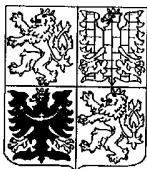


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **14.08.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **10.09.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/926954**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.08.2000**
(Věstník č. 8/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/US98/16953**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/12991**

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 858

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 G 63/42

C 08 G 63/66

C 08 G 63/78

(71) Přihlašovatel:

THE DOW CHEMICAL COMPANY, Midland, MI, US

(72) Původce:

Chen David H., Buena Park, CA, US;
White Jerry E., Lake Jackson, TX, US;
Mang Michael N., Midland, MI, US;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1, Praha 4,
14000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob výroby hydroxy-funkcionalizovaných
polyesterů**

(57) Anotace:

Způsob výroby hydroxy-funkcionalizovaných polyesterů, při němž se uvede do kontaktu dikarboxylová kyselina (nebo směs dikarboxylových kyselin) s diepoxidem v přítomnosti monofunkční karboxylové kyseliny a katalyzátoru a v nepřítomnosti rozpouštědla za podmínek postačujících k vytvoření hydroxy-funkcionalizovaných polyesterů, například za teploty 150°C až 160°C dokud se reakční směs neroztaví. Dikarboxylovou kyselinou je kyselina jantarová, adipová, suberová, azaleová, sebaková, 1,10-dekan-di karboxylová, 1,12-dodekandikarboxylová, 1,4-cyklohexandikarboxylová, vinná, tereftalová nebo isoftalová. Diepoxidem mohou být diglycidyl ethery dihydroxylových fenolů nebo diglycidyl estery uvedených dikarboxylových kyselin. Způsob poskytuje hydroxy-funkcionalizované polyesteru o vysoké molekulové hmotnosti, přičemž tento materiál stále ještě toleruje prodloužené vystavení vysoké teplotě, aniž by nastávalo křížové provázání. Polymery vyrobené tímto způsobem jsou pak užitečné k výrobě litých, extrudovaných a pěnových výrobků, např. filmů, plátů, trubek, tyčí, sáčků a krabic za použití konvenčních zpracovávacích technik. Dále je popsán rovněž poly(hydroxyester ether) vyrobený tímto způsobem.

Způsob výroby hydroxy-funkcionalizovaných polyesterů

Oblast techniky

Tento vynález se týká způsobu výroby hydroxy-funkcionalizovaných polyesterů.

Dosavadní stav techniky

V U.S. patentu 5 171 820 je známá výroba hydroxy-funkcionalizovaných polyesterů, při níž se nechají reagovat dikarboxylová kyselina a diglycyl ether v rozpouštědle, které obsahuje kvartérní amonium halid jako iniciátor. Tento patent zveřejňuje, že před izolací produktu může být přidána monofunkční karboxylová kyselina pro spotřebování zbytkových epoxidových funkčních skupin, jež by mohly vést ke křížovému provazování v průběhu zpracovávání polymeru na výrobek. I když tento postup poskytuje termoplastické hydroxy-funkcionalizované polyestery o vysoké molekulové hmotnosti, získání produktu vyžaduje separaci hydroxy-funkcionalizovaných polyesterů buď srážením z nerozpouštějícího prostředí, anebo devolatilizací rozpouštědla, což obojí vyžaduje, aby se velká množství rozpouštědla dávala do odpadu nebo recyklovala.

Zřetelně by byl žádoucí způsob reakce v tavenině, jenž by odstraňoval potřebu rozpouštědla při výrobě termoplastických hydroxy-funkcionalizovaných polyesterů. Dřívější úsilí připravit hydroxy-funkcionalizované polyestery v tavenině však zahrnovalo postup při nízké teplotě, jenž je neprakticky pomalý a k výrobě polymeru s přijatelnou molekulovou hmotností vyžaduje čas přes čtyři až osm hodin. Viz například

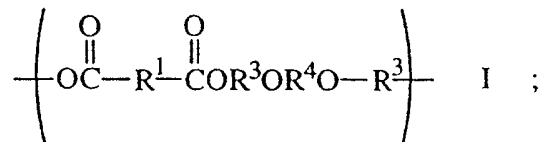
Klee et al., Polymer Bulletin, 1995, sv. 35, strany 79-85. Navíc se hydroxy-funkcionalizované polyestery produkované tímto způsobem křížově provazují při dalším zahřívání, jak je popsáno v Tabulce I tohoto článku, a nejsou proto skutečnými termoplasty.

