

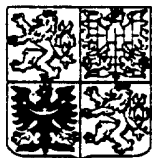
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

281 617

ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **220-92**

(22) Přihlášeno: 24. 01. 92

(30) Právo přednosti:
25. 01. 91 IT 91MI/189

(40) Zveřejněno: 12. 08. 92

(47) Uděleno: 25. 09. 96

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 13. 11. 96

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 G 63/19

C 08 G 63/78

C 08 G 63/64

(73) Majitel patentu:

Enichem S.p.A., Milan, IT;

(72) Původce vynálezu:

Berti Corrado, Ravenna, IT;

Pilati Francesco, Bologna, IT;

Bonora Virna, Bologna, IT;

Florini Maurizio, Bologna, IT;

Borghi Italo, Ferrara, IT;

Fiore Leonardo, Milan, IT;

(54) Název vynálezu:

**Aromatické polyestery a způsob jejich
přípravy**

(57) Anotace:

Aromatický polyester s vynikajícími fyzikálně
mechanickými vlastnostmi a odolností proti
rozpouštědlům se připraví reakcí alespoň jedno-
ho dialkylesteru aromatické dikyseliny s aro-
matickým polykarbonátem a/nebo s aromatic-
kým dialkyldikarbonátem v přítomnosti esterifi-
kačního nebo transesterifikačního katalyzátoru.

CZ 281 617 B6

Aromatické polyestery a způsob jejich přípravy

Oblast techniky

Vynález se týká aromatických polyesterů a způsobu jejich přípravy. Především se vynález týká způsobu přípravy aromatických polyesterů, které mají vynikající fyzikálně mechanické vlastnosti, a které mají vynikající odolnost proti působení rozpouštědel.

Dosavadní stav techniky

Plně aromatické polyestery a polymery mají velký technologický význam pro své vynikající mechanické a tepelné vlastnosti. Fyzikálně mechanické vlastnosti těchto polymerů se odvozují od vysokého počtu aromatických kruhů, obsažených v molekule.

Aromatický polyester sestává zpravidla z podílu, odvozeného od aromatické dvojsytné kyseliny, a z podílu, odvozeného od difenolu. Je obecně známo, že aromatické dvojsytné kyseliny a difenoly navzájem snadno nereagují a pokud se reakce uskuteční, nemají polymery dostatečnou molekulovou hmotnost a jsou obtížně získatelné.

Proto příprava aromatických polyesterů zahrnuje první stupeň, ve kterém se připravuje reaktivní derivát jednoho nebo dvou monomerů, které se pak kondenzují s jiným monomermem. Podle publikace "Comprehensive Polymer Science" /svazek 2, str. 317, 1987/, mají největší průmyslový význam tři procesy přípravy aromatických polyesterů, které se rozlišují v závislosti na tom, zda jedna nebo dvě složky při přípravě jsou dichloridy kyseliny nebo diaryldikarboxyláty nebo difenoldiacetáty.

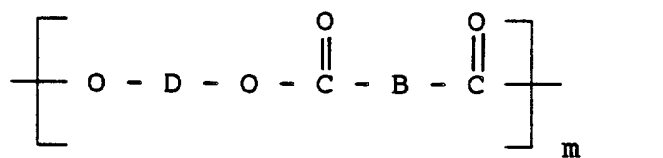
Příprava z dichloridů kyseliny zahrnuje počáteční chlorování dvojsytné kyseliny a následnou reakci dichloridu s difenolem, například způsobem polymerace na styčné ploše. Tento způsob, jakkoliv se provádí při nízkých teplotách, vyžaduje komplexní operace přípravy a čištění dichloridu, jakož také velké množství rozpouštědla při syntéze polymeru. Kromě toho vyžaduje komplex operací pro čištění roztoků získaného polymeru a získání polyesteru z takových roztoků.

Způsob, vycházející z diaryldikarboxylátů nebo z difenoldiacetátů, je popsán například v amerických patentových spisech 3 395119 a 3 317464 a zahrnuje polykondenzaci v roztaveném stavu při vysoké teplotě. Oba procesy jsou založeny na odstraňování těkavého kondenzačního produktu /fenolu nebo kyseliny octové/ a provádějí se dvoustupňově: v prvním stupni se připravují oligomery, zatímco v následujícím stupni, prováděném za mnohem drastičtějších podmínek teploty /300 až 350 °C/ a tlaku /13,33 Pa/, se získá polymer.

