(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 17 661 T2** 2005.06.02

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 117 721 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 17 661.1**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/16567**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 935 830.2**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/14140**
(86) PCT-Anmeldetag: **21.07.1999**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **16.03.2000**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **25.07.2001**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **26.05.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.06.2005**

(51) Int Cl.[7]: **C08G 63/199**

(30) Unionspriorität:
146583 **03.09.1998** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, ES, FR, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:
General Electric Co., Schenectady, N.Y., US

(74) Vertreter:
Luderschmidt, Schüler & Partner, 65189 Wiesbaden

(72) Erfinder:
PATEL, Ramesh, Bimal, Evansville, US; SMITH, Francis, Gary, Evansville, US; BANACH, Edward, Timothy, Scotia, US

(54) Bezeichnung: **KRISTALLINE POLYESTERHARZE UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

BEREICH DER ERFINDUNG

[0001] Die Erfindung betrifft Polyester und insbesondere Polyester, welche sich von cycloaliphatischen Diolen und cycloaliphatischen Estern ableiten, und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Poly-(1,4-Cyclohexylendimethylen-1,4-Cyclohexandicarboxylat), PCCD, ist ein bekannter Polyester, auf welchen in dem US-Patent 2,891,930 von Caldwell et al. und in dem US-Patent 2,901,466 von Kibler et al. Bezug genommen wird. Kibler et al. erörtern Poly-(1,4-Cyclohexylendimethylen-1,4-Cyclohexandicarboxylat) als ein von 68 Beispielen von linearen Polyestern und Polyesteramiden. Gemäß dem Beispiel 42 wird eine überschüssige Menge von der Glycol- oder der 1,4-Cyclohexandimethanol-Komponente zur Herstellung von Poly-(1,4-Cyclohexylendimethylen-1,4-Cyclohexandicarboxylat) verwendet.

[0003] Die US-Patente 4,897,453 von Flora et al. und 4,349,469 von Davis et al. beschreiben Copolyesterether, welche sich von 1,4-Cyclohexandicarbonsäure und einem Polytetramethylenether-Glycol ableiten. Beide Patente beschreiben den Einschluss eines Verzweigungsmittels, welches mindestens drei Carboxyl- oder Hydroxyl-Gruppen hat, und einer Poly-(Oxytetramethylen)-Glycol-Komponente. Die Polyester-Ether werden als für Filme und zum Verpacken, wo gute optische Klarheit notwendig ist, geeignet beschrieben.

[0004] Das US-Patent 5,486,562 beschreibt UV-stabile, witterungsstabile Formmassen auf der Basis cycloaliphatischer Disäuren, welche sich von Polyestermaterialien ableiten, die Schlagzäh-modifizierende, elastomere Polymere und Füllmaterialien, wie beispielsweise Glasfasern, enthalten, wobei die Formmassen verbesserte Schmelzflusseigenschaften unter Beibehaltung guter Schlagzäh-Eigenschaften haben. Der Modul dieser Formmassen ist niedrig und während die Steifigkeit durch zugegebene Füllstoffe, wie beispielsweise Glasfasern, verbessert werden kann, wird die Schlagzähigkeit verringert.

[0005] Das US-Patent 5,399,661 von Borman et al. betrifft Copolyesterzusammensetzungen, welche das Reaktionsprodukt von zumindest einem geradkettigen, verzweigten oder cycloaliphatischen C2–C10 Alkandiol oder eines chemischen Äquivalentes und einer Mischung zumindest zweier cycloaliphatischer Disäuren umfasst. Die Disäure-Mischung umfasst hauptsächlich ein trans-Isomer und zumindest eine aromatische Disäure. Wie in Spalte 5, Zeile 41–45 erläutert wird, „wird die Reaktion im Allgemeinen mit einem Überschuss der Diolkomponente und in Gegenwart eines geeigneten Katalysators durchgeführt***". Das US-Patent 5,486,562 von Borman et al. beschreibt weiterhin einen Schlagzähmodifizierer für Zusammensetzungen des Typs, welcher in dem '661-Patent dargestellt wird.

[0006] Üblicherweise können Formmassen auf der Basis von Blends eines thermoplastischen Harzes, welches 1,4-Cyclohexandicarbonsäure-Reste in der Polymerkette enthält, eine gute Schlagzähigkeit, eine gute Verarbeitbarkeit und Transparenz haben. Es ist wünschenswert, diese Eigenschaften beizubehalten, während man die Lösungsmittelresistenz und die UV Stabilität verbessert.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0007] Die vorliegende Erfindung betrifft ein formbares, lineares Poly-(1,4-Cyclohexylendimethylen-1,4-Cyclohexandicarboxylat), PCCD, Harz mit kristallinen Eigenschaften und mit einer Schmelztemperatur und einer Viskosität, die es für Polymerblends geeignet machen, und ein verbessertes Verfahren zum Erhalten des PCCD mit verbesserten Eigenschaften. Gemäß einem derartigen Verfahren ist die Stöchiometrie der Reaktanten bei einer vorbestimmten Menge.

