



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UTBM

DOMANDA NUMERO	101989900090852
Data Deposito	22/11/1989
Data Pubblicazione	22/05/1991

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	G		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
G	02	F		

Titolo

COPOLIESTEREAMMIDE TERMOTROPICA, PROCEDIMENTO PER LA SUA PREPARAZIONE E SUO IMPIEGO

DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda una copoliestereammide termotropica ed il procedimento per la sua preparazione. L'invenzione riguarda anche l'impiego di tale copoliestereammide termotropica quale materiale autorinforzato o quale materiale di rinforzo per i polimeri termoplastici tradizionali.

Sono noti nella tecnica polimeri che sono capaci di mantenere un grado elevato di ordine intermolecolare allo stato liquido e che hanno perciò il comportamento caratteristico del cristallo liquido. In particolare sono note due classi di tali polimeri e più precisamente i polimeri liotropici, che danno luogo a sistemi ordinati in soluzione ed i polimeri termotropici, che danno luogo a sistemi ordinati in fuso.

Molti dei polimeri termotropici noti sono di natura poliestere con struttura completamente aromatica.

Nella tecnica sono noti anche alcuni polimeri termotropici, di natura poliestere, nella catena dei quali unità rigide (di natura aromatica) sono collegate tra di loro da segmenti flessibili (di natura alifatica), come ad esempio i poliesteri termotropici che contengono nella macromolecola unità derivanti da un acido bicarbossilico alifatico saturo e da 4,4'-diidrossibifenile, descritti da Asrar ed altri in Journal of Polymer Science, Polymer Ed., 21, 119 (1983) e da Krigbaum ed altri in Macromolecules, 16, 1271 (1983).

Nel brevetto U.S. 4.833.229 è descritto un copoliestere

termotropico che contiene nella macromolecola unità derivanti da da un acido bicarbossilico alifatico saturo, 4,4'-diidrossibifenile e acido 4-idrossibenzoico.

E' stato ora trovato, secondo la presente invenzione, che la sostituzione parziale delle unità derivanti da 4,4'-diidrossibifenile con unità derivanti da 4-amminofenolo, oppure la sostituzione parziale delle unità derivanti dall'acido 4-idrossibenzoico con unità derivanti dall'acido 4-amminobenzoico, nelle catene macromolecolari del copoliestere descritto nel brevetto U.S. 4.833.229, consente l'ottenimento di una copoliestereammide quale nuovo ed utile materiale. E' stato in particolare trovato che una tale copoliestereammide presenta caratteristiche termotropiche in un intervallo desiderato di temperature di mesofase e che nell'impiego quale materiale autorinforzato o quale materiale di rinforzo, esplica caratteristiche inaspettatamente migliorate, specialmente in relazione ai valori del modulo elastico e della tensione a rottura.

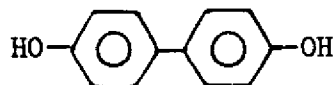
In accordo con ciò, in un primo aspetto, la presente invenzione riguarda una copoliestereammide termotropica, con struttura nematica della fase liquido-cristallina a temperature nell'intervallo da 215 a 320 gradi C, contenente nella macromolecola unità derivanti da:

(a) un acido alfa-omega bicarbossilico alifatico saturo:

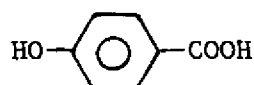


dove: n varia da 3 a 8;

(b) 4,4'-didrossibifenile:



(c) acido 4-idrossibenzoico:



e contenente additionally unit  derivanti da:

(d) acido 4-amminobenzoico:



con la condizione che siano rispettati i seguenti rapporti tra le unit :

$$(a)/(b) = 1/1;$$

$$[(c)+(d)]/(a) = \text{da } 0,5/1 \text{ a } 2,5/1;$$

$$(d)/[(c)+(d)] = \text{da } 0,05/1 \text{ a } 0,3/1;$$

oppure unit  derivanti da:

(d') 4-amminofenolo:



con la condizione che siano rispettati i seguenti rapporti tra le unit :

EX NOVO

MIV2844

Descrizione modificata
(art. 49 D.P.R. n. 398/1978)
Istanza dep. II

5

Eniricerche S.p.A.

