



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 04.12.75 (P. 185232)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 20.06.77

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1978

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.² C08G 63/18

Twórcy wynalazku: Zbigniew Brzozowski, Jędrzej Kielkiewicz, Bogusław Józwik

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania chemoodpornych poliestrów zdolnych do sieciowania pod wpływem promieniowania i podwyższonej temperatury

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania poliestrów o szczególnie dużej zdolności do sieciowania pod wpływem skojarzonego działania promieniowania, np. promieniowania ultrafioletowego, oraz oddziaływania termicznego.

Sposób otrzymywania chemoodpornych poliestrów oraz wykonanych z nich folii i powłok, znany jest z polskich opisów patentowych nr 76 736 i nr 76 755. Sposób ten polega na reakcji polikondensacji bisfenoli, w których atom węgla pomiędzy dwoma pierścieniami aryłowymi z podstawnikami lub bez podstawników, jest połączony podwójnym wiązaniem z ugrupowaniem CCl_2 , z chlorkami kwasów dwukarboksylowych lub ich mieszaniną, ewentualnie z estrami kwasów dwukarboksylowych lub ich mieszaniną. Po uformowaniu folii lub powłok z tak otrzymanego poliestru, przeprowadza się ich kondycjonowanie w temperaturze 135—320°C w czasie 1—10 godzin.

Okazało się jednak, że stopień usieciowania poliestru uzyskany na drodze kondycjonowania można wydawnie zwiększyć przez stosowanie w reakcji polikondensacji, obok bisfenolu zawierającego ugrupowanie CCl_2 , bisfenolu zawierającego grupy promienioczułe. Grupy te pod wpływem promieniowania ulegają wzbudzeniu elektronowemu, w wyniku czego powstają makrorodniki powodujące dodatkowe sieciowanie makrocząsteczek.

Sposób według wynalazku polega na reakcji polikondensacji, przy czym jednym z reagentów jest

2

mieszaniną bisfenoli niepromienioczułych, zdolnych do termicznego sieciowania, o wzorze ogólnym 1, w którym Ar oznacza pierścień benzenowy lub naftalenowy lub antracenowy, ewentualnie jedno lub wielokrotnie podstawiony atomami chlorowca i/lub rodnikiem alkilowym, i/lub rodnikiem arylowym i/lub rodnikiem alilowym i/lub rodnikiem metoksyłowym oraz bisfenoli promienioczułych o wzorze ogólnym 2, w którym X i Y oznaczają atom wodoru, i/lub grupę alkilową, i/lub grupę metoksyłową, i/lub atom chlorowca, zaś R oznacza ugrupowanie o wzorze 3 lub ugrupowanie o wzorze 4. W mieszaninie tej stosunek molowy bisfenoli niepromienioczułych do bisfenoli promienioczułych wynosi 99:1—20:80.

Drugim reagentem jest chlorek lub ester kwasów dwukarboksylowych aromatycznych lub alifatycznych lub ich mieszanina. Jako chlorki lub estry kwasów aromatycznych stosuje się pochodne kwasu ftalowego i/lub izoftalowego i/lub tereftalowego i/lub sebacynowego i/lub fumarowego, korzystnie mieszaninę chlorków tere- i izoftalilu w stosunku molowym 4:1—1:2.

Reakcję korzystnie prowadzi się na granicy fazy wodnej i fazy organicznej. Jako katalizator reakcji polikondensacji na granicy faz stosuje się sól amoniową lub fosfoniową lub sulfoniową w ilości 0,5—10% wagowych w stosunku do ilości użytych bisfenoli. Reakcję można również prowadzić w rozpuszczalniku lecz wówczas jako katalizator stosuje

się aminy III-rzędowe, jak np. trójetyloamina w ilości stechiometrycznej w stosunku do ilości bisfenoli. Graniczna liczba lepkościowa otrzymanego poliestru wyznaczona przez ekstrapolację zależności lepkości zredukowanej w funkcji stężenia do stężenia równego zero, w 1,1,2,2-czterochloroetanie, w temperaturze 25°C, wynosi 1,1–1,6. Utworzona z tego poliestru folię lub powłokę poddaje się naświetlaniu promieniowaniem ultrafioletowym lub promieniowaniem widzialnym, po uprzednim dodaniu do roztworu tego poliestru sensybilizatora, który jednocześnie powoduje przyspieszenie procesu sieciowania. W drugim etapie folię lub powłokę poddaje się kondycjonowaniu w temperaturze 180–300°C w ciągu 1–10 godzin. Istnieje również możliwość równoczesnego oddziaływania energii świetlnej i temperatury, co pozwala na uproszczenie procesu technologicznego.