[0008] Üblicherweise ist die Kristallinität des PCCD nicht so hoch wie die von solchen kommerziell erhältlichen Polyestern, wie beispielsweise Poly-(1,4-Butylenterephthalat) oder "PBT", welches ein Bestandteil von vielen Harz-Blends, wie beispielsweise von Blends mit Polycarbonat und anderen thermoplastischen Polymeren, ist. Zusätzlich zu den gewährten, wünschenswerten Formartikeleigenschaften verleiht die verbesserte Kristallinität weitere vorteilhafte Eigenschaften, wie beispielsweise die Resistenz des Formkörpers gegen Lösungsmittel. Daher ist es wünschenswert, die Kristallinität von Poly-(1,4-Cyclohexylendimethylen-1,4-Cyclohexandicarboxylat) zu verbessern und ein Poly-(1,4-Cyclohexylendimethylen-1,4-Cyclohexandicarboxylat) mit einheitlichen Schmelzeigenschaften herzustellen, welches seinen Einbau in thermoplastische Blends, die für witterungsbeständige Formkörperanwendungen nützlich sind, erlaubt. Die verbesserte Kristallinität führt für ei-

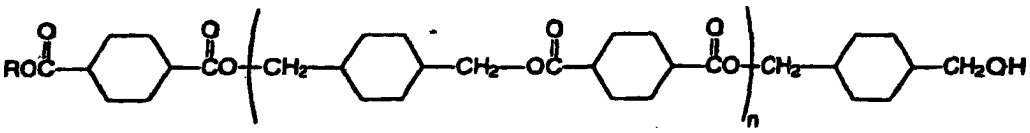
nen gegebenen Polymerisationsgrad zu einer wünschenswerten, höheren Schmelztemperatur.

[0009] Aus Gründen der Klarheit wird in der folgenden Tabelle 1 die Bedeutung der Abkürzung, welche in der Beschreibung verwendet werden, dargestellt.

Tabelle 1: Abkürzungen

Abkürzung	Name
PCCD	1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Polymer mit 1,4-Cyclohexandimethanol (9CI Chemical Abstract Index Name); auch Poly-(1,4-Cyclohexylendimethylen-1,4-Cyclohexandicarboxylat)
CHDM	1,4-Cyclohexandimethanol (trans/cis Mischung)
t-DMCD	Dimethyl-trans-1,4-Cyclohexandicarboxylat
TPT	Tetrakis-(2-Isopropyl)-ortho-Titanat; auch Titan (IV)-Isopropoxid
MV	Schmelzviskosität
T_m	Schmelztemperatur

[0010] Gemäß der vorliegenden Erfindung besteht ein lineares, cycloaliphatisches Polyester-Harz im Wesentlichen aus einem Polyester der Formel:



wobei R ein Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist und wobei n größer als 70 ist. Der Polyester leitet sich von der Umesterungsreaktion von der Ausgangsverbindung DMCD und der Ausgangsverbindung CHDM ab. Das trans-cis-Verhältnis der Wiederholungseinheiten, die sich von DMCD ableiten, ist größer als 6 bis 1 und das trans-cis-Verhältnis der Wiederholungseinheiten, die sich von CHDM ableiten, ist größer als 1 : 1. Das Polyesterharz hat eine Viskosität größer als 4200 × 10^2 Pa·s (Poise) und eine Schmelztemperatur im Bereich von 216–230°C.

[0011] Der lineare PCCD-Polyester wird durch die Kondensationsreaktion von CHDM und DMCD in der Gegenwart eines Katalysators hergestellt, wobei die Ausgangsverbindung DMCD ein trans-cis-Verhältnis größer als das Gleichgewichts-trans-cis-Verhältnis hat. Der resultierende, hergestellte PCCD-Polyester hat ein trans-cis-Verhältnis der Polymerwiederholungseinheiten, welche sich von der entsprechenden Ausgangsverbindung DMCD ableiten, welcher ein trans-cis-Verhältnis hat, das im Wesentlichen dem trans-cis-Verhältnis der entsprechenden Ausgangsverbindung zur Erhöhung der Kristallinität des resultierenden PCCD gleicht.

[0012] Die Ausgangsverbindung DMCD hat ein trans-cis-Verhältnis größer als 6 : 1, vorzugsweise größer als 9 : 1 und besonders bevorzugt größer als 19 : 1. Bei dem resultierenden PCCD ist es bevorzugt, dass weniger als 10% der trans-DMCD-Ausgangsverbindung, und besonders bevorzugt weniger als 5% der trans-DMCD-Ausgangsverbindung während der Reaktion von CHDM und DMCD zur Herstellung von PCCD in das

cis-Isomer umgewandelt werden. Das trans-cis-Verhältnis von CHDM ist größer als 1 : 1 und vorzugsweise größer als ungefähr 2 : 1.

[0013] Das resultierende, lineare PCCD-Polymer zeichnet sich durch die Abwesenheit von Verzweigungen aus. Während dem Reaktionsverfahren kann eine Verzweigung durch Zugabe eines Polyglycols und solcher Verzweigungsmittel, wie beispielsweise Trimellithsäure oder -anhydrid, Trimesinsäure, Trimethylolethan, Trimethylolpropan oder einer trimeren Säure, eingebracht werden. Die Verwendung derartiger Verzweigungsmittel ist gemäß der vorliegenden Erfindung jedoch nicht wünschenswert.

[0014] Die bevorzugte, verbesserte Schmelzviskosität des hergestellten Endproduktes PCCD ist größer als 4500 Poise mit Schmelztemperaturen, T_m, größer als ungefähr 220°C. Die Säurezahl, welche durch die Anzahl der Säureendgruppen an der Polymerkette ermittelt wird, ist vorzugsweise weniger als 10, bevorzugt weniger als 6 meq/kg, bestimmt durch das Titrationsverfahren. Die Schmelztemperatur ist in dem Bereich von 216–230°C. Vorzugsweise ist die Menge des vorliegenden Katalysators weniger als 200 ppm. Üblicherweise kann der Katalysator in einem Bereich von 20 bis 300 ppm vorliegen. Es wird auch in Erwägung gezogen, dass bestimmte Stabilisatoren während dem Verfahren zugegeben werden können, so dass das resultierende PCCD-Harz derartige Stabilisatoren, vorzugsweise in einer Menge von weniger als 1 Gew.-%, enthalten kann.

