



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 15.04.1971 (P. 147536)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.1974

Opis patentowy opublikowano: 25.08.1975

Kl. 39b⁵, 17/003

MKP C08g 17/003

CZYTELNIKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Zbigniew K. Brzozowski, Stanisław Porejko, Janusz Kaczorowski

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania samogasnących powłokotwórczych poliarylanów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania samogasnących poliarylanów o wzorze 1, które są wykorzystywane do wytwarzania folii oraz powłok na powierzchniach metalowych, ceramicznych, drewnianych i innych.

Dotychczas stosowane sposoby otrzymywania tych produktów polegają na polikondensacji międzyfazowej dianu chlorobezwodnikami kwasów alkilo- i arylochwarkboksylowych, jak np. chlorki kwasu tereftalowego, izoftalowego, ortoftalowego, adypinowego, sebacynowego itp.

Znany jest również z opisu patentowego 51579 sposób otrzymywania samogasnących poliarylanów polegający na reakcji chlorobisfenoli, produktów kondensacji fenolu lub jego pochodnych z aldehydami chlorooctowymi ewentualnie ich chlorowanych pochodnych z chlorobezwodnikami kwasów dwukarboksylowych.

W sposobach tych proces polikondensacji przebiega w temperaturze obniżonej, w granicach 0—5°C, przy czym konieczne jest stosowanie środków powierzchniowo czynnych, co stanowi podstawową niedogodność. Ponadto poliarylany otrzymywane znanymi sposobami posiadają względnie nieduży ciężar cząsteczkowy a poza tym wykazują stosunkowo małą termostabilność oraz słabą rozpuszczalność, a wytwarzane z nich folie są kruche i w związku z tym wymagają dodatkowej plastyfikacji a także nie są w wystarczającym stopniu przezroczyste.

2

Wad tych i niedogodności nie wykazuje sposób według wynalazku, który polega na polikondensacji międzyfazowej 2,2-bis(4-hydroksyfenyl)-1,1-dwuchloroetyleny o wzorze 2 z mieszaniną chlorku kwasu tereftalowego o wzorze 3 i chlorku kwasu izoftalowego o wzorze 4 użytych w stosunku wagowym 4:1 — 1:1. Proces ten przebiega w obecności soli IV-rzędowych zasad amoniowych lub fosfoniowych lub antymoniowych lub arseniowych z jednoczesnym mieszanym. Stosunek fazy organicznej do nieorganicznej wynosi 1:2 — 1:4. Stwierdzono ponadto, że zamiast 2,2-bis(4-hydroksyfenyl)-1,1-dwuchloroetyleny można także stosować jego chlorowaną pochodną. W sposobie według wynalazku stosuje się 50—80 części wagowych 2,2-bis(4-hydroksyfenyl)-1,1 - dwuchloroetyleny i 20—50 części wagowych mieszaniny chlorku kwasu tereftalowego i chlorku kwasu izoftalowego. Sposób otrzymywania poliarylanów według wynalazku obrazuje schemat reakcji.

Poliarylany otrzymane sposobem według wynalazku posiadają wysoki ciężar cząsteczkowy i dzięki temu odznaczają się bardzo wysoką termoodpornością dochodzącą do 350°C, a wykonane z nich folie i powłoki wykazują dobre własności mechaniczne i optyczne, a przede wszystkim doskonałe własności dielektryczne takie jak współczynnik stratności dielektrycznej, skrótna oporność właściwa i wytrzymałość na przebicie a ponadto wyka-

zużą dużą przezroczystość, gładkość powierzchni i nie wymagają dodatkowej plastyfikacji.

Sposób według wynalazku charakteryzuje się nie tylko prostotą lecz również wysoką wydajnością, przekraczającą 90% wydajności teoretycznej.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony na przykładach wykonania, które nie ograniczają zakresu wynalazku.

Przykład I. 2 g czystego wodorotlenku sodu rozpuszcza się w 100 ml wody destylowanej i dodaje się porcjami 5,62 g chlorobisfenolu II. Otrzymany roztwór chlorobisfenolu umieszcza się w kolbie, dodając jako katalizator roztwór 0,55 g chlorku bezyłotrójetyloamoniowego w 70 ml wody destylowanej. W czasie intensywnego mieszania w temperaturze pokojowej wkrapla się przez 15 minut roztwór 3 g chlorku kwasu tereftalowego i 1 g chlorku kwasu izoftalowego w 50 ml chlorku metylenu. Po 3 godzinach mieszania dodaje się jeszcze 200 ml chlorku metylenu i miesza się przez następne 0,5 godziny. Następnie roztwór zakwasza się do pH = 1, dalej miesza się przez 0,5 godziny i umieszcza się w rozdzielaczu celem oddzielenia warstwy organicznej od wody. Oddzieloną warstwę organiczną przemywa się porcjami dwukrotnie 100 ml wody destylowanej. Przemytą porcję wlewa się cienkim strumieniem do 600 ml silnie ochłodzonego metanolu w czasie mieszania. Wytrącony biały, kłaczkowaty osad odsąca się i przemywa czystym metanolem. Produkt suszy się na powietrzu.