Úkolem vynálezu je proto vyvinout nový způsob přípravy aromatických polyesterů, který by byl založen na použití snadno dostupných výchozích látek.

Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu je aromatický polyester obecného vzorce



kde znamená

m číslo 50 až 500,

D aromatický zbytek difenolu,

B meta-fenylenovou, orto-fenylenovou nebo para-fenylenovou skupinu, skupinu 2,6-naftalenovou, 2,8-naftalenovou, 1,5-naftalenovou, 1,4-naftalenovou, oxydifenylenovou nebo difenylenovou skupinu.

Aromatické polyestery podle vynálezu jsou tedy ve skutečnosti charakteristické sledem aromatických a esterových skupin.

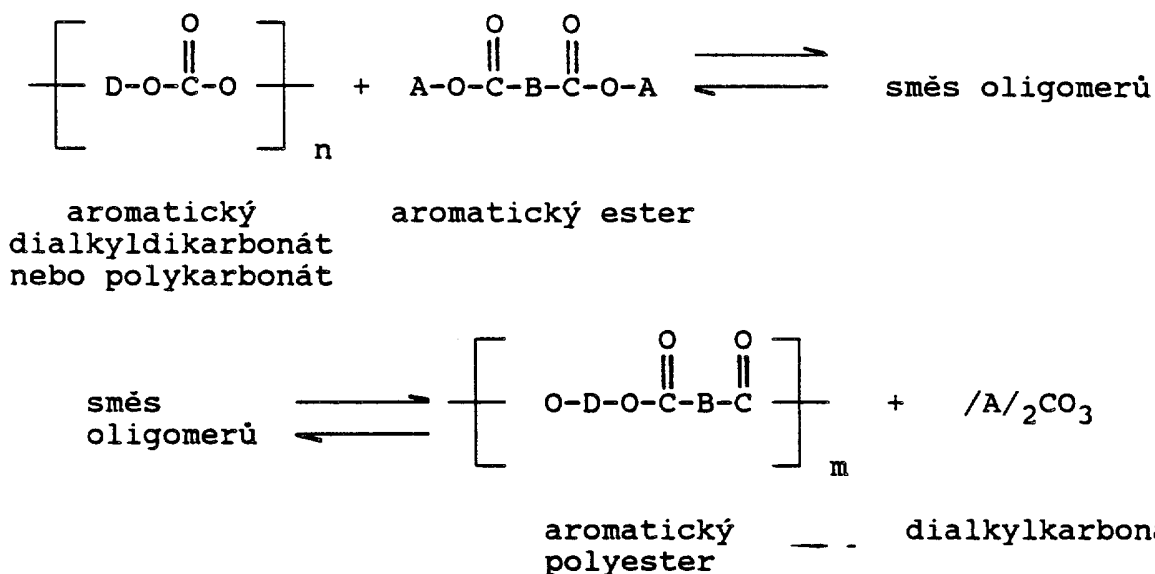
Takové produkty vykazují vynikající kombinaci vlastností: jejich teplota přechodu do sklovitého stavu je vyšší než 170 °C, modul pevnosti v tahu vyšší než 2300 MPa, odolnost v ohybu je vyšší než 67 MPa za současné vysoké odolnosti proti působení rozpouštědel a olejů.

Mohou se zpracovávat nejrůznějšími technologiemi, jako je například vytlačování, vstřikování, zvlákňování, výroba filmů.

Podstata způsobu přípravy aromatických polyesterů podle vynálezu spočívá v tom, že se nechává reagovat alespoň jeden dialkylester aromatické dvojsytné kyseliny s alespoň jedním polykarbonátem a/nebo s aromatickým dialkylkarbonátem v přítomnosti esterifikačního nebo transesterifikačního katalyzátoru.

