



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 85 12 05 (P. 256663)

Pierwszeństwo \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 86 12 30

Opis patentowy opublikowano: 90 04 30

Int. Cl.<sup>4</sup> C08G 63/66  
C08J 3/20

Int. Cl.<sup>5</sup> C08G 63/672  
C08J 3/20

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego  
Polski Patent w Warszawie

**Twórcy wynalazku:** Zbigniew Rosłaniec, Henryk Wojcikiewicz, Janusz Kyzioł,  
Marek Sudoł

**Uprawniony z patentu:** Politechnika Szczecińska,  
Szczecin (Polska)

## Sposób wytwarzania kopoliestroeterów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kopoliestroeterów z dwuestrów aromatycznych kwasów karboksylowych dioli małowcząsteczkowych i oligodioli, w obecności katalizatorów polikondensacji oraz stabilizatorów.

Jednym z warunków prawidłowego przebiegu procesu wytwarzania kopoliestroeterów jest zastosowanie w procesie syntezy skutecznych stabilizatorów.

Znane dotychczas sposoby wytwarzania kopoliestroeterów prowadzi się w obecności przeciwutleniaczy fenolowych w szczególności ich pochodnych sterycznie zabezpieczonych, tak jak to przedstawiono w japońskich opisach patentowych nr 8 221 452 oraz 5 814 910, w obecności wielkowcząsteczkowych pochodnych fenoli — zgodnie z opisem patentowym USA nr 4 205 158, a także w obecności pochodnych II-rzędowych amin aromatycznych w szczególności p-fenylendwuamin, tak jak to przedstawiono w opisie patentowym USA nr 3 775 373.

Znane jest również z japońskiego opisu patentowego nr 58 173 121 stosowanie pochodnych fosforoorganicznych jako stabilizatorów procesu syntezy kopoliestroeterów.

Sterycznie zabezpieczone fenole są stosunkowo słabymi przeciwutleniaczami, stosowanie ich w procesie syntezy kopoliestroeterów pozwala jednak uzyskać produkt o czystej białej barwie, natomiast stosowanie p-fenylendiamin prowadzi do uzyskania polimerów zabarwionych, o odcieniu ciemnym.

Zabezpieczenie stabilności mieszaniny reakcyjnej podczas syntezy kopoliestroeterów oraz eksploatacji wyrobu można osiągnąć stosując rozwiązanie przedstawione w japońskim opisie patentowym nr 7 232 443, polegające na modyfikacji składu chemicznego polimeru.

Istota sposobu wytwarzania kopoliestroeterów z dwuestrów aromatycznych kwasów dokarboksylowych, dioli małowcząsteczkowych i oligodioli w obecności katalizatorów polikondensacji i stabilizatorów, polega na tym, że stabilizator wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej w postaci dyspersji w alkilenodiolu w ilości od 0,1 do 4 części wagowych pochodnej aminokarbazolu na 100 części wagowych oligodioli użytego do syntezy, a reakcję polikondensacji prowadzi się w temperaturze do 550 K, w atmosferze gazu obojętnego pod ciśnieniem poniżej 3 kPa, stosując pochodne aminokarbazolu o wzorze ogólnym I, gdzie R<sub>1</sub> i R<sub>2</sub> oznaczają wodór i/lub N-

aminoalkilofenyl o wzorze ogólnym 2, w którym  $R_3$  i  $R_4$  oznaczają wodór i/lub alkil i/lub cykloalkil i/lub aliklofenyl gdzie alkil stanowi łańcuch prosty lub rozgałęziony zawierający 1 do 8 atomów węgla.

Syntezę poliestroeterów prowadzi się w reaktorze ze stali kwasoodpornej wprowadzając do niego kolejno substraty reakcji oraz stabilizator w postaci dyspersji w oligooksyalkilenodiolu. Dyspersję antyutleniacza przygotowuje się mieszając w temperaturze 323 do 333 K antyutleniacz z oligooksyalkienodiolem aż do pełnego rozprowadzenia agregatów. Dyspersję antyutleniacza można przygotować też rozpuszczając antyutleniacz w diolu małowcząsteczkowym łącznie z octanem cynkowym. Tak uzyskaną mieszaninę rozprowadza się następnie w polioksylakilenodiolu i dodaje do środowiska reakcji. Reakcję syntezy poliestroeteru prowadzi się w atmosferze gazu obojętnego, najkorzystniej do tego celu azot.