Przykład II. Postępuje się identycznie jak w przykładzie I z tą jednakże różnicą, że zamiast chlorobisfenolu II stosuje się chlorobisfenol IV w tej samej ilości.

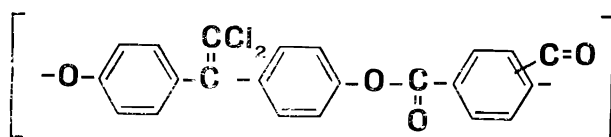
Przykład III. Do wykonania folii miesza się 1,7 g poliarylanu otrzymanego sposobem przedstawionym w przykładzie I lub w przykładzie II z kompozycją rozpuszczalników, składającą się z 60 g czterochloroetanu i 30 g chlorku metylenu. Po całkowitym rozpuszczeniu polimeru roztwór przefiltrowuje się i wylewa na dokładnie wypoziomowaną płytę lustrzaną umieszczoną w izolowanej i uszczelnionej komorze o wymuszonej cyr-

kulacji suchego i pozbawionego zanieczyszczeń powietrza. W tych warunkach roztwór poliarylanu poddaje się odparowaniu w ciągu 24 godzin a następnie suszy się w temperaturze 80°C przez 24 godziny, po czym wygrzewa się w temperaturze 130°C przez 5 godzin.

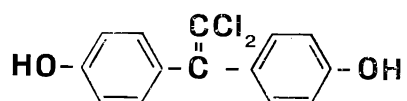
Otrzymana w ten sposób folia posiada lepkość zredukowaną mierzoną w czterochloroetanie $\eta_{\text{zred}} = 1,23$ podczas gdy folia wykonana z poliarylanu otrzymanego z chlorobisfenolu I posiada lepkość $\eta_{\text{zred}} = 0,83$. Termoodporność folii wykonanej w ten sposób wynosi 350°C podczas gdy termoodporność folii z poliarylanu otrzymanego z chlorobisfenolu I wynosi 260°C a z poliarylanu otrzymanego z dianu — 200°C. Współczynnik stratności dielektrycznej folii wykonanej w ten sposób, przy 1 KHz w temperaturze 25°C wynosi 7, a w temperaturze 180°C wynosi 12, podczas gdy wartości te dla folii z poliarylanu otrzymanego z chlorobisfenolu I wynoszą odpowiednio 30 i 480 a dla folii z poliarylanu otrzymanego z dianu — 40 i 84. Skrośna oporność właściwa w temperaturze 25°C dla folii wykonanej tym sposobem wynosi 2,5 · 10⁷, podczas gdy wartość ta dla folii wykonanej z poliarylanu otrzymanego z dianu wynosi 6 · 10¹⁰. Efekt samogaśnięcia folii wykonanej w ten sposób jest natychmiastowy.

Zastrzeżenie patentowe

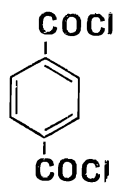
Sposób otrzymywania samogaśnących powłokotwórczych poliarylanów na dredze polikondensacji międzyfazowej chlorobisfenoli z chlorkiem kwasu tereftalowego i chlorkiem kwasu izoftalowego, **znamienny** tym, że 50—80 części wagowych 2,2-bis-/4-hydroksyfenylo/-1,1-dwuchloroetyleny, ewentualnie jego chlorowanej pochodnej, poddaje się reakcji, korzystnie w temperaturze pokojowej, z 20—50 częściami wagowymi mieszaniny chlorku kwasu tereftalowego i chlorku kwasu izoftalowego o stosunku wagowym 4:1 — 1:1, w obecności soli IV-rzędowych zasad amoniowych lub fosfonowych lub antymoniowych lub arseniowych, przy czym stosunek organicznej do nieorganicznej fazy wynosi 1:2 — 1:4.



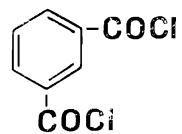
WZÓR 1.



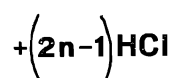
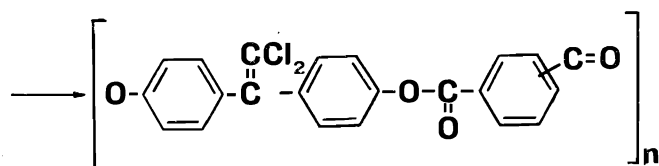
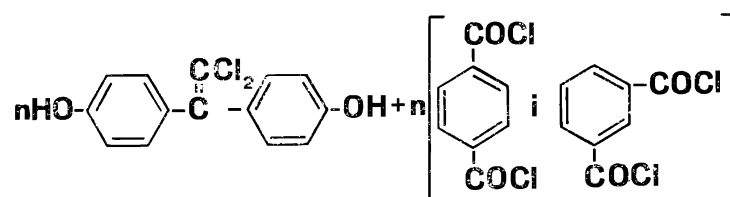
WZÓR 2.



WZÓR 3.



WZÓR 4.



SCHEMAT