

(18)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 000 510
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 78100380.1

(51) Int. Cl.²: C 08 G 63/64, C 08 G 63/66

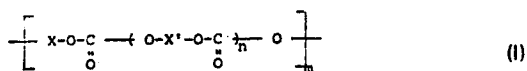
(22) Anmeldetag: 12.07.78

(30) Priorität: 20.07.77 DE 2732718

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.02.79 Bulletin 79/3(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB NL(71) Anmelder: Bayer Aktiengesellschaft Zentralbereich Patente,
Marken und Lizenzen Bayerwerk
D-5090 Leverkusen 1. (DE)(72) Erfinder: Lindner, Christian, Dr.
Riehler Strasse 200
D-5000 Köln 60. (DE)(72) Erfinder: Söling, Carlhans, Dr
Carl-Leverkus-Strasse 10
D-5068 Odenthal. (DE)(72) Erfinder: Bartl, Herbert, Dr
Eichendorffweg 10
D-5068 Odenthal. (DE)(72) Erfinder: Hardt, Dietrich, Dr.
Nietzschestrasse 8
D-5090 Leverkusen 1. (DE)

(64) Carbonatgruppen enthaltende Polyester.

(57) Carbonatgruppen enthaltende Polyester, die aus wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel



aufgebaut sind, in der

X den Rest eines Umsetzungsproduktes eines mehrwertigen Alkohols mit einer mehrwertigen aliphatischen Carbonsäure mit einem Molekulargewicht von 800 bis 3500,

X' = X oder den Rest eines aliphatischen Polyäthers vom Molekulargewicht 800 bis 3500 darstellt,

n = 0 oder 1 bis 10 und

m eine Zahl > 20 bedeutet,

wobei die Grenzviskosität im Tetrahydrofuran 0,8 bis 2,5 $\frac{\text{dl}}{\text{g}}$ ist.

EP 0 000 510 A1

BAYER AKTIENGESellschaft
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
G/bc

Carbonatgruppen enthaltende Polyester

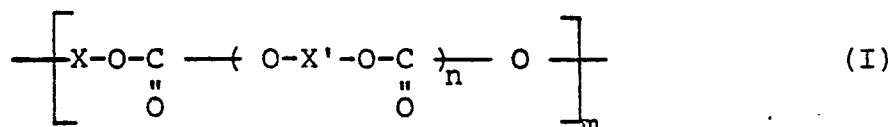
Die Erfindung betrifft Carbonatgruppen enthaltende aliphatische Polyester und ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Aliphatische Polyester können durch Kondensation von Diolen mit Dicarbonsäuren oder Dicarbonsäurederivaten oder durch Poly-

5 kondensation von Hydroxycarbonsäuren oder Lactonen hergestellt werden. Sie haben meist relativ niedrige Molekulargewichte bis zu einigen Tausend und können als Diolkomponenten bei der Herstellung von Polyurethanen verwendet werden. Es wurde gefunden, daß man Carbonatgruppen enthaltende ali-

10 phatische Polyester mit Molekulargewichten über 20 000 erhält, wenn man Polyesterdiole, bevorzugt mit Molekulargewichten \bar{M}_n von 800, insbesondere von 1400 bis etwa 3500, mit bifunktionellen Kohlensäurederivaten in möglichst äquimolaren Mengen im Vakuum (unterhalb 35 Torr, bevorzugt bei

15 25 bis 1 Torr) bei einer Temperatur zwischen 100°C und 300°C, vorzugsweise 130 bis 200°C, in Gegenwart von Katalysatoren polykondensiert und die dabei entstehenden Kondensationsprodukte abdestilliert. Molekulargewichte sind hier und im folgenden immer das Zahlenmittel (\bar{M}_n) des Molekulargewichts.

Gegenstand der Erfindung sind somit Carbonatgruppen enthaltende Polyester, die aus wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel



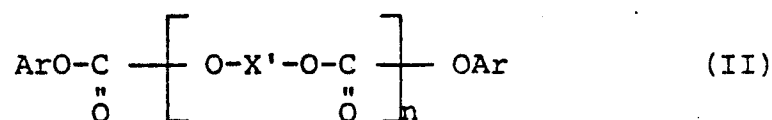
aufgebaut sind, in der

- 5 X der Rest eines Umsetzungsproduktes eines mehrwertigen Alkohols mit einer mehrwertigen aliphatischen Carbonsäure mit einem Molekulargewicht von 800 bis 3500 ist,
- X' = X oder den Rest eines aliphatischen Polyäthers vom Molekulargewicht 800 bis 3500 darstellt,
- 10 n ist = 0 oder 1 bis 10 und
- m eine Zahl > 20 , bevorzugt 22 bis 100, bedeutet, wobei die Grenzviskosität in Tetrahydrofuran (Staudinger-Index) $[\eta] \text{ } 0,8 \text{ bis } 2,5 \frac{\text{dl}}{\text{g}}$ ist.
- 15 Umsetzungsprodukte von mehrwertigen Alkoholen mit mehrwertigen aliphatischen Carbonsäuren sind bevorzugt solche von zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen Alkoholen mit vorzugsweise zweiwertigen aliphatischen Carbonsäuren. Anstelle der freien Carbonsäuren können auch deren
- 20 Anhydride oder Ester mit niederen Alkoholen oder deren Gemische verwendet werden. Die mehrwertigen Carbonsäuren sind bevorzugt acyclisch. Als Beispiele seien genannt Kohlensäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Hexahydrophthalsäurean-
- 25 hydrid, Glutarsäureanhydrid.

Als mehrwertige Alkohole kommen, gegebenenfalls im Gemisch miteinander, z.B. Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol,
 5 1,4-Bis-(hydroxymethylcyclohexan), 2-Methyl-1,3-propandiol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, Di-propylenglykol und Dibutylenglykol in Frage.

Die aus diesen Carbonsäuren und Alkoholen erhaltenen Umsetzungsprodukte stellen Polyester mit endständigen Hydroxylgruppen dar. Sie haben Molekulargewichte von ca. 800 bis ca. 3500, sie können durch die Formel $\text{HO}-\text{X}-\text{OH}$ symbolisiert werden, wobei X die oben angegebene Bedeutung hat. Wie bereits angegeben, entstehen die erfindungsgemäßen Carbonatgruppen enthaltenden Polyester aus diesen Polyestern mit endständigen Hydroxylgruppen durch Umsetzung mit bifunktionellen Kohlen-säurearyleestern.
 15

Bifunktionelle Kohlen-säurearylester sind insbesondere die der Formel (II)



worin

- 20 Ar ein substituierter oder unsubstituierter Arylrest mit 6 bis 18 C-Atomen, vorzugsweise mit 6 C-Atomen, ist,
 n = 0 oder 1 bis 10 ist und
 X' der bivalente Rest eines Polyesters oder Polyäthers, wie weiter oben definiert.

25 Solche Verbindungen sind bekannt.

Zur Umsetzung der Hydroxylgruppen enthaltenden Polyester und der Kohlensäurearylester sind geeignete Katalysatoren die Umesterungskatalysatoren, wie beispielsweise Alkali- oder Erdalkaliphenolate, Alkali- oder Erdalkalialkoholate und tertiäre Amine, wie beispielsweise Triäthylendiamin, Morpholin, Pyrrolidin, Pyridin, Triäthylamin oder Metallverbindungen wie Antimontrioxid, Zinkchlorid, Titan-tetrachlorid und Titansäure-tetrabutylester.

Der Katalysator wird in Mengen von 20 bis 200 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polykondensationskomponenten, verwendet. Die Katalysatormengen können unterschritten werden, wenn die Ausgangsprodukte bei Verwendung der sauren Katalysatoren keine basischen, bei Verwendung der basischen Katalysatoren keine sauren Verunreinigungen enthalten; möglichst geringe Katalysatormengen sind bevorzugt, um Eigenfarbe der Produkte zu vermeiden.

Vorzugsweise wird in Substanz umgesetzt, also in Abwesenheit von Lösungsmitteln. Es können jedoch auch unter den Reaktionsbedingungen inerte Lösungsmittel wie Kohlenwasserstoffe, insbesondere aromatische Kohlenwasserstoffe, verwendet werden.

Die Reaktionszeit richtet sich nach der Reaktionstemperatur, der Art und Menge des verwendeten Katalysators und nach dem gewünschten Molekulargewicht des Carbonatgruppen enthaltenden Polyesters. Im allgemeinen genügen 2 bis 48 Stunden, vorzugsweise 4 bis 24 Stunden.

Die entstehenden flüchtigen Kondensationsprodukte können während der Reaktion entfernt werden, bei diskontinuierlicher Verfahrensweise destillativ, bei kontinuierlicher Verfahrens-

weise durch fraktionierte Destillation. Bevorzugt wird mit Natriumphenolat als Katalysator eine Mischung aus Polyesterdiol und bifunktionellem Kohlensäurearylester, vorzugsweise Diphenylcarbonat, oder eine Mischung aus Diphenylcarbonat und Verbindungen der Formel (II) bei 110 bis 170°C polykondensiert und anschließend bei 170°C und höher durch Zufügen eines bifunktionellen Kohlensäurearylesters der Formel (II), bevorzugt mit $n \geq 1$, unter gleichzeitiger destillativer Abtrennung flüchtiger Kondensationsprodukte die Viskosität des Polykondensationsgemischs erhöht. Es erwies sich als günstig, die Polykondensation in Hochviskos-Reaktoren wie Knetern oder Schneckenmaschinen durchzuführen.

