizator i prowadzi polikondensację kopolimeru zawierającego od 40 do 80% masowych bloków oligoeterowych do uzyskania przez kopolimer granicznej liczby lepkościowej powyżej 1,3.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako oligoeterotriol stosuje się oligo(1,2-oksypropyleno)triol o liczbie hydroksylowej 52 korzystnie w ilości do 18% masowych w stosunku do oligoalkilenooksydiołu lub mieszaniny oligoalkilenooksydiołu.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się octan cynkowy, octan kobaltowy, octan manganowy, dwutlenku germanu, trójtlenek antymonu, cztero(butylooksy)tytan, wodorosześć(butylooksy)orto-tytanian magnezowy.