Podstata vynálezu

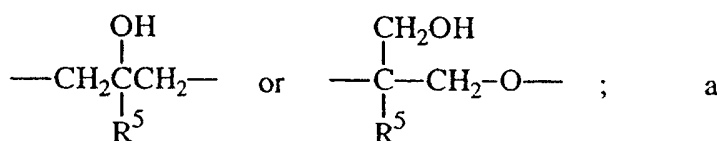
Bylo by žádoucí poskytnout způsob výroby termoplastických hydroxy-funkcionalizovaných polyesterů, jenž by eliminoval potřebu rozpouštědel a současně produkoval termoplastické hydroxy-funkcionalizované polyestery stálé při tavení.

V jednom ohledu je tímto vynálezem způsob výroby termoplastických hydroxy-funkcionalizovaných polyesterů, v němž se uvede do kontaktu dikarboxylová kyselina nebo směs dikarboxylových kyselin s diepoidem v přítomnosti monofunkční karboxylové kyseliny jako katalyzátoru a v nepřítomnosti rozpouštědla za podmínek postačujících k vytvoření hydroxy-funkcionalizovaných polyesterů.

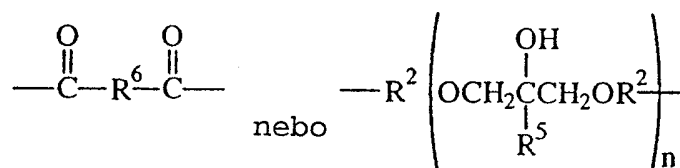
Poly(hydroxyester ethery) připravené způsobem podle vynálezu mají opakující se jednotky představované obecným vzorcem:



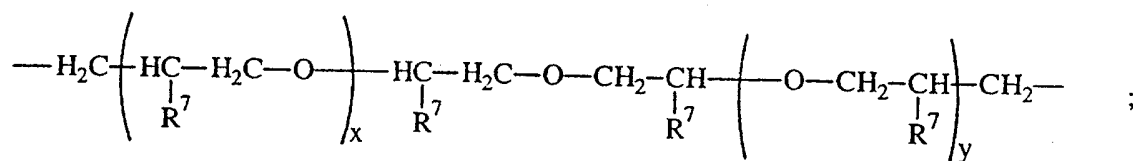
kde R^1 individuálně představuje divalentní organickou část, jež je převážně hydrokarbylen, nebo kombinaci různých organických částí, jež jsou převážně hydrokarbyleny, R^3 je



R^4 je



přičemž R^2 je divalentní organická část, jež je převážně hydrokarbylen, nebo



R^5 je vodík nebo alkyl, R^6 je nezávisle organická část, jež je převážně hydrokarbylen, nebo R^7 je nezávisle vodík nebo methyl, a x a y jsou nezávisle celá čísla od 0 do 100.

Výraz „převážně hydrokarbylen“ je definován jako divalentní radikál, jenž je převážně uhlovodík, ale jenž případně obsahuje menší množství heteroatomových částí, jako je kyslík, síra, imino, sulfonyl a sulfoxyl.

Representativní divalentní organické části užitečné jako R^1 , R^2 a R^6 zahrnují alkylen, cykloalkylen, alkylenarylen, poly(alkylenoxyalkylen), alkylenthioalkylen, alkylensulfoalkylen, alkylen substituovaný alespoň jednou hydroxylovou skupinou, cykloalkylen substituovaný alespoň jednou hydroxylovou skupinou, alkylenarylen substituovaný alespoň jednou hydroxylovou skupinou, poly(alkylenoxyalkylen) substituovaný alespoň jednou hydroxylovou skupinou, alkylenthioalkylen substituovaný alespoň jednou hydroxylovou skupinou, alkylensulfoalkylen substituovaný alespoň jednou hydroxylovou skupinou, arylen, dialkylenarylen, diarylenketon, diarylensulfon, diarylenoxid a diarylensulfid.