Die Polykondensation kann in bekannter Weise, z.B. durch Absenken der Reaktionstemperatur, Vernichten oder Entfernen des Katalysators oder durch sogenannte Stopper beendet werden. So hat es sich als vorteilhaft erwiesen, im Falle von Alkoholendgruppen Carbonsäurearylester und im Falle von Arylcarbonatendgruppen Alkohole als Stopper einzusetzen. Verwendet man bifunktionelle Verbindungen als Stopper, so ist es möglich, bei genauer Dosierung ein Abbrechen der Polykondensation unter Erhöhung des durchschnittlichen Molekulargewichtes zu erreichen.

Die erfindungsgemäßen Polyester können als polymere Weichmacher oder Zusatzstoffe für andere Kunststoffe verwendet werden, wobei ihre gute Kautschukeigenschaft, Alterungsbeständigkeit und hervorragende Verarbeitbarkeit im Gemisch mit anderen Kunststoffen besonders auffallend sind. Sie können auch je nach Molekulargewicht und chemischer Zusammensetzung als Klebstoffe, Dichtungsmaterialien oder zur Be-

schichtung von Textilien Verwendung finden.

Die Grenzviskosität (Staudinger-Index) $[\eta]$ wurde in Tetrahydrofuran bei 25°C gemessen und ist in $\frac{dl}{g}$ angegeben.

Zur Definition s. H.G. Elias "Makromoleküle", Hüthig & Wepf-
5 Verlag, Basel, Seite 265.

Beispiel 1

2000 Gew.-Teile eines Polyesterdiols aus Adipinsäure und einer Mischung aus n-Hexan-1,6-diol/Neopentylglykol im Verhältnis 65/35 vom mittleren Molekulargewicht \bar{M}_n 2000 (bestimmt durch OH-Zahl-Messung), 214 Gew.-Teile Diphenylcarbonat und 0,12 Gew.-Teile Natriumphenolat werden unter Rühren und einem Vakuum von 1,5 Torr 2 Stunden bei 130°C und 1 Stunde bei 150°C gerührt, wobei man flüchtige Polykondensationsprodukte, die zum größten Teil aus Phenol bestehen, abdestilliert. Unter fortgesetzter Destillation steigert man die Temperatur für 4 Stunden auf 180°C; während dieser Zeit werden 20 Gew.-Teile eines über -OCOO-Brücken verlängerten Polytetrahydrofurandiols mit Phenylcarbonatendgruppen (\bar{M}_n des Polytetrahydrofuran 2000, Verlängerungsgrad gleich 2) zudosiert, anschließend steigert man unter langsamem Rühren oder Kneten die Reaktionstemperatur auf circa 185 bis 190°C für 5 Stunden. Das Produkt, eine farblose kautschukartige Masse, besitzt einen Staudinger-Index $[\eta]$, gemessen in THF, von 1,5.

20 Beispiel 2

1800 Gew.-Teile eines Polyesterdiols aus Adipinsäure und n-Hexan-1,6-diol vom mittleren Molekulargewicht \bar{M}_n 1800 (bestimmt durch OH-Zahl-Messung), 214 Gew.-Teile Diphenylcarbonat und 0,11 Gew.-Teile Natriumphenolat werden unter Rühren und einem Vakuum von 0,5 Torr 2 Stunden bei 130°C und 1 Stunde bei 150°C gerührt, wobei man flüchtige Polykondensationsprodukte, die zum größten Teil aus Phenol bestehen, abdestilliert. Unter fortgesetzter Destillation steigert man die Temperatur für 4 Stunden auf 180°C; während dieser Zeit werden 35 Gew.-Teile eines über -OCOO-Brücken verlängerten Polyesterdiols mit Phenylcarbonatendgruppen (\bar{M}_n des Polyesterdiols 2150, bestehend aus Adipinsäure und n-Hexan-1,6-diol, Verlängerungsgrad gleich 2) zudosiert, anschließend steigert man unter langsamem Rühren oder Kneten die Reaktionstempe-

atur auf 190°C für 4 Stunden, löst dann das Reaktionsgemisch nach Abkühlen auf 120°C in 1 Liter Toluol, fügt unter guter Durchmischung 20 Gew.-Teile des oben genannten Polyesterdiols hinzu und dampft nun das Toluol im Vakuum ab, wobei man langsam
 5 die Innentemperatur des Reaktionsgemisches auf 220°C steigert; bei dieser Temperatur wird das Reaktionsgemisch 2 Stunden im Vakuum und sorgfältigem Abdampfen aller flüchtigen Produkte getrocknet. Das so gebildete farblose kautschukartige Material besitzt einen Staudinger-Index $[\eta]$, gemessen in THF, von 1,35.