[0015] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird der zuvor beschriebene PCCD-Polyester gemäß einem Verfahren hergestellt, bei welchen man die Ausgangsverbindungen CHDM und DMCD in Gegenwart eines Katalysators unter Inertatmosphäre umsetzt, um ein Intermediat PCCD-Oligomer mit Esterendgruppen, wie beispielsweise eine Carboxycyclohexancarboxylat-Endgruppe (oder Ester davon), und Säure- oder Hydroxyendgruppen, wie beispielsweise Alkyoxycyclohexanalkyanol-Endgruppen, bildet. In dem PCCD-Oligomer ist das Verhältnis der Hydroxyendgruppen zu den Esterendgruppen vorzugsweise ungefähr ein 1 : 1, so dass das Molekulargewicht durch weitere Polymerisation des Oligomers erhöht werden kann. Das PCCD-Oligomer wird als nächstes weiter umgesetzt, um das Molekulargewicht des PCCD zu erhöhen.

[0016] Die Ausgangsverbindung CHDM hat ein trans-CHDM größer als die Gleichgewichtsmenge und die Reaktion wird unter Inertatmosphäre unter Bedingungen durchgeführt, um die trans zu cis-Isomerisierung der Ausgangsverbindung DMCD zu minimieren. Diese Bedingungen erfordern, dass die Ausgangsverbindung PCCD und die Ausgangsverbindung CHDM in einer molaren stöchiometrischen Menge bis zu einem leichten molaren Überschuss von DMCD vorliegen, so dass die Anzahl der Esterendgruppen, wie beispielsweise die Methylcarboxycyclohexancarboxylat-Endgruppen, und die Anzahl der Hydroxyendgruppen, wie beispielsweise die Alkyoxycyclohexanalkyanol-Endgruppen, in im Wesentlichen gleichen Anteilen für das PCCD-Oligomer vorliegen. Das resultierende PCCD-Oligomer wird dann umgesetzt, um Molekulargewicht aufzubauen.

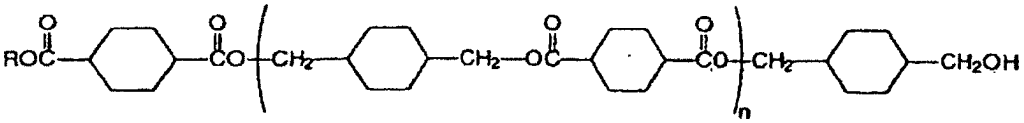
[0017] Auch ist es gemäß den bevorzugten Bedingungen zur Herstellung des PCCD-Oligomers wünschenswert, die Zeitspanne zur Bildung des PCCD-Oligomers zu minimieren, um eine trans zu cis-Isomerisierung zu verhindern. Die Verwendung eines stöchiometrischen Überschusses von Diol oder CHDM als Ausgangsreaktant verlangsamt die Reaktionsgeschwindigkeit und führt zu der ungewünschten Isomerisierung von DMCD. Ein schwacher stöchiometrischer Überschuss des Esters oder des DMCD wird bevorzugt, um ein Materialungleichgewicht auszugleichen, welches während dem Verfahren gebildet wird, um dadurch die Polymerisationsgeschwindigkeit zu erhöhen. Bevorzugte Anfangstemperaturen der Reaktion sind von 120 bis 140°C. Die bevorzugte Reaktionstemperatur zur Bildung des Oligomers ist von 200 bis 250, vorzugsweise von 220 bis 230°C. Die bevorzugte Reihenfolge der Zugabe der Reaktanten umfasst das Befühlen des Reaktionsgefäßes oder -behälters mit CHDM, die Zugabe von DMCD in einem schwach stöchiometrischen Überschuss und als nächstes die Zugabe des Katalysators zu dem Reaktionsgefäß, welches die Ausgangsreaktanten bei der anfänglichen Reaktionstemperatur enthält. Dieser Schritt wird vorzugsweise unter einer inerten Atmosphäre, wie beispielsweise Stickstoff, durchgeführt, um ein Destillat zu bilden, welches üblicherweise durch Kondensation gesammelt wird. Das Destillat-Nebenprodukt ist, bezogen auf das Ausgangsmaterial, üblicherweise ein aliphatischer Alkohol, wie beispielsweise ein Alkylalkohol mit 1–12 Kohlenstoffatomen.

[0018] Der Schritt der weiteren Umsetzung des PCCD-Oligomers zur Erhöhung des Molekulargewichtes des PCCD wird durchgeführt, um ein PCCD-Produkt zu erhalten, das für die Verwendung in Polymerblends geeignet ist. Das Molekulargewicht wird vorzugsweise bei einem Druck unterhalb von Atmosphärendruck erhöht, um das Destillat-Nebenprodukt zu entfernen. Bei der Schmelzkondensationsstufe wird die Temperatur der Reaktionsmischung, welche die Oligomere enthält, auf 230–270°C erhöht. Für die Festphasenpolymerisation wird die Polykondensationsreaktion zwischen der Tg und Tm des Polymers unter geeigneten Bedingungen durchgeführt.

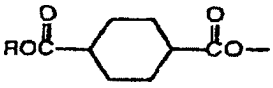
DETAILLIERTE BESCHREIBUNG

[0019] PCCD ist ein aliphatisches Polyester-Harz, welches wünschenswerte Eigenschaften für witterungsbeständige Anwendungen besitzt. Der Polyester wird durch Umsetzung von Dimethyl-1,4-Cyclohexandicarboxylat (DMCD) mit 1,4-Cyclohexandimethanol (CHDM) in der Gegenwart eines Katalysators (z. B. TPT) hergestellt. Gemäß der vorliegenden Erfindung ist die Kontrolle der Stöchiometrie während des Verfahren entscheidend für den Aufbau des Molekulargewichts, während die Isomerisierung von DMCD vom trans zum cis-Isomer minimiert wird. Es ist bevorzugt, dass das Molekulargewicht maximiert wird, während eine Abnahme der Schmelztemperatur des PCCD durch den DMCD-Anteil des Polymers verhindert wird, welcher vom trans zum cis-Isomer isomerisiert. Vorzugsweise erzeugt das Verfahren ein PCCD-Harz mit einer Viskosität von mehr als 4500×10^2 Pa·s (Poise) (bei 250°C) Harz mit $T_m > 216$°C.