Způsob přípravy aromatických polyesterů podle vynálezu se s výhodou provádí dvoustupňově při různých teplotách. V prvním stupni se mísí aromatický karbonát a/nebo aromatický polykarbonát s alkylesterem aromatické dikarboxylové kyseliny a směs se zahřeje na teplotu 200 až 300 °C v přítomnosti transesterifikačního katalyzátoru. Část dialkylkarbonátu, vytvořeného transesterifikační reakcí, se oddestiluje. Ve druhém stupni se teplota zvýší na 280 až 350 °C a zbylý podíl dialkylkarbonátu se odstraní ve vakuu /6,66 až 66,6 Pa/, čímž se zvyšuje vytváření vysokomolekulárního aromatického polyesteru.

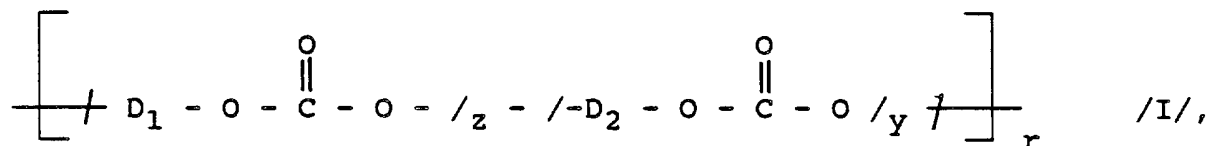
V průběhu přípravy probíhají následující reakce mezi karbonátovými a esterovými skupinami:



kde znamená n alespoň 2 a až 500 v případě oligomeru nebo polykarbonátového polymeru, m 50 až 500, D aromatický zbytek difenolu a A a B budou dále definovány.

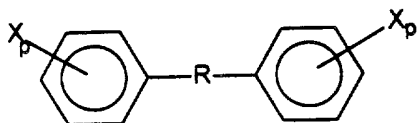
Jak je známo v případě všech transesterifikačních reakcí, směřuje rovněž při způsobu podle vynálezu reakce k rovnovážnému systému, který se posouvá směrem ke kvantitativnímu vytváření vysokomolekulárního polyesteru odstraňováním dialkyldikarbonátu.

Může se používat jakéhokoli známého aromatického polykarbonátu, buď samotného, nebo ve směsi s jinými polykarbonáty, při způsobu podle vynálezu. Jakožto polykarbonátů je možno používat zvláště polymerů nebo kopolymerů obecného vzorce I



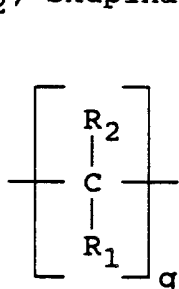
kde znamená z a y 1 až 500, r jakékoliv celé číslo větší než 0 za podmínky, že /ry + rz/ je nižší než 500, D₁ a D₂, které jsou stejné nebo různé, znamenají aromatický zbytek difenolu.

Jakožto aromatické zbytky D, D₁ a D₂ se uvádějí zbytek orto-fenylenový, para-fenylenový a meta-fenylenový, 2,6-naftalenový, 2,8-naftalenový, 1,5-naftalenový, 1,4-naftalenový nebo obecného vzorce



kde znamená každé X na sobě nezávisle atom halogenu, jako atom fluoru, chloru nebo bromu, nebo alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy

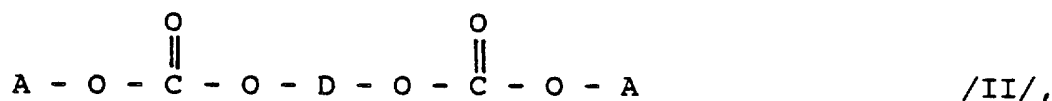
uhlíku, a p je 0 nebo celé číslo 1 až 4, R je atom kyslíku nebo síry, nebo skupina SO_2 , skupina $-\text{C}-$ nebo skupina vzorce



kde znamená R_1 a R_2 , které jsou stejné nebo různé, atom vodíku, nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a q 1 až 6.

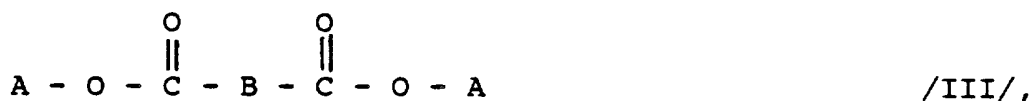
Jakožto polykarbonáty, které se podle vynálezu mohou použít, se jako výhodné uvádějí polykarbonáty na bázi bisfenolu A, příkladně produkty obchodního názvu LEXAN společnosti General Electric Company, a Makrolon společnosti Bayer, a Sinvet společnosti Montedipe.