11.06.1992

$$(a)/[(b)+(d')] = 1/1;$$

$$(c)/(a) = \text{da } 0,5/1 \text{ a } 2,5/1;$$

$$(d')/[(b)+(d')] = \text{da } 0,05/1 \text{ a } 0,3/1.$$

Quando la copoliestereammide secondo la presente invenzione contiene unità (d) derivanti dall'acido 4-amminobenzoico, i rapporti preferiti tra le unità sono i seguenti:

$$(a)/(b) = 1/1;$$

$$[(c)+(d)]/(a) = \text{da } 1/1 \text{ a } 2/1;$$

$$(d) / [(c)+(d)] = \text{da } 0,1/1 \text{ a } 0,15/1.$$

Quando la copoliestereammide secondo la presente invenzione contiene le unità (d') derivanti da 4-amminofenolo, i rapporti preferiti tra le unità sono i seguenti:

$$(a)/[(b)+(d')] = 1/1;$$

$$(c)/(a) = \text{da } 1/1 \text{ a } 2/1;$$

$$(d')/[(b)+(d')] = \text{da } 0,1/1 \text{ a } 0,15/1;$$

La copoliestereammide secondo la presente invenzione può essere ottenuta mediante copolimerizzazione in fuso di una miscela di un acido alfa,omega-bicarbossilico alifatico saturo, 4,4'-diacilossibifenile, acido 4-acilossibenzoico, e acido 4-acilamminobenzoico o 4-acilossianilide.

Esempi di acidi alfa,omega-bicarbossilici alifatici saturi (a), utili per gli scopi della presente invenzione, sono: acido suberico, acido sebacico ed acido adipico. Tra tutti è preferito l'acido sebacico.

Il 4,4'-diacilossibifenile preferito è 4,4'-diacetossi-

bifenile, ottenibile mediante reazione di 4,4'-diidrossibifenile con anidride acetica. L'acido 4-acilossibenzoico preferito è l'acido 4-acetossibenzoico ottenibile per reazione di acido 4-idrossibenzoico con anidride acetica. L'acido 4-acilamminobenzoico preferito è l'acido 4-acetilamminobenzoico ottenibile dall'acido 4-amminobenzoico per reazione con anidride acetica. La 4-acilossanilide preferita è la 4-acetossiacetanilide ottenibile per reazione del 4-amminofenolo con anidride acetica.

La reazione di copolimerizzazione viene condotta in presenza di catalizzatori come ossidi di stagno dialchilici, ossidi di stagno diarilici, biossido di titanio, biossido di antimonio e carbossilati di metalli alcalini o alcalino terrosi. Il catalizzatore preferito è l'acetato di sodio. E' generalmente conveniente utilizzare una quantità di catalizzatore variabile da 0,01 a 1 parte in peso per ogni 100 parti in peso dei monomeri sottoposti a copolimerizzazione.

La copolimerizzazione viene condotta riscaldando la miscela fino a fusione dei reagenti (circa 200-220 gradi C) ed innalzando progressivamente la temperatura fino a valori dell'ordine di 320 gradi C e preferibilmente fino a valori di circa 270-290 gradi C.

Durante la copolimerizzazione si sviluppa l'acido carbossilico corrispondente alla funzione acile introdotta ed in particolare acido acetico, quando la funzione acile è la funzione acetile, che viene allontanato dalla miscela di reazione. E'

conveniente operare a pressione ridotta, almeno nella parte finale della copolimerizzazione, per eliminare l'acido carbossilico sottoprodotto della reazione ed eventuali altri componenti di basso peso molecolare, in modo da aumentare il grado di polimerizzazione fino al livello desiderato. I tempi richiesti per la polimerizzazione possono generalmente variare da 1 a 10 ore e preferibilmente sono dell'ordine di 3-6 ore.