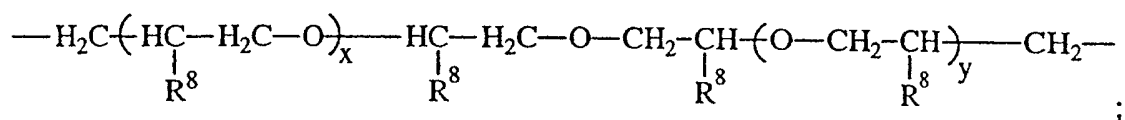
Ve výhodnějších hydroxy-funkčních polyetherech jsou R^1 , R^2 a R^6 nezávisle methylen, ethylen, propylen, butylen,

pentamethylen, hexamethylen, heptamethylen, oktamethylen, nonamethylen, dekamethylen, dodekamethylen, 1,4-cyklohexylen, 1,3-cyklohexylen nebo 1,2-cyklohexylen, z nichž každý může být případně substituován alespoň jednou hydroxylovou skupinou, p-fenylen, m-fenylen, 2,6-naftalen, difenylen-isopropyliden, sulfonyldifenylen, karbonyldifenylen, oxydifenylen nebo 9,9-fluorendifenylen a n je od 0 do 10.

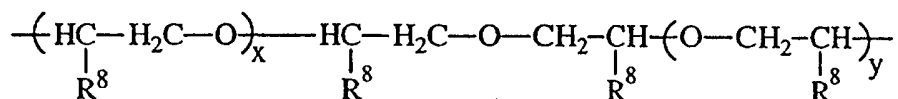
Ve výhodných polymerech jsou R^1 , R^2 a R^6 nezávisle alkylen, cykloalkylen, alkylenarylen, alkylenoxyalkylen, poly(alkylenoxyalkylen), alkylenamidalkylen, poly(alkylenamidalkylen), alkylenthioalkylen, poly(alkylenthioalkylen), alkylensulfonylalkylen, poly(alkylensulfonylalkylen), z nichž každý může být případně substituován jednou nebo více hydroxylovými skupinami, arylen, dialkylenarylen, diarylenketon, diarylensulfon, diarylenoxid, alkyliden-diarylen, diarylensulfid, nebo kombinace těchto seskupení.

Ve výhodnějších polymerech R^1 je ethylen, propylen, butylen, pentamethylen, hexamethylen, heptamethylen, oktamethylen, nonamethylen, dekamethylen, dodekamethylen, 1,4-cyklohexylen, 1,3-cyklohexylen nebo 1,2-cyklohexylen, z nichž každý může být případně substituován alespoň jednou hydroxylovou skupinou, R^2 a R^6 jsou nezávisle methylen, ethylen, propylen, butylen, pentamethylen, hexamethylen, heptamethylen, oktamethylen, nonamethylen, dekamethylen, dodekamethylen, 1,4-cyklohexylen, 1,3-cyklohexylen nebo 1,2-cyklohexylen, z nichž každý může být případně substituován alespoň jednou hydroxylovou skupinou.

Výhodněji jsou R^1 a R^6 představovány obecným vzorcem

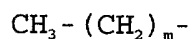


a R^2 je představován obecným vzorcem



kde R^8 je nezávisle vodík nebo methyl a x a y jsou nezávisle 0 až 100.

V nejvýhodnějších polymerech jsou R^1 a R^6 nezávisle ethylen, butylen, hexamethylen, m-fenylen, p-fenylen nebo 2,6-naftalen, R^2 je nezávisle m-fenylen, p-fenylen, neptylen, difenylen-isopropyliden, sulfonyldifenylen, karbonyldifenylen, oxidifenylen nebo 9,9-fluorendifenylen, R^5 je vodík, R^7 je nezávisle fenyl, methyl nebo



přičemž m je 1 až 30.