"Aromatickými dialkyldikarbonáty" jsou zde vždy míněny sloučeniny obecného vzorce II



kde D má shora uvedený význam a A může znamenat alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku.

Při způsobu podle vynálezu se může použít jakékoliv aromatické dvojsytné kyseliny, mající všechny esterové skupiny esterifikované alifatickými alkylovými skupinami. Obzvláště jsou výhodnými dialkyldikarboxyláty, používané jednotlivě nebo ve směsích, přičemž aromatické dvojsytné kyseliny mají obecný vzorec III



kde znamená A alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, a B skupinu orto-fenylenovou, meta-fenylenovou nebo para-fenylenovou, 2,6-naftalenovou, 2,8-naftalenovou, 1,5-naftalenovou, 1,4-naftalenovou, oxydifenylenovou, difenylenovou nebo podobné skupiny.

Jakožto dialkyldikarboxylátům se dává přednost derivátům isoftalových nebo tereftalových kyselin, buď jednotlivě, nebo ve vzájemných směsích.

Jakožto katalyzátory, použitelné při způsobu podle vynálezu, se uvádějí katalyzátory o sobě známé pro esterifikaci a transesterifikaci, jako jsou například alkoxidy titaničité a zirkoničité, s výhodou isopropoxid nebo n-butoxid titaničitý.

Katalyzátor se může přidávat do reakční směsi v množství hmotnostně 0,1 až 5,0 %, zvláště 0,5 až 3 %, vztaženo na aromatický polykarbonát a/nebo dialkyldikarbonát, zavedený do směsi na začátku procesu.

Při způsobu podle vynálezu se může polykarbonát /nebo odpovídající aromatický dialkyldikarbonát nebo oligomerní polykarbonát nebo jejich směs/ vnášet do směsi spolu s diesterem aromatické dvojsytné kyseliny, nebo se může zavádět odděleně od něho.

Poměry mezi oběma složkami odpovídají s výhodou molárnímu poměru příslušných aromatických zbytků /difenolu a dikyseliny/. Obě složky se mohou zavádět ve vzájemném stechiometrickém poměru /molární poměr 1/ nebo s výhodou za nadbytku dialkylesteru aromatické dvojsytné kyseliny od 0 do 100 %, především v nadbytku 10 až 50 %. Pokud se použije nadbytku dialkyldikarboxylátu, oddestiluje se nezreagovaný podíl za vysokého vakua v posledním stupni procesu.

První stupeň způsobu podle vynálezu se provádí při teplotě 200 až 300 °C, s výhodou při teplotě 260 až 290 °C. Druhý stupeň se může provádět při teplotě 280 až 350 °C za postupného snižování tlaku na hodnotu nižší než 66,6 Pa nebo na 66,6 Pa.

Aromatické polyestery, získané způsobem podle vynálezu, jsou charakterizovány inherentní viskozitou, která je funkcí molekulové hmotnosti. Měření se provádí v systému fenol/tetrachlorethan (hmotnostně 60/40), nebo v roztocích chloroformových, obsahujících polymer 0,5 g/dl, při teplotě 30 °C.

Struktura aromatického polyesteru je ověřena IR a ¹HNMR spektroskopii, metodikou známou pracovníkům v oboru.

Následující příklady praktického provedení vynález objasňují, nijak jej však neomezuji.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Zavede se 244 g poly(4,4'-isopropylidendifenylenkarbonátu), 268 g dimethyltereftalátu a 1,14 g butoxidu titaničitého jakožto katalyzátoru do polymeračního reaktoru, vybaveného destilační kolonou a dvěma chladiči s tekoucí vodou a s kapalným dusíkem jakožto chladičy.