Folie lub powłoki z tak uzyskanego poliestru stają się, w wyniku naświetlenia i kondycjonowania nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych. Charakterystyczna budowa makrocząsteczek tego poliestru zapewnia mu bardzo dobre właściwości mechaniczne, termiczne i dielektryczne. Folie wykonane z takiego poliestru są elastyczne i niełamliwe, odznaczają się ponadto własnościami samogaśnięcia.

Z otrzymanego sposobem według wynalazku poliestru można wykonać warstwy promienioczułe, które odznaczają się dużą przyczepnością do różnego rodzaju podłoży, zwłaszcza metalowych. W wyniku naświetlania takich warstw, np. promieniowaniem ultrafioletowym przez maskę, a następnie prowadząc proces wywoływania w rozpuszczalniku, uzyskuje się kopię obrazu z maski. Zdolność rozdzielania tych warstw oraz ich czułość na promieniowanie są bardzo wysokie. Dodatkowe hartowanie termiczne otrzymanej kopii w temperaturze 180–300°C w ciągu 1–10 godzin, wyraźnie poprawia właściwości ochronne usieciowanej warstwy poliestru na czynniki trawiące.

Przedmiot wynalazku jest zilustrowany w przykładach wykonania.

Przykład I. Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło wlewa się roztwór 12 g wodorotlenku sodowego (0,3 mola) w 150 ml wody i dodaje 20,23 g 2,2-bis(p-hydroksyfenylo)-1,1-dwuchloroetyleny (0,072 mola) i 4,788 g bis(p-hydroksyfenylo)acetonu (0,018 mola). Po całkowitym rozpuszczeniu wlewa się roztwór 2,52 g chlorku trójetylobenzyloamonioowego w 315 ml wody. Zawartość reaktora intensywnie miesza się wkraplając w ciągu 0,5 godziny roztwór 12,18 g chlorku tereftalilu (0,06 mola) i 6,09 g chlorku izoftalilu (0,03 mola) w 225 ml chlorku metylenu. Po wkropleniu mieszaninę reakcyjną miesza się intensywnie w ciągu 2 godzin utrzymując temperaturę 20°C.

Następnie dodaje się 900 ml chlorku metylenu i miesza w ciągu 0,5 godziny. Do mieszaniny tej dodaje się 20 ml 5% roztworu kwasu solnego. Zobojętnioną fazę organiczną wkrapla się do 1000 ml izopropanolu energicznie mieszając. Wytrącone kłaczkę o barwie jasnożółtej sączy się i przemywa w 500 ml izopropanolu. Otrzymany poliestr suszy się w temperaturze 20°C, a później w suszarce

próżniowej w temperaturze 50°C. Graniczna liczba lepkościowa w 1,1,2,2-czterochloroetanie w temperaturze 25°C wynosi 1,48.

Folie z tego poliestru poddane naświetleniu promieniowaniem ultrafioletowym w ciągu 30 minut, a następnie po ogrzewaniu w temperaturze 210°C w ciągu 4 godzin stają się nierozpuszczalne. Wytrzymałość na rozciąganie do zerwania tych folii ulega zwiększeniu z 560 kG/cm² na 780 kG/cm², a wydłużenie względne maleje z 10% na 2%.

Przykład II. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I z tą różnicą, że folie poddaje się jednoczesnemu działaniu promieniowania ultrafioletowego i podwyższonej temperatury. Folia ta staje się nierozpuszczalna a jej wytrzymałość na rozciąganie do zerwania wzrasta.

Przykład III. Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło i chłodnicę zwrotną wlewa się roztwór 20,23 g 2,2-bis(p-hydroksyfenylo)-1,1-dwuchloroetyleny (0,072 mola) i 4,788 g bis(p-hydroksyfenylo)acetonu (0,018 mola) w 400 ml 1,2-dwuchloroetanu. Roztwór ten ogrzewa się do temperatury 60°C. Po całkowitym rozpuszczeniu reagentów, do reaktora wlewa się roztwór 18,18 g trójetyloaminy (0,18 mola) w 350 ml 1,2-dwuchloroetanu.