Polymery podle vynálezu mohou obecně být připravovány reakcí dikarboxylových kyselin a diepoxidů v přítomnosti monofunkční karboxylové kyseliny a katalyzátoru a v nepřítomnosti rozpouštědla za podmínek dostatečných pro tvorbu hydroxy-funkcionalizovaných polyesterů.

Dikarboxylové kyseliny, jež mohou být použity při provádění tohoto vynálezu zahrnují kyselinu jantarovou, adipovou, suberovou, azaleovou, sebakovou, 1,10-dekandikarboxylovou, 1,12-dodekandikarboxylovou, 1,4-cyklohexandikarboxylovou, vinnou, tereftalovou a isoftalovou.

Diepoxidy, jež mohou být použity při provádění tohoto vynálezu zahrnují diglycidylethery dihydroxylových fenolů, jako jsou ty, jež jsou popsány v U.S. patentech 5 246 751, 5 115 075, 5 089 588, 4 480 082 a 4 438 254, nebo diglycidylestery dikarboxylových kyselin, jako jsou ty, jež jsou popsány v U.S. patentu 5 171 820. Jiné vhodné diepoxidy zahrnují epoxidové pryskyřice založené na $\alpha\omega$ -diglycidyloxyiso-

25.05.00

propyliden-bisfenolu (komerčně známé jako epoxidové pryskyřice sérií D.E.R.TM 300 a 600), epoxidové pryskyřice založené na $\alpha\omega$ -diglycidyl oxytetraabromisopropyliden-bisfenolu, jako je QuatrexTM 6410, což jsou oba produkty The Dow Chemical Company. Výhodnými diepoxidy jsou epoxidové pryskyřice, jež mají epoxidovou ekvivalentní hmotnost od 100 do 4 000. Nejvýhodnější diepoxidy jsou diglycidyl ethery bisfenolu A, 4,4'-sulfonyldifenolu, 4,4'-oxydifenolu, 4,4'-dihydroxybenzofenonu, resorcinolu, hydrochinonu, 9,9'-bis(4-hydroxyfenyl)fluorenu, 4,4'-dihydroxybifenylu nebo 4,4'-dihydroxy- α -methylstilbenu a diglycidylestery dikarboxylových kyselin zmíněné dříve.

Monofunkční karboxylové kyseliny, jež mohou být použity při provádění tohoto vynálezu zahrnují kyselinu benzoovou, octovou a propionovou.

Reakce dikarboxylové kyseliny a diepoxidu obecně vyžaduje katalyzátor nebo jakýkoli materiál schopný katalýzy této reakce. I když může být použit jakýkoli materiál schopný katalýzy této reakce, výhodným katalyzátorem je oniový katalyzátor. Výhodné oniové katalyzátory zahrnují katalyzátory fosfoniových nebo amoniových solí. Výhodnější oniové katalyzátory zahrnují ethyltrifenylfosfonium jodid, tetrafenylfosfonium bromid a tetrakis(n-butyl)amonium bromid a odpovídající chlorid, jodid, bromid, acetát, mravenčan, fosfát, borát, trifluoracetát, oxalát a bikarbonát, přičemž nejvýhodnější je tetrakis(n-butyl)amonium bromid.

Podmínky, za nichž se reakce provádí nejvýhodněji, jsou závislé na řadě faktorů, včetně použitých konkrétních reaktantů a katalyzátoru, pokud se použije. Reakce se obecně provádí pod neoxidující atmosférou, jako je pokrytí dusíkem

nebo jiným inertním plynem. Reakce se provádějí čistě (bez rozpouštědla nebo jiného zředování).

Postup podle vynálezu lze provádět v otevřené nádobě nebo v extruderu nebo ve stroji pro injekční lití.