Pochodne aminokarbazolu zabezpieczają mieszaninę reakcyjną eksploatacji przed utlenianiem, powodującym skutki uboczne w postaci pogorszenia się podstawowych własności fizykochemicznych kopoliestroeteru.

Niżej podane przykłady bliżej objaśniają sposób wytwarzania kopoliestroeteru zgodnie z wynalazkiem.

**Przykład I.** Do reaktora ze stali kwasoodpornej o pojemności  $1,5 \text{ dm}^3$  w temperaturze 400 K wprowadzono: 300 g tetraftalanu dwumetylowego, 210 g butandiolu, 178 g oligotetrawodorofuranodiolu o masie cząsteczkowej  $M = 1000$  z 1,8 g 1-/-N-/2-hydroksybenzylo/amino/ karbazolem oraz 0,21 g octanu cynku w postaci zdyspergowanej.

Mieszaninę reagentów podgrzano następnie do temperatury 440 K i utrzymując tę temperaturę mieszano przez okres 60 minut w atmosferze azotu. Jednocześnie z nad mieszaniny reakcyjnej odprowadzono wydzielający się metanol. Następnie temperaturę podwyższono stopniowo do 530 K i dodano 1,5 g wodoroheksabutoksytytanianu magnezowego, całość mieszano przez okres dalszych 60 minut, utrzymując ciśnienie 0,1 kPa i atmosferę azotu. W wyniku reakcji uzyskano polimer charakteryzujący się graniczną liczbą lepkościową  $GLL = 1,190$  oraz dobrymi własnościami przetwórczymi w zakresie temperatur od 470 do 520 K. Własności fizyczne polimeru zestawiono w tabeli pozycja 1.

**Przykład II.** Do reaktora jak w przykładzie I wprowadzono: 300 g tetraftalanu dwumetylowego, 210 g butandiolu — 1,4, 351 g oligooksyetylenodiolu o masie cząsteczkowej  $M = 1000$  w mieszaninie z 0,35 g 9-/N-benzyloamino/ karbazolu i 3,1 g tetra — 3/3,5-dwu-III rzędowego butylo-4-hydroksyfenylo/ propionianu pentaerytrytowego oraz 0,21 g octanu cynku w postaci dyspersji. Wszystkie składniki dokładnie wymieszano, mieszając przez okres 60 minut, i jednocześnie po oddestylowaniu 95% teoretycznej ilości metanolu dodano 1,5 g katalizatora tytanowo-magnezowego po czym podniesiono temperaturę mieszaniny do 540 K i utrzymując ciśnienie 0,1 kPa w atmosferze azotu mieszano zawartość reaktora przez dalsze 60 minut. Po zakończeniu reakcji, reaktor opróżniono pod ciśnieniem azotu. W wyniku reakcji uzyskano polimer charakteryzujący się graniczną liczbą lepkościową  $GLL = 0,98$  oraz dobrymi własnościami przetwórczymi w zakresie temperatur od 450 do 490 K. Własności fizyczne polimeru zestawiono w tabeli pozycja 2.

**Przykład III.** Do reaktora jak w przykładzie I wprowadzono: 350 g tetraftalanu dwumetylowego, 104 g oligooksyetylenodiolu o masie cząsteczkowej  $M = 1000$  w mieszaninie z 1,9 g 3,6-di-/N-/2-hydroksybenzylo/amino/-9-benzylokarbazolu, 168 g glikolu etylenowego oraz 0,245 g octanu cynkowego w postaci zdyspergowanej.

Mieszaninę reakcyjną podgrzano do temperatury 440 K, mieszając zawartość reaktora w atmosferze azotu do oddestylowania 95% teoretycznej ilości metanolu. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodano 0,175 trójtlenku antymonu zdyspergowanego w 10 g glikolu etylenowego i podgrzano do temperatury 545 K utrzymując ciśnienie 0,1 kPa przez 120 minut. Reaktor opróżniono pod ciśnieniem azotu, uzyskując polimer o granicznej liczbie lepkościowej  $GLL = 1,012$ . Spadek własności mechanicznych po starzeniu w temperaturze 423 K przez 168 godzin oznaczony metodą Geera nie przekroczył 10% wytrzymałości na rozciąganie i 15% wydłużenia w chwili zerwania.