10 Beispiel 3

1000 Gew.-Teile eines Polyesterdiols aus Adipinsäure und einer Mischung aus n-Hexan-1,6-diol/Neopentylglykol im Verhältnis 65/35 vom mittleren Molekulargewicht \bar{M}_n 2000 (bestimmt durch OH-Zahl-Messung), 107 Gew.-Teile Diphenylcarbonat und 0,12 Gew.-
 15 Teile Natriumphenolat werden unter Rühren und einem Vakuum von 1,5 Torr 2 Stunden bei 130°C und 1/2 Stunde bei 150°C gerührt, wobei man flüchtige Kondensationsprodukte, die zum größten Teil aus Phenol bestehen, abdestilliert. Nach Abkühlen des Gemisches auf 130°C fügt man eine Mischung aus 900 Gew.-Teilen eines Poly-
 20 esterdiols aus Adipinsäure und n-Hexan-1,6-diol vom mittleren Molekulargewicht \bar{M}_n von 1800 (bestimmt durch OH-Zahl-Messung) und 107 Gew.-Teile Diphenylcarbonat hinzu. Anschließend rührt man 2 Stunden bei 130°C und 2 Stunden bei 160°C unter fortwährender Abdestillation flüchtiger Produkte; man steigert die Tem-
 25 peratur für 4 Stunden auf 180°C; während dieser Zeit werden 22 Gew.-Teile eines über -OCCO-Brücken verlängerten Polytetrahydrofurandiols mit Phenylcarbonatendgruppen (\bar{M}_n des Polytetrahydrofurandiols 2000, Verlängerungsgrad 2) zudosiert; anschließend steigert man unter langsamem Rühren oder Kneten die Reaktions-
 30 temperatur für 2 Stunden auf 185°C und für 4 Stunden auf 200°C.

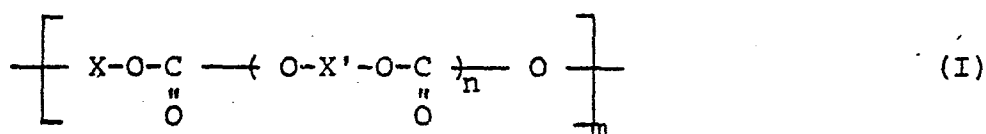
Das Produkt, eine farblose kautschukartige Masse, besitzt einen Staudinger-Index $[\eta]$, gemessen in THF, von 1,3.

Beispiel 4

2000 Gew.-Teile eines Polyesterdiols aus Adipinsäure und einer Mischung aus n-Hexan-1,6-diol/Neopentylglykol im Verhältnis 65 : 35 vom mittleren Molekulargewicht \bar{M}_n 2000 (bestimmt durch OH-Zahl-Messung), 214 Gew.-Teile Diphenylcarbonat und 0,12 Gew.-Teile Natriumphenolat werden unter Rühren und einem Vakuum von 1,5 Torr 2 Stunden bei 130°C und 1 Stunde bei 150°C gerührt, wobei man flüchtige Polykondensationsprodukte, die größtenteils aus Phenol bestehen, abdestilliert. Unter festgesetzter Destillation steigert man die Temperatur für 6 Stunden auf 180°C und 2 Stunden auf 195°C. Das so erhaltene Produkt, eine farblose kautschukartige weiche Masse, besitzt einen Staudinger-Index $[\eta]$, gemessen in THF, von 0,8.

Patentanspruch

Carbonatgruppen enthaltende Polyester, die aus wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel



aufgebaut sind, in der

- X den Rest eines Umsetzungsproduktes eines mehrwertigen Alkohols mit einer mehrwertigen aliphatischen Carbonsäure mit einem Molekulargewicht von 800 bis 3500,
- 5 X' = X oder den Rest eines aliphatischen Polyäthers vom Molekulargewicht 800 bis 3500 darstellt,
- 10 n = 0 oder 1 bis 10 und
- m eine Zahl > 20 bedeutet,

wobei die Grenzviskosität im Tetrahydrofuran 0,8 bis 2,5 $\frac{\text{dl}}{\text{g}}$ ist.



Europäisches
Patentamt

0000510
EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 78 10 0380

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	<u>FR - A - 1 401 635</u> (TEIJIN) * Seite 9, Beispiele 19 und 20; Seiten 12-13; Zusammenfassung *	1	C 08 G 63/64 C 08 G 63/66

	<u>DE - A - 1 964 998</u> (BAYER) * Seite 10, Patentanspruch 1 *	1	

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 08 G 63/64 C 08 G 63/66
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patent- familie, übereinstimmendes Dokument
NP	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 30-10-1978	Prüfer ST IEN ON