[0020] Die Schmelzpolymerisation von 1,4-Cyclohexandimethanol (CHDM) und Dimethyl-trans-1,4-Cyclohexandicarboxylat (t-DMCD) in der Gegenwart eines Katalysators, wie beispielsweise Titan (IV)-Isopropoxid (TPT) führt zu einem Polyester-Harz PCCD:



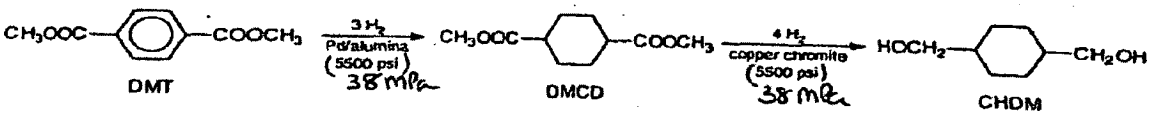
[0021] PCCD ist ein aliphatisches Polyester-Harz, welches aus CHDM (Diol) und t-DMCD (Diester) hergestellt wird. Bei der vorliegenden Erfindung ist n größer als ungefähr 70 und vorzugsweise ungefähr 70 bis ungefähr 100. R ist eine Alkylgruppe mit 1–6 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise ist R Methyl oder Ethyl und besonders bevorzugt Methyl. Die Endgruppen bestehen im Wesentlichen aus 4-Carboxycyclohexancarboxylat-Gruppen der Formel:



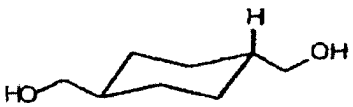
und 4-Methanolcyclohexanmethylen-Gruppen mit der Formel

[0022] Vorzugsweise liegen die Endgruppen in im Wesentlichen gleichen Anteilen vor. Das PCCD der vorliegenden Erfindung ist durch einen relativ niedrigen Säureanteil gekennzeichnet.

[0023] Beide Monomere sind Hydrierungs-Produkte von DMT, wie in dem folgenden Beispiel dargelegt wird, wobei die Hydrierung des aromatischen Rings zu zwei geometrischen Isomeren, dem trans- und dem cis-Isomer für jedes Monomer, führt.



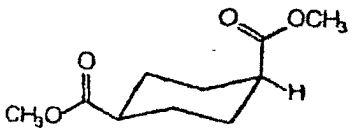
[0024] Die Monomere haben die folgenden Formeln:



trans-CHDM

cis-CHDM

trans-DMCD



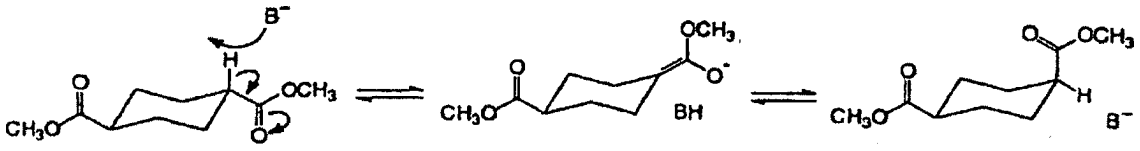
cis-DMCD

[0025] Das europäische Patent 0 353 990 B1 (1994) von Y Tateno beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von trans-angereicherten CHDM durch selektive Destillation des trans-CHDM aus cis/trans-CHDM-Mischungen, welche in der Gegenwart von Base erwärmt werden.

[0026] CHDM wird mit einem trans-Anteil von ca. 70–72% bereitgestellt, welches schwach unterhalb des thermodynamischen Gleichgewichts des trans : cis-Verhältnisses (ca. 76% trans-Isomer) ist. DMCD ist mit einem trans-Anteil von > 95% erhältlich. Das thermodynamische Gleichgewicht für DMCD ist bei ungefähr 66% trans-Anteil. Es ist wünschenswert, trans-angereicherte CHDM und DMCD als Ausgangskomponenten oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichts zu haben.

[0027] Bei der Hydrierung von DMT werden die zwei geometrischen Isomere von CHDM und DMCD erhalten. Wenn die Ausgangsverbindung DMCD mehr als 90% trans-Anteil umfasst, umfasst das End-PCCD Wiederholungseinheiten, die sich von DMCD ableiten, mit mehr als 85% trans-Anteil und vorzugsweise mehr als 90% trans-Anteil. Vorzugsweise isomerisieren weniger als 10%, besonders bevorzugt weniger als 5% des DMCD.

[0028] Die Isomerisierung von DMCD wird Lewis-Säure (z. B. TPT) katalysiert und kann während der Polymerisation auftreten:



trans-DMCD *cis*-DMCD

[0029] Die trans : cis-Verhältnisse sind wichtig, weil die T_m des Polymers mit dem trans : cis-Verhältnis verbunden ist. Gemäß der vorliegenden Erfindung ist die Geschwindigkeit der Isomerisierung versus der der Polymerisation ein wichtiger Parameter, der wünschenswerterweise während dem Verfahren zur Bildung des PCCD geregelt wird.

[0030] Gemäß der vorliegenden Erfindung ist es wünschenswert, das man, wenn man PCCD-Polyester durch ein Schmelzpolymerisationsverfahren herstellt, die Verfahrensparameter anpasst, um eine vorbestimmte und optimierte Schmelzviskosität und Schmelztemperatur T_m zu erhalten. Die Reaktionsgeschwindigkeit und die Massenbalance der PCCD-Polymerisationsreaktion wird wünschenswerterweise derart gesteuert, dass die Schwankungen der maximalen Schmelzviskosität reduziert und die Schwankungen der T_m des Polymers verringert werden.