Reakční směs se zahřívá za míchání a v prostředí dusíku až na teplotu 280 °C a udržuje se po dobu 60 minut na této teplotě. Nastartuje se oddestilování dimethylkarbonátu a v průběhu 120 minut se shromáždí 47 ml dimethylkarbonátu. Na konci destilace se teplota v reaktoru upraví na 298 °C. Nastaví se vakuum 53,33 Pa a teplota se zvýší na 310 °C. Všechny těkavé produkty se pak odstraňují po dobu 30 minut a v průběhu 30 minut se postupně zvyšuje teplota až na 340 °C.

Polymerace se ukončí a vytvořený polymer se oddělí a charakterizuje. Složením je získaný polymer poly(4,4'-isopropylidendi-

fenylethertereftalát) s inherentní viskozitou 0,96 dl/g v systému fenol/tetrachlorethan.

Příklad 2

Za obdobných pracovních podmínek se získá aromatický polyester v téže době, jako podle příkladu 1, do polymeračního reaktoru se však zavádí 244 g poly(4,4'-isopropylidendifenylenkarbonátu), 134 g dimethyltereftalátu, 134 g dimethylisofthalátu a 1,34 g butoxidu titaničitého jakožto katalyzátoru. V prvním reakčním stupni se oddělí 26 ml dimethylkarbonátu. Získaným produktem na konci reakce je statistický polymer poly(4,4'-isopropylidendifenylenisofthalátu) a poly(4,4'-isopropylidendifenylentereftalátu) s inherentní viskozitou 0,96 dl/g v chloroformu.

Příklad 3

Do baňky se zavede 1,076 g 4,4'-isopropylidendifenylendimethyldikarbonátu, 0,675 g dimethylesteru tereftalové kyseliny a 0,03 g butoxidu titaničitého jakožto katalyzátoru.

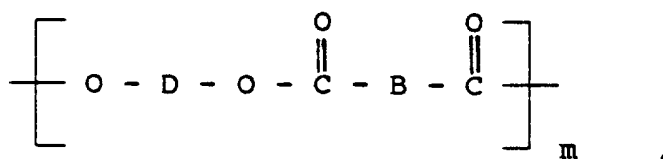
Směs se pak zahřívá za míchání a v inertní atmosféře, přičemž se teplota postupně zvyšuje až do 280 °C a udržuje se na teplotě 280 °C po dobu 50 minut. Oddestiluje se 300 mg dimethylkarbonátu. Vyvine se vakuum /13,33 Pa/, teplota se zvýší na 300 °C a udržuje se po dobu 60 minut. Pak se vytvořený polymer oddělí a charakterizuje se jakožto poly(4,4'-isopropylidendifenylentereftalát) o inherentní viskozitě 0,90 dl/g v systému fenol/tetrachlorethan.

Průmyslová použitelnost

Způsob přípravy aromatických polyesterů s charakteristickým sledem aromatických a esterových skupin, vykazujících vynikající kombinaci fyzikálně mechanických vlastností a odolnosti proti působení rozpouštědel, při kterém se nechává reagovat alespoň jeden dialkylester aromatické dikyseliny s aromatickým polykarbonátem a/nebo s aromatickým dialkyldikarbonátem v přítomnosti esterifikačního nebo transesterifikačního katalyzátoru.

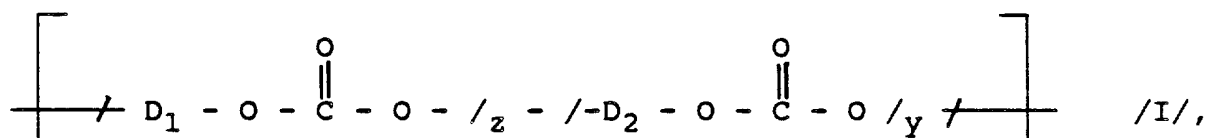
P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Aromatický polyester obecného vzorce



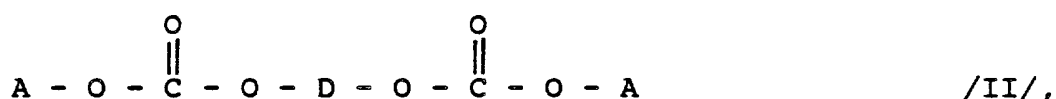
kde znamená m 50 až 500, D aromatický zbytek difenolu a B skupinu orto-fenyleneovou, meta-fenyleneovou nebo para-fenyleneovou, 2,6-naftaleneovou, 2,8-naftaleneovou, 1,5-naftaleneovou, 1,4-naftaleneovou, oxydifenyleneovou a difenyleneovou.