Alla fine della copolimerizzazione la copoliestereamide può essere sottoposta a purificazione, ad esempio tramite estrazione prolungata con solventi organici all'ebollizione, ad esempio con cloroformio o acetone bollenti, oppure per precipitazione da soluzioni in solventi organici.

La copoliestereamide così ottenuta presenta valori della viscosità inerente da 1 a 5 dl/g, quando questa determinazione venga effettuata a 60 gradi C, in soluzione di pentafluorofenolo, ad una concentrazione di 0,1 g/dl.

La caratterizzazione della copoliestereamide viene effettuata su campioni in polvere mediante diffrazione dei Raggi X, utilizzando un goniometro verticale Philips, munito di elettronica di conteggio degli impulsi ed utilizzando la radiazione $\text{Cu K}\alpha$.

Lo spettro di diffrazione dei Raggi X è generalmente caratterizzato dalla presenza di una sola riflessione molto intensa, ad un valore angolare 2θ compreso tra $19,5^\circ$ e $21,5^\circ$, indicativa di una fase cristallina pseudoesagonale (figure 1 e 2).

La copoliestereammide termotropica della presente invenzione presenta una temperatura di transizione da cristallo a mesofase nematica a valori da 215 a 260 gradi C, in funzione della composizione. La temperatura di transizione da mesofase nematica a stato isotropo è in ogni caso superiore a 320 gradi C. Le transizioni cristallo-mesofase nematica e mesofase nematica-stato isotropo vengono determinate tramite calorimetria differenziale a scansione (DSC) utilizzando una strumentazione Mettler TA 4000 e mediante microscopio ottico in luce polarizzata, dotato di tavolino riscaldante.

La copoliestereammide termotropica della presente invenzione può essere trasformata con le usuali tecniche di lavorazione quali lo stampaggio per iniezione e l'estrusione. Attraverso la tecnica dell'estrusione è possibile indurre orientazioni preferenziali nella direzione del flusso, che vengono esaltate mediante stiro. Dal punto di vista delle caratteristiche meccaniche, la copoliestereammide estrusa e stirata presenta valori del modulo elastico dell'ordine di 20-40 GPa e tensioni di rottura dell'ordine di 400-700 MPa.

La copoliestereammide termotropica della presente invenzione può anche essere utilizzata quale agente di rinforzo dei materiali termoplastici tradizionali, come ad esempio policarbonato, polietilentereftalato, polibutilentereftalato e nylon, in concentrazioni di 5-30 parti in peso di copoliestereammide per ogni 100 parti in peso di polimero termoplastico con

miglioramento delle caratteristiche meccaniche del materiale termoplastico, indotte dalla additivazione della copoliestereammide. Inoltre la copoliestereammide induce una riduzione significativa della viscosità della miscela, consentendo così di realizzare la filatura ad una temperatura inferiore alla temperatura richiesta per la trasformazione del polimero termoplastico e consentendo inoltre di sfruttare al meglio l'operazione di stiro a caldo.

Gli esempi sperimentali che seguono vengono riportati a maggior illustrazione della presente invenzione.

Esempio 1.

In un pallone a tre colli, munito di agitatore accoppiato ad un tenuta Brignole, tubo di immissione dell'azoto e condensatore, vengono caricati i seguenti reagenti:

-	acido sebacico	6,06 g	(30 mmoli)
-	4,4'-diacetossibifenile	7,69 g	(28,5 mmoli)
-	4-acetossiacetanilide	0,29 g	(1,5 mmoli)
-	acido 4-acetossibenzoico	10,8 g	(60 mmoli)
-	acetato di sodio	0,03 g	(0,37 mmoli)

La miscela viene portata a 220 gradi C con un bagno a sali fusi. A questa temperatura si ha completa fusione della massa di reazione che viene agitata sotto un leggero flusso di azoto. La temperatura di reazione viene innalzata a 270 gradi C nel tempo di 3 ore, mentre l'acido acetico viene distillato e condensato in un provettone mantenuto a -78 gradi C con anidride

carbonica secca. Durante questo periodo di tempo la viscosità del fuso aumenta gradualmente e contemporaneamente si riduce la velocità di agitazione. Successivamente il flusso di azoto viene eliminato ed il fuso viene sottoposto, sempre a 270 gradi C, ad una riduzione di pressione fino ad un valore finale di 10^{-2} mm Hg. La reazione prosegue in queste condizioni per altre 2 ore. Infine si raffredda, sempre sotto vuoto, fino alla temperatura ambiente.