Tabela

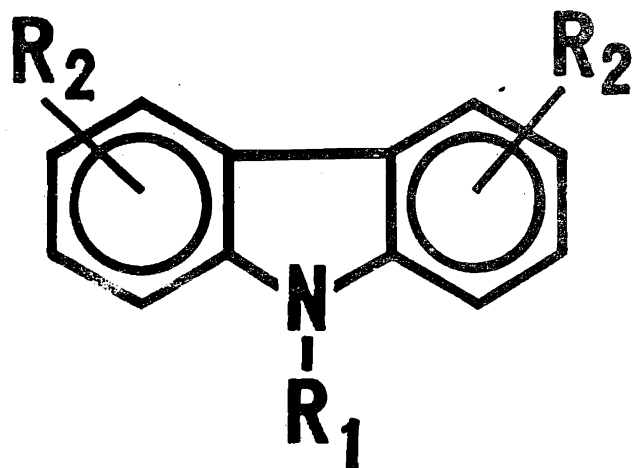
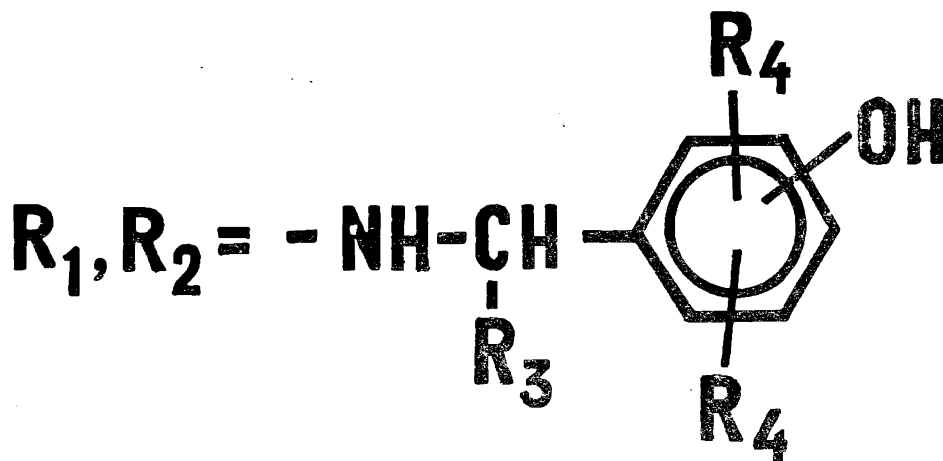
Lp	Polimer według przykładu	Graniczna liczba lepkościowa GLL	Barwa polimeru	Wskaźnik szybkości płynięcia WSP /g/ 10 min/ T/K/	Wytrzymałość na rozciąganie Rr /MPa/	Wydłużenie w chwili zerwania Er /%/	Twardość H/SH/
1	I	1,190	jasno-kremowa	0,46; 493	25,1	720	42 (D)
2	II	0,98	biała	4,4; 463	16,0	880	86 (A)
3	III	1,012	biała	6,1; 513	31,4	320	58 (D)

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kopoliestroeterów z dwustrów aromatycznych kwasów dikarboksylowych, dioli małowcząsteczkowych i oligodioli w obecności katalizatorów polikondensacji oraz stabilizatorów, **znamienny tym**, że jako stabilizator stosuje się pochodne aminokarbazolu w ilości od 0,1 do 4 części wagowych na 100 części wagowych aligodioli użytego do syntezy, a reakcję polikondensacji prowadzi się w temperaturze do 550 K, w atmosferze gazu obojętnego pod ciśnieniem poniżej 3 kPa.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się pochodne aminokarbazolu o wzorze ogólnym 1, gdzie R<sub>1</sub> i R<sub>2</sub> oznaczają wodór i/lub N-aminoalkilofenyl o wzorze ogólnym 2, w którym R<sub>3</sub> i R<sub>4</sub> oznaczają wodór i/lub alkil i/lub cykloalkil i/lub alkilofenyl gdzie alkil stanowi łańcuch prosty lub rozgałęziony zawierający 1 do 8 atomów węgla.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stabilizator wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej w postaci dyspersji w polioksyalkilenodioliu.

**Wzór 1****Wzór 2**