[0031] PCCD kann mit einer Schmelzviskosität von 5000 × 10^2 Pa·s (Poise) und einer T_m = > 220°C bei einer Ti-Katalysator-Konzentration von 200 ppm in einem Batch-Reaktor hergestellt werden. Die Schwankungen bei den Reaktionsgeschwindigkeiten und den Endschmelzviskositäten sind auf Stöchiometrieschwankungen während des Polymerisationsverfahren zurückzuführen. TGA-Ergebnisse zeigen, dass DMCD bei ungefähr 125°C anfängt zu verdampfen, wohingegen CHDM bei 180°C anfängt zu verdampfen. Die Schwankungen in der T_m sind auf die trans- zu cis-Isomerisierung der DMCD-Anteile des Polymerrückgrates zurückzuführen, welches durch längere Reaktionszeiten beeinflusst werden kann. Höhere trans-Anteile führen zu einer höheren T_m, ei-

nem höheren Kristallisationsgrad und schnelleren Kristallisationsgeschwindigkeiten.

[0032] Vorzugsweise wurde die Reaktoranfangstemperatur auf 130°C erniedrigt. CHDM wurde vor t-DMCD zugeführt. Das Vakuum für die Polykondensationsstufe wurde von einem anfänglichen Wert auf ein stärkeres Vakuum erhöht. Die Stöchiometrie wurde mit 1,005 : 1 Diester : Diol vorgegeben.

[0033] Die folgende Tabelle 2 zeigt einige Eigenschaften des PCCD-Polymers als Funktion verschiedener Schmelzviskositäten und T_m-s.

Tabelle 2: Einige PCCD-Eigenschaften

Batch	A	B	C
MV (Poise) x 10^2 Pa.s	4325	1735	6049
Tm (°C)	220	207	211
Diester trans%	90 %	82 %	35 %
Diol trans%	71 %	72 %	72 %
Absolutes M_w (Dalton)	40000	36000	45000
Absolutes M_n (Dalton)	23000	18000	26000
Polydispersität	1,75	1,94	1,74
Polymerisationsgrad	74	58	83

[0034] Die zwei wichtigsten Faktoren, die die PCCD-Polymerisation und die resultierenden Polymereigenschaften (z. B. T_m) bestimmen, sind:

1) die Steuerung der Stöchiometrie vor dem Befüllen des Reaktors und in dem Reaktor während der Polymerisation
2) die Steuerung der trans zu cis-Isomerisierung von DMCD während der Polymerisation.

[0035] Die Geschwindigkeiten der Umesterungsreaktionen werden von der Sterik und der Elektronik der Endgruppen abhängen. Cyclohexyl-Endgruppen sind sehr groß, insbesondere verglichen mit Hydroxybutyl-Endgruppen, welche in PBT gefunden werden. Für kommerziell hergestellte Polyester, wie beispielsweise Polyethylenterephthalat, PET, und Polybutylenterephthalat, PBT, werden hohe Diol : Diester-Verhältnisse bevorzugt, weil sie die Oligomerbildungsgeschwindigkeiten erhöhen, ohne die Polykondensationsgeschwindigkeiten zu inhibieren. Für PCCD führen jedoch hohe Glycol zu Diester-Monomerverhältnisse zu sehr langsamen Polykondensationsgeschwindigkeiten und einer unerwünschten Abnahme des trans-DMCD-Anteils.

[0036] Daher ist die genaue Abmessung und Zugabe der Monomere beim Befüllen des Reaktors äußerst

wichtigt. Weiterhin können Nebenreaktionen, die physikalischen Eigenschaften und die chemischen Eigenschaften der Monomere den Grad signifikant beeinflussen, bis zu welchem das Polymer Molekulargewicht aufbaut. Für PCCD scheinen Nebenreaktionen den Polymerisationsgrad nicht zu beeinflussen. Die Stöchiometrie und die physikalischen Eigenschaften der Monomere haben sich andererseits als äußerst wichtig erwiesen.

[0037] Die Schwankungen der Schmelzpunkte wird dem trans-Isomer-Anteil der CHDM- und DMCD-Einheiten in dem Polymer zugeschrieben. Obwohl CHDM nicht während der Polymerisation isomerisiert, beeinflusst sein anfänglicher trans-Anteil die resultierende Schmelztemperatur des Polymers. Im Gegensatz dazu zeigt DMCD trotz seines hohen anfänglichen trans-Anteils eine trans zu cis-Isomerisierung während des Polymerisationsverfahrens. Die trans : cis-Verhältnisse können mittels C-13 NMR und unter Verwendung eines 300 MHz FT-NMR-Spektrometers bestimmt werden.

[0038] Obwohl das PCCD-Verfahren nominell in einer EI-Stufe gefolgt von einer Polykondensationsstufe durchgeführt wird, sind die Polykondensations-Umesterungsgeschwindigkeiten für PCCD scheinbar extrem niedrig. Die Glycolkomponente in PCCD ist CHDM, welches zwei Merkmale aufweist, die die Polykondensationsreaktion erschweren. Zum einen hat CHDM eine niedrige Flüchtigkeit, welches es schwer macht, es aus dem System zu entfernen. Weiterhin ist CHDM sehr groß und erzeugt eine starke sterische Hinderung, die die Umesterung inhibiert, wenn das CHDM an eine t-DMCD-Carboxylgruppe angebunden ist. In anderen Worten fungieren CHDM-Endgruppen wegen der langsamen Umesterungskinetik als Kettenstopper. Daher sind, um PCCD mit hohem Molekulargewicht zu erhalten, die Esteraustauschreaktionen wichtig, um das Molekulargewicht aufzubauen. Die Folge ist die, dass ein stöchiometrisch gesteuertes Verhältnis des Diesters zum Diol erforderlich ist, um die gleiche Anzahl von Hydroxyl- und Ester-Endgruppen zu erhalten und den Aufbau durch Esteraustausch zu maximieren.