La copoliestereammide così ottenuta viene mescolata con anidride carbonica secca, macinata finemente in un mulino a coltelli, estratta in un'apparecchiatura Soxhlet con acetone all'ebollizione per 8 ore e quindi seccata in stufa sotto vuoto a 70 gradi C per 2 ore. Si ottengono così 13,6 g di una copoliestereammide che presenta una viscosità inerente (I.V.) di circa 1,8 dl/g, determinata a 60 gradi C, in soluzione di pentafluorofenolo, ad una concentrazione di 0,1 g/dl. Inoltre la copoliestereammide presenta una transizione cristallo-mesofase nematica a 230 gradi C (determinazione DSC) ed il suo spettro di diffrazione ai raggi X è riportato nella figura 1.

Esempio 2.

Nel reattore dell'esempio 1 vengono caricati:

-	acido sebacico	6,05 g	(30 mmoli)
-	4,4'-diacetossibifenile	8,10 g	(30 mmoli)
-	acido 4-acetilammio benzoico	1,61 g	(9 mmoli)
-	acido 4-acetossibenzoico	9,18 g	(51 mmoli)

- acetato di sodio 0,03 g (0,37 mmoli)

Si opera come nell'esempio 1 e si ottengono 11 g di una copoliestereammide che presenta una viscosità inerente (I.V.) di circa 1,2 dl/g (determinazione a 60 gradi C, in soluzione allo 0,1 g/dl in pentafluorofenolo), con temperatura di transizione cristallo-mesofase nematica a 245 gradi C (determinazione DSC) e con uno spettro di diffrazione ai raggi X che è riportato nella figura 2.

Esempio 3.

La copoliestereammide ottenuta con la procedura dell'esempio 1 viene sottoposta ad un procedimento di filatura e stiro utilizzando un viscosimetro Rheoscope 1000 della Ceast equipaggiato con modulo tensile e con ugello conico con un semiangolo di 30 gradi e diametro di 1 mm. Si opera alla temperatura di 280 gradi C, con un rapporto di stiro nell'ambito da 50 a 150.

Le fibre così ottenute presentano moduli elastici compresi tra 20 e 30 GPa, tensioni di rottura tra 400 e 500 MPa ed allungamenti a rottura tra 3 e 2%.

Le caratteristiche meccaniche sono valutate con lo strumento Instron mod. 6025, con un gradiente di velocità di 0,5 min.⁻¹

Esempio 4.

La copoliestereammide ottenuta con la procedura dell'esempio 2 viene sottoposta ad un procedimento di filatura e stiro

utilizzando un viscosimetro Rheoscope 1000 della Ceast equipaggiato con modulo tensile e con ugello conico con un semiangolo di 30 gradi e un diametro di 1 mm. Si opera alla temperatura di 300 gradi C, con un rapporto di stiro nell'ambito da 150 a 300.

Le fibre così ottenute presentano moduli estensionali compresi tra 25 e 40 GPa, tensioni di rottura tra 500 e 700 MPa ed allungamenti a rottura tra 3 e 2%.

Le caratteristiche meccaniche vengono valutate con lo strumento Instron mod. 6025, con un gradiente di velocità di 0,5 min⁻¹.

* * *

RIVENDICAZIONI

1. Copoliestereammide termotropica, con struttura nematica della fase liquido-cristallina a temperature nell'intervallo da 215 a 320 gradi C, contenente nella macromolecola unità derivanti da:

(a) un acido alfa-omega bicarbossilico alifatico saturo:



dove: n varia da 3 a 8;

(b) 4,4'-didrossibifenile:



(c) acido 4-idrossibenzoico:

utilizzando un viscosimetro Rheoscope 1000 della Ceast equipaggiato con modulo tensile e con ugello conico con un semiangolo di 30 gradi e un diametro di 1 mm. Si opera alla temperatura di 300 gradi C, con un rapporto di stiro nell'ambito da 150 a 300.