Následující příklady jsou jen pro účele vysvětlování a nejsou zamýšleny jako omezení rozsahu vynálezu. Pokud není uváděno jinak, všechny díly nebo procenta jsou podle hmotnosti.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Směs bisfenol A-diglycidyl etheru (epoxidová ekvivalentní hmotnost = 171,19, 20,0 g, 0,058 mol), kyseliny adipové (8,54 g, 0,058 mol), kyseliny benzoové (0,14 g, 0,01 ekvivalentu) a tetrabutylamonium bromidu (0,76 g, 0,002 mol) byla mechanicky míchána ve čtyř-uncovém kelímku a zahřívána hnízdem na teplotu obalu 150°C až 160°C. Při tavení a rozpouštění reaktantů se teplota reakční směsi exotermicky zvýšila na 164°C, po čemž se míchaná tavenina udržoval při asi 140°C. Vzorky odebírané v různých intervalech po nasazení reakce (viz Tabulku I níže) byly rozpustné v dimethylformamidu (DMF) a tudíž křížově neprovázané, a měly následující charakteristiky:

Tabulka I

<u>Reakční čas, min.</u>	<u>Mw^a</u>	<u>Mn^a</u>	<u>η_{inh}, dL/g^b</u>
5	43 770	11 899	0,37
10	56 011	13 577	0,41
120	146 387	13 622	0,54

^a Stanovené gelovou permeační chromatografií relativně k polystyrenovým standardům.

^b inherentní viskozita měřená při 25°C pro 0,5 g vzorku v 100 ml DMF.

Výsledky shrnuté v Tabulce I ukazují, že způsob podle vynálezu poskytuje rychle hydroxy-funkcionalizované polyestery o vysoké molekulové hmotnosti, přičemž tento materiál může stále ještě tolerovat prodloužené vystavení vysoké teplotě bez křížového provázání.

Srovnávací příklad A

Postup popsany v Příkladu 1 byl zopakován s reakční směsí neobsahující kyselinu benzoovou. Směs dala křížově provázaný, nerozpustný gel za 30 minut, což ukazuje, že přítomnost kyseliny benzoové je potřebná pro přípravu rozpustného, termoplastického produktu

Příklad 2

Směs bisfenol A-diglycidyl etheru (epoxidová ekvivalentní hmotnost = 171,19, 20,0 g, 0,058 mol), kyseliny adipové (8,54 g, 0,058 mol), kyseliny benzoové (0,14 g, 0,01 ekvivalentu) a benzyltriethylamonium chloridu (0,53 g, 0,002 mol) byla nechána polymerizovat jako v Příkladu 1. Po reakčním čase dvou hodin zůstal produkt hydroxy-funkcionalizovaného polyesteru rozpustný a termálně zpracovatelný a měl $\eta_{inh} = 0,50$.

Srovnávací příklad B

Reakční směs identická se směsí z Příkladu 2, ale neobsahující kyselinu adipovou, byla homogenně míchána po pět až deset minut při 140°C až 150°C. Zísakná čirá reakční směs byla umístěna do šesti malých nádobek a nechána polymerizovat 2 hodiny při 150°C až 160°C. Z reakční směsi byly periodicky odebírány vzorky a stanovovány jejich rozpustnosti a η_{inh} a výsledky jsou uvedeny v Tabulce II.

Postup shora je identický s postupem popsáním Kleem et al., *Polymer Bulletin*, 1995, sv. 35, strana 80, s tou výjimkou, že reakce byla vedena při vysoké teplotě 150°C až 160°C místo Kleeovy nízké teploty 90°C, k produkci hydroxy-funkcionalizovaných polyesterů o vysoké molekulové hmotnosti za dvě hodiny místo čtyřhodinového reakčního času potřebného v Kleeově metodě.

Tabulka I

<u>Reakční čas, min.</u>	<u>Rozpustnost v DMF</u>	<u>η_{inh} dL/g^b</u>
18	ano	0,29
29	ano	0,64
45	ano	0,72
60	ne	-

^b inherentní viskozita měřená při 25°C pro 0,5 g vzorku v 100 ml DMF.