[0039] Das bevorzugte Verhältnis von Diester : Diol (DMCD : CHDM) ist 0,98 bis 1,02, besonders bevorzugt 0,995 bis 1,005. Es wird erwogen, dass ein schwacher Überschuss des Diesters DMCD zugegeben werden kann, um die Flüchtigkeit von DMCD während der Reaktion zu kompensieren. Üblicherweise ist ein verwendeter, derartiger Überschuss von DMCD weniger als 1%, der Überschuss kann jedoch von Reaktor zu Reaktor variieren.

LABORREAKTIONSBEISPIEL

[0040] Es folgt ein typisches Verfahren im Labormassstab. Ein 500 ml Dreihals-Kolben wurde mit t-DMCD (100,00 g) und CHDM (71,66 g), einem 1,005 : 1 Diester : Diol-Molverhältnis befällt. Der Kolben wurde mit einem mechanischen Rührer, einem Thermometer und einer Dean-Stark-Falle mit Rückflusskühler versehen und in einem Ölbad angeordnet, welches auf 170°C erwärmt wurde. Als die Reaktionstemperatur 155°C erreichte, wurde Tetraisopropyltitanat (TPT, 0,17 ml, 200 ppm bezogen auf die theoretische Polymerausbeute) zu dem Kolben zugegeben und der Timer wurde gestartet. Methanol fing nach ungefähr 2 Minuten an zu destillieren. Die Öltemperatur wurde schrittweise auf 230°C über eine Zeitspanne von einer Stunde erwärmt und dann wurde die Dean-Stark-Falle durch einen Vakuumdestillationsaufsatz ersetzt. Am Ende der EI-Stufe wurde eine Gesamtmenge von ca. 34 ml Destillat gesammelt (die theoretische MeOH-Ausbeute ist 40,25 ml) und die Reaktionstemperatur war 212°C. Nach dem Anbringen der Vakuumapparatur am Reaktionskolben wurde Vakuum langsam und vorsichtig angelegt, um ein Schäumen und Mitreißen von Oligomeren in den Destillationsaufsatz zu vermeiden. Eine Schmelzviskosität von > 4500 × 10^2 Pa·s (Poise) wurde in 2–3 Stunden unter Vakuum erreicht.

[0041] Um ein PCCD-Polyester-Harz in einem Pilot-Batch-Reaktor mit MV > 4200 × 10^2 Pa·s (Poise) (üblicherweise 5000–6000 × 10^2 Pa·s) (Poise)) und T_m > 216°C (üblicherweise ca. 220°C) herzustellen, wurde dem folgenden Verfahren gefolgt.

[0042] Der Batch-Reaktor wurde auf 130°C erwärmt, mit CHDM (32,6 kg) (71,8 lbs) gefolgt von t-DMCD (45,3 kg) (100,0 lbs) und TPT Katalysator (69 ml) unter Stickstoff befüllt. Die Reaktionstemperatur wurde auf 230°C mit 2°C/min. während der Esteraustauch (EI)-Stufe erhöht. Nach Beendigung der EI-Stufe wurde die Polykondensationsstufe gestartet, indem man die Temperatur weiter erhöhte und den Reaktordruck erniedrigte. Der Reaktordruck wurde mit einer Geschwindigkeit von 1,33–3,33 kPa (10–25 Torr)/min. erniedrigt, bis weniger als 0,13 kPa (1 Torr) erreicht wurde, die Temperatur wurde auf zwischen 250–270°C mit einer Geschwindigkeit von 2°C/min. erhöht.

[0043] Die Beispiele werden in der Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3: Beispiele der Pilotanlage

Beispiel	DMCD:CHDM	[Ti] (ppm)	End Temp. (°C)	Gesamtzeit (h)	MV (Poise) 10^{-2} Pa.s	T_m
1*	0,962	100	265	5:30	1621	223
2*	0,962	200	265	9:15	6049	211
3*	0,977	200	266	4:59	1208	223
4*	0,990	200	268	6:25	4329	208
5*	0,991	200	266	6:39	5487	207
6*	0,995	200	265	5:30	950	222
7*	0,995	200	270	5:42	1518	208
8*	0,995	100	268	6:42	1735	207
9*	0,995	100	260	6:32	1909	208
10	1,003	200	265	3:30	7763	220
11	1,004	200	266	3:13	4605	226
12	1,004	200	265	3:45	4636	227
13	1,004	200	261	3:40	5648	224
14	1,004	175	265	3:50	5769	223
15	1,004	175	264	3:50	5769	223
16	1,004	175	265	3:50	6035	223
17	1,005	200	265	2:15	5359	219
18	1,005	200	265	3:45	5430	221
19	1,005	200	265	3:45	6133	220
20	1,005	200	265	4:30	6148	216

* nicht gemäß der Erfindung

[0044] Die verwendeten Verfahren zum Messen der Schmelzviskosität (MV) und des Polymer-Schmelzpunktes (T_m) folgen. Eine Perkin-Eimer DSC-7 mit einer Pyris-Software wurde verwendet, um die Schmelztemperaturen zu messen. Die typische DSC-Probengröße war 4–6 mg. Die DSC-Heiz- und Kühl-Raten waren 20°C/min., und die Schmelztemperatur wurde von dem endothermen Peakmaximum des zweiten Heizzykluses genommen. In den Fällen, wo zwei Schmelzpunkte gesehen wurden, wird das Peakmaximum des höchsten Temperaturpeaks als Tm berichtet.