Le fibre così ottenute presentano moduli estensionali compresi tra 25 e 40 GPa, tensioni di rottura tra 500 e 700 MPa ed allungamenti a rottura tra 3 e 2%.

Le caratteristiche meccaniche vengono valutate con lo strumento Instron mod. 6025, con un gradiente di velocità di 0,5 min⁻¹.

* * *

RIVENDICAZIONI

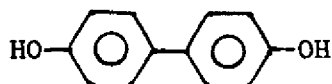
1. Copoliestereammide termotropica, con struttura nematica della fase liquido-cristallina a temperature nell'intervallo da 215 a 320 gradi C, contenente nella macromolecola unità derivanti da:

(a) un acido alfa-omega bicarbossilico alifatico saturo:

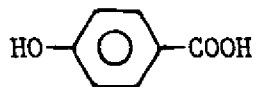


dove: n varia da 3 a 8;

(b) 4,4'-didrossibifenile:



(c) acido 4-idrossibenzoico:



e contenente additionallymente unità derivanti da:

(d) acido 4-amminobenzoico:



con la condizione che siano rispettati i seguenti rapporti tra le unità:

$$(a)/(b) = 1/1;$$

$$[(c)+(d)]/(a) = \text{da } 0,5/1 \text{ a } 2,5/1;$$

$$(d)/[(c)+(d)] = \text{da } 0,05/1 \text{ a } 0,3/1;$$

oppure unità derivanti da:

(d') 4-amminofenolo:



con la condizione che siano rispettati i seguenti rapporti tra le unità:

$$(a)/[(b)+(d')] = 1/1;$$

$$(c)/(a) = \text{da } 0,5/1 \text{ a } 2,5/1;$$

$$(d')/[(b)+(d')] = \text{da } 0,05/1 \text{ a } 0,3/1.$$

2. Copoliestereammide secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che contiene unità (d) derivanti dall'acido 4-amminobenzoico, con i seguenti rapporti tra le unità:

$$(a)/(b) = 1/1;$$

$$[(c)+(d)]/(a) = \text{da } 1/1 \text{ a } 2/1;$$

$$(d)/[(c)+(d)] = \text{da } 0,1/1 \text{ a } 0,15/1.$$

3. Copoliestereammide secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che contiene unità (d') derivanti da 4-amminofenolo, con i seguenti rapporti tra le unità:

$$(a)/[(b)+(d')] = 1/1;$$

$$(c)/(a) = \text{da } 1/1 \text{ a } 2/1;$$

$$(d')/[(b)+(d')] = \text{da } 0,1/1 \text{ a } 0,15/1;$$

4. Copoliestereammide secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto di avere una viscosità inerente da 1 a 5 dl/g, determinata a 60 gradi C, in soluzione di pentafluorofenolo, ad una concentrazione di 0,1 g/dl.

5. Procedimento per la preparazione della copoliestereammide secondo le rivendicazioni da 1 a 4 caratterizzato dal fatto che si copolimerizza in fuso di una miscela di un acido alfa,omega-bicarbossilico alifatico saturo, 4,4'-diacilossibifenile, acido 4-acilossibenzoico, e acido 4-acilamminobenzoico o 4-acilossianilide operando in presenza di un catalizzatore scelto tra ossidi di stagno dialchilici, ossidi di stagno diarilici, biossido di titanio, biossido di antimonio e carbossilati di metalli alcalini o alcalino terrosi e preferibilmente acetato di sodio, in quantità da 0,01 a 1 parte in peso per ogni 100 parti in peso dei monomeri sottoposti a copolimerizzazione, riscaldando la miscela fino a fusione dei reagenti (circa 200-220 gradi