Výsledky shrnuté v Tabulce II ukazují, že i když PHEE o vysoké molekulové hmotnosti lze produkovat v nepřítomnosti kyseliny benzoové za 45 minut, produkt takto vytvořený je tepelně nestálý a s dalším zahříváním se přetváří v nerozpustnou, křížově provázanou pryskyřici, neschopnou termoplastického zpracování.

Polymery vyrobené způsobem podle vynálezu jsou užitečné k výrobě nepropustných nádob a filmů, a při lití, extrudování a odlévání pryskyřic k výrobě litých, extrudovaných a pěnových výrobků, nádob, filmů, filmových laminátů nebo povlaků za použití konvenčních zpracovávacích technik, jako jsou extrudování, tlakové lití, injekční lití, tvarování foukáním a podobné zpracovávací techniky, běžně používané k produkci takovýchto výrobků. Příklady takovýchto výrobků zahrnují filmy, pěny, pláty, trubky, tyče, sáčky a krabice.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby hydroxy-funkcionalizovaných polyesterů, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje uvedení do kontaktu dikarboxylové kyseliny, nebo směsi dikarboxylových kyselin, s diepoxidem v přítomnosti monofunkční karboxylové kyseliny a katalyzátoru a v nepřítomnosti rozpouštědla za podmínek postačujících k vytvoření hydroxy-funkcionalizovaných polyesterů.
2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že dikarboxylovou kyselinou je kyselina jantarová, adipová, suberová, azaleová, sebaková, 1,10-dekandikarboxylová, 1,12-dodekandikarboxylová, 1,4-cyklohexandikarboxylová, vinná, tereftalová, isoftalová nebo jejich kombinace.
3. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že diepoxidem je diglycidylether dihydroxylového fenolu.
4. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že diepoxidem je diglycidyl ether bisfenolu A, 4,4'-sulfonyldifenolu, 4,4'-oxydifenolu, 4,4'-dihydroxybenzofenonu, resorcinolu, hydrochinonu, 9,9-bis(4-hydroxyfenyl)fluorenu, 4,4'-dihydroxybifenylu, 4,4'-dihydroxy- α -methylstilbenu a jejich kombinací.
5. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že diepoxidem je diglycidyl ester dikarboxylové kyseliny.

6. Způsob podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že diglycidyl esterem dikarboxylové kyseliny je diglycidyl ester kyseliny jantarové, adipové, suberové, azaleové, sebakové, 1,10-dekandikarboxylové, 1,12-dodekandikarboxylové, 1,4-cyklohexandikarboxylové, vinné, tereftalové, isoftalové nebo jejich kombinace.
7. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že diglycidyl ether nebo diglycidyl ester má epoxidovou ekvivalentní hmotnost od 100 do 4 000.
8. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že katalyzátorem je oniový katalyzátor.
9. Způsob podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že oniovým katalyzátorem je katalyzátor fosfoniové nebo amoniové solí.
10. Způsob podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že oniovým katalyzátorem je ethyltrifenylfosfonium jodid, tetrafenylfosfonium bromid nebo tetrakis(n-butyl)amonium bromid, chlorid, jodid, acetát, mravenčan, fosfát, borát, trifluoracetát, oxalát nebo bikarbonát.
11. Způsob podle nároku 10, v y z n a č u j í c í s e t í m, že oniovým katalyzátorem je tetrakis(n-butyl)amonium bromid.
12. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že katalyzátor je přítomen v množství od 0,001 do 10 molárních procent, bráno na počet molů dikarboxylové kyseliny v reakční směsi.

13. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že monofunkční karboxylovou kyselinou je kyselina octová, propionová nebo benzoová.
14. Poly(hydroxyester ether) vyrobený podle nároku 1.
15. Způsob výroby hydroxy-funkcionalizovaných polyesterů, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje uvedení do kontaktu dikarboxylové kyseliny, nebo směsi dikarboxylových kyselin, s diepoxidem v přítomnosti monofunkční karboxylové kyseliny a katalyzátoru a v nepřítomnosti rozpouštědla za teploty 150°C až 160°C dokud se reakční směs neroztaví.