2. Způsob přípravy aromatického polyesteru podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se nechá reagovat alespoň jeden dialkylester aromatické dvojsytné kyseliny s alespoň jedním polykarbonátem a/nebo s aromatickým dialkyldikarbonátem v přítomnosti esterifikačního nebo transesterifikačního katalyzátoru.
3. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se reakce provádí dvoustupňově, přičemž se první stupeň provádí při teplotě 200 až 300 °C a druhý při teplotě 280 až 350 °C za vakua.
4. Způsob podle nároku 2 nebo 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se nechá reagovat polykarbonát obecného vzorce I



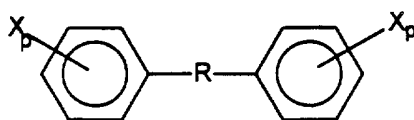
kde znamená z a y 1 až 500, r jakékoliv celé číslo větší než 0 za podmínky, že $/r_y + r_z/$ je nižší než 500, D_1 a D_2 , které jsou stejné nebo různé, aromatický zbytek difenolu.

5. Způsob podle nároku 2 nebo 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se nechá reagovat aromatický dialkyldikarbonát obecného vzorce II

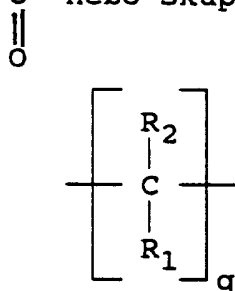


kde znamená D aromatický zbytek difenolu a A alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku.

6. Způsob podle nároku 4 nebo 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že fenolový zbytek D, D_1 nebo D_2 je volen ze souboru skupiny orto-fenyleneové, meta-fenyleneové nebo para-fenyleneové, difenyleneové, 2,6-naftaleneové, 2,8-naftaleneové, 1,5-naftaleneové, 1,4-naftaleneové a obecného vzorce

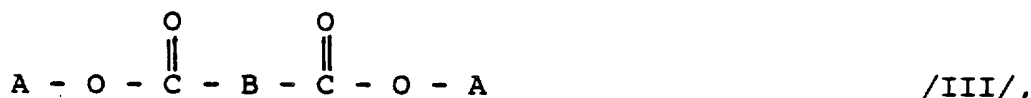


kde X na sobě nezávisle znamená atom halogenu jako fluoru, chloru nebo bromu, nebo alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a p 0 nebo celé číslo 1 až 4 a R znamená atom kyslíku nebo síry, skupinu SO₂, -C- nebo skupinu obecného vzorce



kde znamená R₁ a R₂, které jsou stejné nebo různé, atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, q 1 až 6.

7. Způsob podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že fenolovým zbytkem D, D₁ nebo D₂ je zbytek bisfenol-A.
8. Způsob podle nároků 2 až 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že dialkylesterem aromatické dvojsytné kyseliny je dialkyldikarboxylát obecného vzorce III



kde znamená A alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, B skupinu ze souboru, zahrnujícího zbytek orto-fenylenový, meta-fenyleneový, para-fenyleneový, 2,6-naftaleneový, 2,8-naftaleneový, 1,5-naftaleneový, 1,4-naftaleneový, oxydifenyleneový a difenyleneový.

9. Způsob podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že dialkyldikarboxylát je odvozen od isoftalové nebo tereftalové kyseliny.
10. Způsob podle nároků 2 až 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že esterifikační nebo transesterifikační katalyzátor se zvolí ze souboru, zahrnujícího alkoxid titaničitý nebo zirkoničitý, přičemž se s výhodou používá isopropoxidu titaničitého nebo n-butoxidu titaničitého ve hmotnostním množství 0,1 až 5,0 %, vztaženo na polykarbonát a/nebo na aromatický dialkyldikarbonát.
11. Způsob podle nároků 2 až 10, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se používá dialkylesteru aromatické dvojsytné kyseliny v nadbytku až 100 % a s výhodou 10 až 50 % se zřetelem na stechiometrické množství polykarbonátu a/nebo aromatického dialkyldikarbonátu.

Konec dokumentu