[0045] Die MV Messungen wurden auf einem Göttfert-Instrument bei 250°C mit einem 21,6 kg Gewicht durchgeführt. Die verwendete Öffnung hat die Ausmaße von 1,56 cm (0,615") Länge × 0,11 cm (0,042") Durchmesser. Die Probengröße war 5 g und die Probe wurde bei 150°C für eine Stunde getrocknet.

[0046] Die Carboxylendgruppen (COOH) wurden mittels einer allgemeinen Gleichgewichtspunkttitration bestimmt. Eine feste Probe wurde unter Rückfluss in einer Lösung von ortho-Cresol und Methylenchlorid gelöst. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Carboxylendgruppen mit 0,01 N-Tetrabutylammoniumhydroxid/2,2,2-Trifluorethanol titriert. Die Carboxylendgruppen werden als Millimol-Äquivalente pro Kilogramm angegeben.

[0047] Der Einfluss verschiedener Katalysatormengen wird in untiger Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4: Effekt der Variation der Katalysatormengen

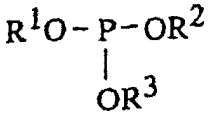
Beispiel	Ti (ppm)	MV	T_m	Rxn Zeit	DMCD:CHDM
D	125	3848	217	5:44	1,005:1
E	150	4416	219	4:08	1,005:1
F	175	4965	222	2:41	1,005:1
G	200	3834	221	3:00	1,005:1

[0048] Wenn die Isomerenmischung oder mehr als eine Disäure verwendet wird, kann ein Copolyester oder eine Mischung von zwei Polyestern als das vorliegende cycloaliphatische Polyester-Harz verwendet werden.

[0049] Chemische Äquivalente dieser Disäuren schließen Ester, Alkylester, beispielsweise Dialkylester, Diarylester, Anhydride, Salze, Säurechloride, Säurebromide und ähnliche ein. Die bevorzugten chemischen Äquivalente umfassen die Dialkylester der cycloaliphatischen Disäuren und die am meisten bevorzugten chemischen Äquivalente umfassen die Dimethylester der Säure, insbesondere Dimethyl-trans-1,4-Cyclohexandicarboxylat.

[0050] Die Reaktion wird im Allgemeinen in der Gegenwart eines geeigneten Katalysators, wie beispielsweise Tetrakis-(2-Ethylhexyl)-Titanat, in einer geeigneten Menge, üblicherweise ungefähr 50–500 ppm Titan, bezogen auf das Endprodukt, durchgeführt. Vorzugsweise weniger als 200 ppm. Typische Katalysatoren schließen Übergangsmetalle ein, andere alternative Katalysatoren und Co-Katalysatoren, wie sie in dem Stand der Technik bekannt sind, können verwendet werden. Metalle, wie beispielsweise Zr, Sn, Ge, Sb, Al sind typische Katalysatoren. Die Katalysatormenge, so wie sie hierin beschrieben wird, bezieht sich auf die ppm des Katalysators pro theoretisches Polymergewicht, wie beispielsweise 200 ppm Titan pro Gewicht Polymer. Typischerweise ist die vorliegende Menge des Katalysators weniger als 500 ppm.

[0051] Die Farbe des PCCD ist typischerweise eine natürliche Farbe und kann eine leichte, schwach-gelbe Färbung haben. Optische Klarheit wird bevorzugt. Vorzugsweise ist die bevorzugte Farbe, gemessen nach einem Farb-Klarheitsindex b*, weniger als ungefähr 8. Weiterhin können Additive, wie beispielsweise Stabilisatoren, zu der Reaktionsmischung zugegeben werden, um die Mischung zu stabilisieren. Vorzugsweise tragen derartige Additive nicht zu einer Gelbfärbung des resultierenden PCCD bei. Bevorzugte Additive sind Phosphit-Stabilisatoren, wie beispielsweise Disteryl-Pentaerythritoldiphosphit, Diisooctylphosphit, Distearylphosphit, Triphenylphosphit, Diphenyl-Isodecylphosphit und Distearyl-Pentaerythritoldiphosphit. Die Phosphite können der Formel genügen:

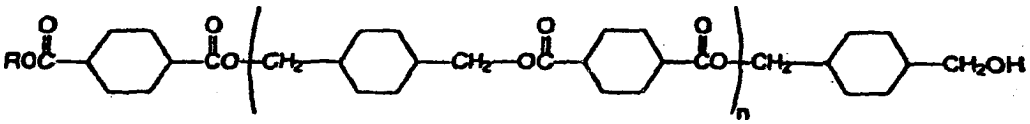


worin R^1, R^2 und R^3 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Aryl sind, unter der Voraussetzung, dass mindestens einer der Reste R^1, R^2 und R^3 Wasserstoff oder Alkyl ist. Phosphite werden üblicherweise in einer Menge von ungefähr 0,01 bis ungefähr 2 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Harz (phr) verwendet. Mengen von ungefähr 0,01 bis ungefähr 1 phr werden besonders bevorzugt, obwohl die meisten Zusammensetzungen ungefähr 0,025 phr oder mehr enthalten werden.

[0052] Obwohl die obigen Beispiele viele verschiedene Modifikationen der vorliegenden Erfindung gezeigt haben, sind andere Variationen im Lichte der obigen Lehre möglich. Es muss daher verstanden werden, dass Änderungen bei den besonderen Ausführungsformen der Erfindung, die hierin beschrieben wurden, durchgeführt werden können, die innerhalb des vollständig beabsichtigten Bereiches der Erfindung, sowie er durch die anhängenden Ansprüche beschrieben wird, liegen.