Zawartość reaktora miesza się wkraplając w ciągu 0,5 godziny roztwór 18,27 g chlorku izoftalilu (0,09 mola) w 250 ml 1,2-dwuchloroetanu. Po wkropleniu mieszaninę reakcyjną miesza się przez 5 godzin, utrzymując temperaturę 60°C. Poliester wytrąca się i suszy analogicznie jak w przykładzie I. Graniczna liczba lepkościowa o 1,1,2,2-czterochloroetanie w temperaturze 25°C wynosi 1,2. Folia z tego poliestru poddana działaniu promieniowania ultrafioletowego w ciągu 30 minut, a następnie ogrzana w temperaturze 240°C w ciągu 2 godzin staje się nierozpuszczalna.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania chemoodpornych poliestrów zdolnych do sieciowania pod wpływem promieniowania i podwyższonej temperatury na drodze reakcji polikondensacji mieszaniny bisfenoli z chlorkami lub estrami kwasów dwukarboksylowych, **znamienny tym**, że mieszaninę bisfenoli nieświatłoczułych zdolnych do termicznego sieciowania o wzorze ogólnym 1, w którym Ar oznacza pierścień benzenowy lub naftalenowy lub antracenowy, ewentualnie jedną lub wielokrotnie podstawiony atomami chlorowca i/lub rodnikiem alkilowym, i/lub rodnikiem arylowym i/lub rodnikiem alilowym i/lub rodnikiem metoksylowym oraz bisfenoli światłoczułych o wzorze ogólnym 2, w którym X i Y oznaczają atom wodoru i/lub grupę alkilową i/lub grupę metoksylową i/lub atom chlorowca a R oznacza ugrupowanie o wzorze 3 lub ugrupowanie o wzorze 4, w której to mieszaninie stosunek bisfenoli nieświatłoczułych do bisfenoli światłoczułych wynosi 99:1–20:80; poddaje się reakcji z chlorkami lub estrami kwasów dwukarboksylowych aromatycznych, lub alifatycznych lub z ich mieszaniną, a utworzone z tego poliestru powłoki lub folie ulegają sieciowaniu pod wpływem promieniowania, jak ultrafioletowego lub promieniowania widzialnego, po uprzednim dodaniu do roz-

5

tworu tego poliestru sensybilizatora, oraz przez kondycjonowanie w temperaturze 180—300°C w czasie 1—10 godzin.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako chlorki lub estry kwasów dwukarboksylowych stosuje się pochodne kwasów ftalowego i/lub izoftalowego i/lub tereftalowego i/lub sebacynowego i/lub fumarowego lub ich mieszaniny, korzystnie mieszaniny chlorków tere- i izoftalilu w stosunku molowym 4:1—1:2.

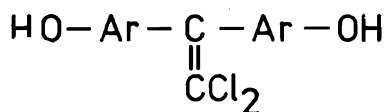
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję polikondensacji bisfenoli z chlorkami kwasów dwukarboksylowych prowadzi się na granicy faz lub w rozpuszczalniku.

6

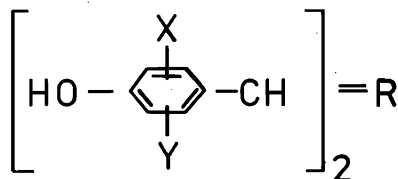
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że reakcję polikondensacji na granicy faz prowadzi się wobec soli amoniowych lub fosfoniowych lub sulfoniowych użytych w ilości 0,5—10% wagowych w stosunku do ilości bisfenoli.

5. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że reakcję polikondensacji w rozpuszczalniku prowadzi się wobec amin III-rzędowych, jak trójetyloamina, w ilości stechiometrycznej w stosunku do ilości bisfenoli.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako mieszaninę bisfenoli stosuje się korzystnie mieszaninę 2,2-bis(p-hydroksyfenilo)-1,1-dwuchloroetylen z bis(p-hydroksyfenilo)acetonem.



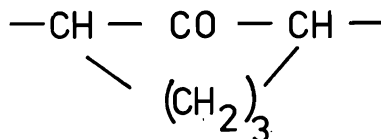
WZOR 1



WZOR 2



WZOR 3



WZOR 4