C) ed innalzando progressivamente la temperatura fino a valori dell'ordine di 320 gradi C e preferibilmente fino a valori di circa 270-290 gradi C.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 5, caratterizzato dal fatto che l'acido alfa,omega-bicarbossilico alifatico saturo è scelto tra acido suberico, acido sebacico ed acido adipico ed è preferibilmente l'acido sebacico, il 4,4'-diacilossibifenile è 4,4'-diacetossibifenile, l'acido 4-acilossibenzoico è l'acido 4-acetossibenzoico, l'acido 4-acilamminobenzoico è l'acido 4-acetilamminobenzoico e la 4-acilossianilide è la 4-acetossiacetanilide.

7. Uso della copoliestereammide secondo le rivendicazioni da 1 a 4, nella preparazione di materiali autorinforzati in forma di fibra o di oggetti stampati.

8. Uso delle copoliestereammide secondo le rivendicazioni da 1 a 4, quale materiale di rinforzo dei polimeri termoplastici.

Il mandatario Dr. Carlo CIONI



22 NOV. 1989

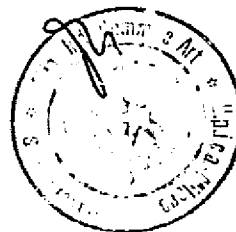
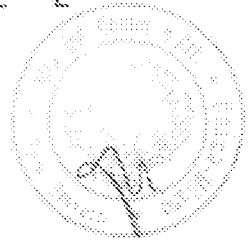
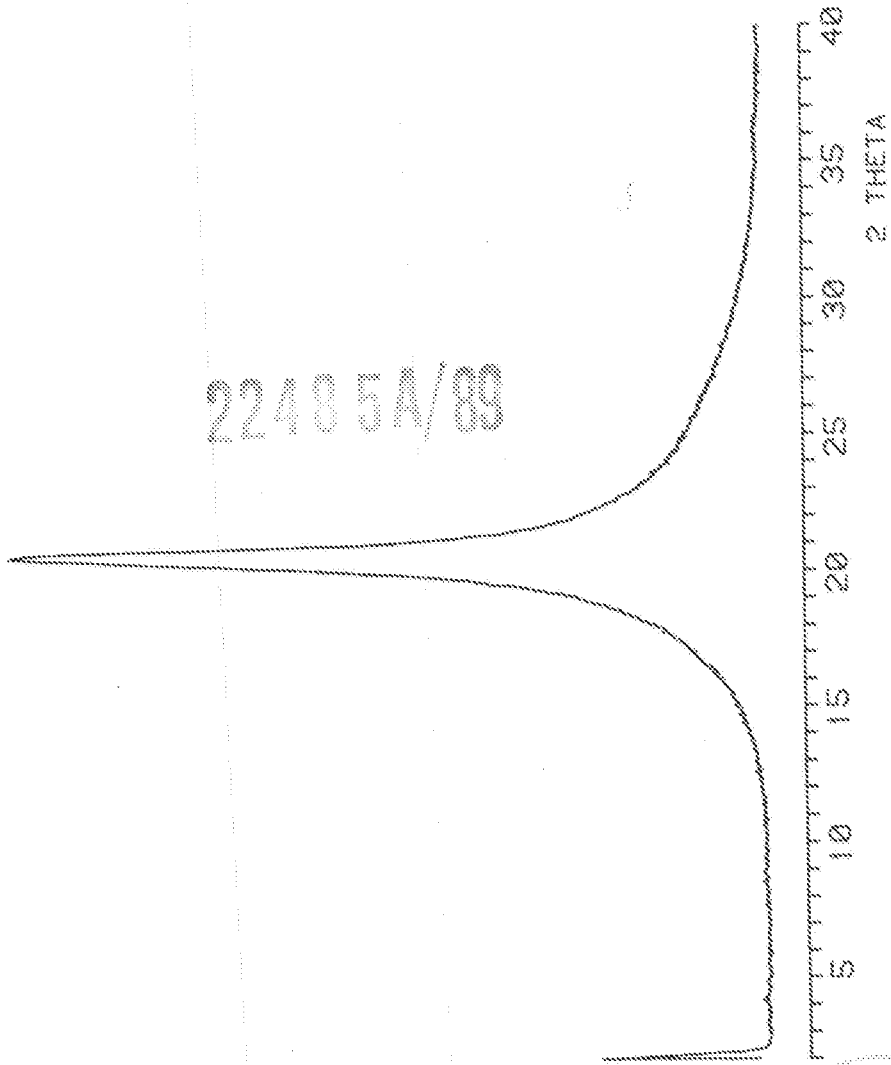
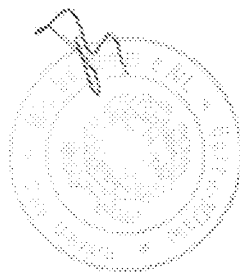
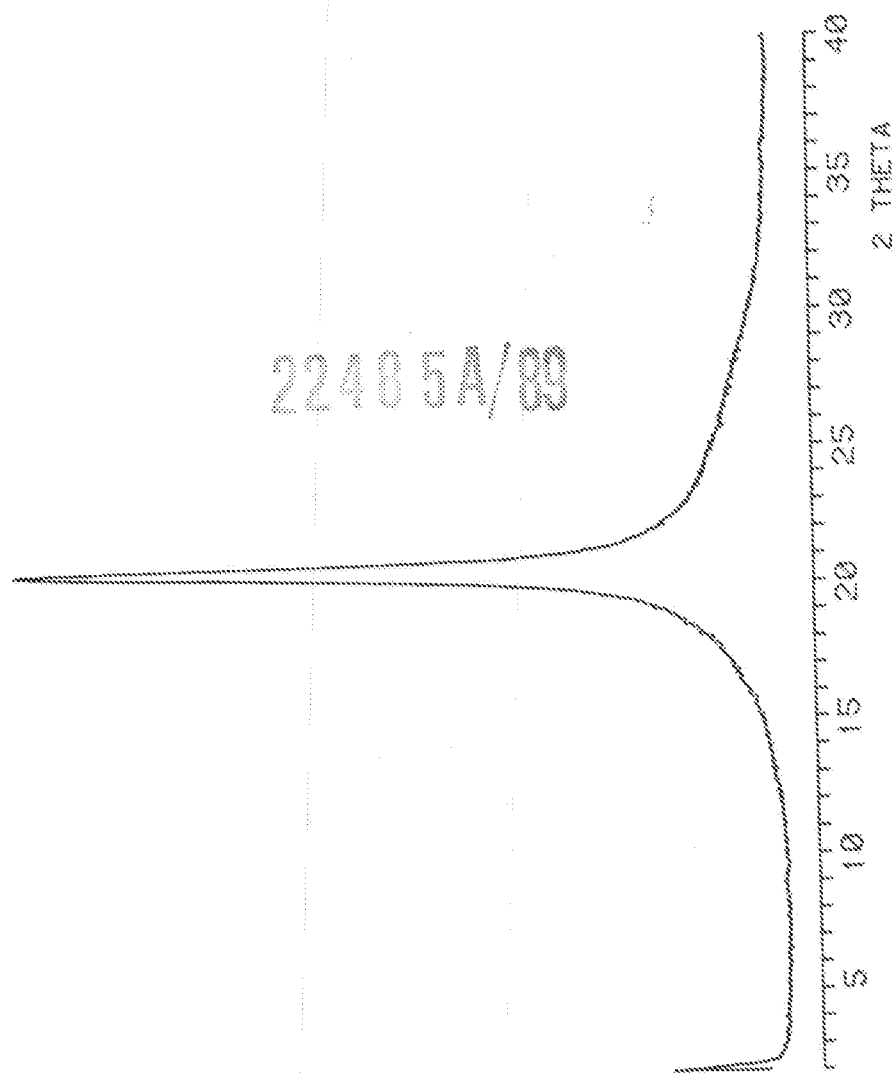


FIG. 1.



Handwritten signature or initials

FIG. 2.



Handwritten signature