Patentansprüche

1. Formbares lineares Polyesterharz bestehend im Wesentlichen aus einem Polyester, der die Formel hat:



wobei R ein Alkyl mit 1 bis 6, Kohlenstoffatomen ist und n größer als 70 ist, wobei das Polyesterharz sich aus einer Umesterungsreaktion eines Ausgangs DMCD und eines Ausgangs CHDM ableitet, wobei das trans-cis Verhältnis von wiederkehrenden Einheiten, die vom DMCD abgeleitet werden, im Polymer größer als 6 zu 1 ist und das trans-cis Verhältnis von wiederkehrenden Einheiten, die vom CHDM abgeleitet werden, größer als 1 zu 1 im Polymer ist, wobei das Polyesterharz kristalline Eigenschaften hat mit einer Viskosität größer als 4200 × 10^2 Pa·s (Poise) und einer Schmelztemperatur im Bereich von 216 bis 230°C.

2. Linearer PCCD Polyester gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von wiederkehrenden Einheiten, die vom DMCD abgeleitet sind, zu Einheiten, die vom CHDM abgeleitet sind, im Polymer bezogen auf das Ausgangsverhältnis von DMCD zu CHDM 0,98 bis 1,02 ist.

3. Lineares PCCD Polyesterharz gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das trans zu cis-Verhältnis des DMCD Isomers größer als 9 zu 1 ist.

4. Lineares PCCD Polyesterharz gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das trans zu cis-Verhältnis des CHDM Isomers größer als 2 zu 1 ist.

5. Linearer PCCD Polyester gemäß Anspruch 3, der eine Schmelzviskosität von größer als 4500 Poise bei 250°C hat, wobei die Schmelztemperaturen, Tm, größer als 216°C sind.

6. Linearer PCCD Polyester gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das trans-cis Verhältnis des DMCD Isomers größer als 9 zu 1 und der Schmelzpunkt zwischen 218 und etwa 230°C ist.

7. Linearer PCCD Polyester gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von wiederkehrenden Einheiten, die vom DMCD abgeleitet werden, zu Einheiten, die vom CHDM abgeleitet werden, im Polymer 0,995 bis 1,005 ist, bezogen auf das Ausgangsverhältnis von DMCD zu CHDM.

8. Linearer PCCD Polyester gemäß Anspruch 1, der eine Schmelzviskosität von größer als 5000 × 10^2 Pa·s (Poise) hat, wobei die Schmelztemperaturen, Tm, größer als 220°C sind.

9. Linearer PCCD Polyester gemäß Anspruch 1 einschließend einen Katalysator.

10. Linearer PCCD Polyester gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator Titan ist und in einer Menge von weniger als 500 ppm vorhanden ist.

11. Linearer PCCD Polyester gemäß Anspruch 10 einschließend Stabilisatoren.

12. Verfahren zur Herstellung von PCCD Polyester, bei welchem man ein Ausgangs CHDM und ein Ausgangs DMCD in Gegenwart eines Katalysators und in einer inerten Atmosphäre umsetzt, um ein Übergangs-PCCD-Oligomer zu bilden, das Ester- und Hydroxyendgruppen hat, und bei welchem man weiterhin das PCCD Oligomer zur Erhöhung des Molekulargewichts des PCCD umsetzt, wobei das Ausgangs DMCD ein trans-cis Isomerenverhältnis hat, das größer als eine Gleichgewichtsmenge des trans-cis Isomerverhältnisses ist, wobei die Reaktion in der inerten Atmosphäre unter solchen Bedingungen ausgeführt wird, dass die trans-cis Isomerisierung des Ausgangs DMCD minimiert wird, wobei die Bedingungen umfassen
a) dass das Ausgangs DMCD und das Ausgangs CHDM in einer molaren stöchiometrischen Menge bis zu einem leichten molaren Überschuss des DMCD vorhanden sind, und
b) dass die Temperatur der Reaktanten von einer anfänglichen Reaktionstemperatur zu einer endgültigen Temperatur erhöht wird, wobei das PCCD Polymer innerhalb eines Zeitabschnitts von 1 bis 6 Stunden gebildet wird.

13. Verfahren zur Herstellung von PCCD Polyester gemäß Anspruch 12, bei welchem man die Reaktion von einer Anfangstemperatur von 120 bis 140°C ausführt.

14. Verfahren zur Herstellung von PCCD Polyester gemäß Anspruch 13, bei welchem man die Reaktion bei einer endgültigen Reaktionstemperatur zur Bildung des Oligomers von 200 bis 250°C ausführt.

15. Verfahren zur Herstellung von PCCD Polyester gemäß Anspruch 14 bei welchem man Reaktanten und

Katalysator in der Reihenfolge zufügt, dass man den Reaktionskessel oder Behälter mit CHDM belädt, das DMCD in leichtem stöchiometrischen Überschuss zufügt, und, anschließend dem Reaktionskessel, der die Ausgangsreaktanten bei der anfänglichen Reaktionstemperatur enthält, den Katalysator zufügt.

16. Verfahren zur Herstellung von PCCD Polyester gemäß Anspruch 15, bei welchem man das Molekulargewicht des oligomeren PCCD's erhöht, indem man das oligomere PCCD unter Bedingungen umsetzt von weniger als Atmosphärendruck zur Entfernung von Destillationsnebenprodukt.

17. Verfahren zur Herstellung von PCCD Polyester gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, das die Temperatur der Reaktionsmischung, welche Oligomer enthält, graduell auf eine Temperatur von 245–270°C erhöht wird, um das PCCD Polymer herzustellen.

18. Verfahren zur Herstellung von PCCD Polyester gemäß Anspruch 12, bei welchem man das Molekulargewicht des PCCD durch Festkörper-Polymerisation des PCCD Oligomer erhöht.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen