



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 12. X. 1963 (P 102 738)

Pierwszeństwo: 16 X. 1962 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 10. XII. 1969

Kl. 22 g, 7/01

22g, 3/48

MKP C 09 d, 3/48

UKD

Właściciel patentu: Chemische Werke Witten Gesellschaft mit Be-
schränkter Haftung, Witten/Ruhr (Niemiecka Re-
publika Federalna)

Sposób wytwarzania lakierów piecowych nadających się do powłok odpornych termicznie

1

Dotychczas lakiery piecowe otrzymuje się w ten sposób, że kwas tereftalowy i/lub izoftalowy albo pochodne tych kwasów, przekształca się przez reakcję z glikolami i innymi alkoholami wielowodorotlenowymi, zwłaszcza gliceryną, na w zasadzie liniowe lub słabo rozgałęzione poliestry, które posiadają wolne grupy hydroksylowe. Te produkty można przeprowadzić w stan nierozpuszczalny, nie-
topliwy drogą znanych reakcji usieciowania na przykład z dwuizocyjanianami lub estrami, jak na przykład tytanianami, alkilowymi. Tego rodzaju produkty stosuje się zwłaszcza jako środki wiążące dla lakierów izolacyjnych do przewodów elektrycznych. Okazuje się jednak, że otrzymane w wyżej opisany sposób powłoki nie wykazują wystarczającej do tego celu odporności na gwałtowne zmiany temperatury.

Wiadomo dalej, że powłoki odporne na wysoką temperaturę, stosowane zwłaszcza do przewodów elektrycznych, otrzymuje się w ten sposób, że dwubezwodniki aromatycznych kwasów czterokarboksylowych, zwłaszcza dwubezwodnik kwasu piromelitowego poddaje się reakcji w niższych temperaturach z aromatycznymi, ewentualnie wielopierścieniowymi dwuaminami, w szczególności 4,4'-dwuaminodwufenyloeterem, w obecności silnie polarnego rozpuszczalnika, który nie zawiera atomów wodoru, mogących reagować z grupami bezwodnika.

Tym sposobem otrzymuje się roztwory liniowych

2

poliamidów, które obok grup karboamidowych posiadają sąsiednie wolne grupy karboksylowe. Po ulotnieniu się rozpuszczalnika poliamidy te podczas ogrzewania przechodzą w zasadniczo liniowe poliimidy, odszczepiając przy tym wodę. Poliimidy te dają nierozpuszczalne, topiące się tylko z rozkładem powłoki o doskonałych właściwościach mechanicznych i elektrycznych.

W przypadku jednak produktów nieutwardzonych niekorzystna jest ograniczona trwałość przechowywanych ciekłych lakierów, nawet w niższej temperaturze. Po krótkim czasie wskutek żelowania lakiery te nie nadają się do użytku. Próby zablokowania wolnych grup karboksylowych rozpuszczonych poliamidów przez utworzenie soli z organicznymi zasadami w celu uniknięcia niepożądanych reakcji żelowania poprawiły w sposób istotny zdolności przechowywania lakierów.

Stwierdzono obecnie, że otrzymuje się materiał dający odporne termicznie, wytrzymałe na gwałtowne wahania temperatury powłoki, nadające się zwłaszcza do przewodów elektrycznych, jeżeli mieszaniny alkoholi dwuwodorotlenowych i/lub wielowodorotlenowych z zawierającymi grupy imidowe kwasami dwukarboksylowymi o ogólnym wzorze 1, w którym $Ar' <$ oznacza grupę aromatyczną, a $> N - Ar'' - N <$ oznacza grupę dwuaminową, gdzie grupy aminowe znajdują się przy jednej lub kilku grupach fenylenowych i w których, w przypadku gdy w grupie dwuaminowej jest wiele grup feny-

lenowych, grupy te są ze sobą związane bezpośrednio wiązaniami C-C, grupami alkilenowymi, cykloalkilenowymi, heteroatomami lub grupami zawierającymi heteroatomy, ewentualnie w mieszaninie z aromatycznymi kwasami dwukarboksylowymi lub ich pochodnymi, poddaje się polikondensacji i rozpuszcza w odpowiednich rozpuszczalnikach.

Po dodaniu znanych, działających sieciująco substancji jako utwardzaczy, lakiery otrzymane sposobem według wynalazku utwardza się przez ogrzewanie.

Jako alkohole dwuwodorotlenowe mogą być według wynalazku stosowane na przykład poliglikole metylenowe, cykloalifatyczne diole, na przykład dwumetyloloocykloheksan, chininy; diole aromatyczno-alifatyczne, na przykład ksylilenoglikole lub produkty oksyetylowania dwuwodorotlenowych fenoli jak dwuhydroksyetoksydwufenylopropan lub dwuhydroksyetoksybenzeny. Jako wielowodorotlenowe alkohole mogą być stosowane na przykład gliceryna, pentaerytryt, trójmetylopropan, heksandiol, sorbit i podobne.

Jako rozpuszczalniki dla opisanych polikondensatów stosuje się na przykład krezole, ksylenole, alkohol dwuacetonowy, octan metyloglikolu, ewentualnie w mieszaninie z aromatycznymi węglowodorami.

Do utwardzania lakierów piecowych stosuje się znane substancje, działające sieciująco, jak tytaniowy alikilowy lub arylowy, rozpuszczalne w olejach sole Al, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Sn, Ti, V, Zn, Cd, Pb, Ca, poliizocyjaniany.

Kwasy dwukarboksylowe zawierające grupę imidową otrzymuje się przez reakcję bezwodników aromatycznych kwasów trójkarboksylowych, zwłaszcza bezwodnika kwasu trójmelitowego, z aromatycznymi dwuaminami o wzorze $2, \text{ w którym } \text{rodnik} > \text{N} - \text{Ar}' - \text{N} <$ ma wyżej podane znaczenie, w stosunku molowym 2 : 1 na zimno, ewentualnie w obecności obojętnego rozpuszczalnika. Otrzymany amid kwasu karboksylowego ogrzewa się, stosując rozpuszczalnik jako środek usuwający (przez destylację azeotropową) odszczepiającą się wodę reakcyjną.

Okazało się, że można również zrezygnować z osobnego otrzymywania tych zawierających grupy imidowe kwasów dwukarboksylowych, jeżeli mieszaninę złożoną z dwu i/lub wielowodorotlenowych alkoholi, aromatycznych kwasów dwukarboksylowych lub ich pochodnych, bezwodnika kwasu trójkarboksylowego i aromatycznej dwuaminy, mieszając ogrzewa się powoli w atmosferze azotu do temperatury wymaganej dla przeprowadzenia polikondensacji.

Ten prostszy sposób przeprowadzenia reakcji jest dzięki temu możliwy, że w mieszaninie reakcyjnej zdolnej teoretycznie do rozmaitych przemian, najłatwiej zachodzi prawdopodobnie reakcja addycji grupy aminowej do grupy bezwodnika kwasu trójkarboksylowego z utworzeniem grupy karboamidowej i stojącej do niej w położeniu orto wolnej grupy karboksylowej. Obie te grupy w wyższej temperaturze łatwo przechodzą w grupę imidową, co zachodzi nawet wtedy, gdy początkowo wolna są-

siadująca z grupą karboamidową grupa karboksylowa już ulega estryfikacji.

Przy takim przebiegu reakcji można przeprowadzić polikondensację mieszaniny wyjściowej, składającej się z 0,1 mola tereftalanu dwumetylowego, 0,1 mola bezwodnika kwasu trójmelitowego, 0,05 mola 4,4'-dwuaminodwufenylometanu i 0,25 mola glikolu etylenowego w obecności trójtlenku antymonu i octanu kadmowego jako katalizatorów. Otrzymuje się rozpuszczalny, topliwy produkt o współczynniku lepkości 0,5 (oznaczanie w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku 60 : 40% wagowych) w temperaturze 25°C; 1 g substancji w 100 ml roztworu.

Przy założeniu jakiegokolwiek innego mechanizmu reakcji tak dalece skondensowany produkt wskutek trójwymiarowego usieciowania musiałby być już nierozpuszczalny i nietopliwy.

Przez odporność na gwałtowne zmiany temperatury rozumie się odporność warstwy izolacyjnej przewodnika elektrycznego na zachodzący nagle wzrost temperatury. W przytoczonych niżej przykładach właściwość tę oznaczono w następujący sposób:

Z lakierowanego drutu sporządzono zwoje przez nawinięcie na rdzenie o różnych średnicach według DIN 46453. Wskutek tego powstają na drucie powłoki lakiernicze o różnym stopniu rozciągnięcia warstwy zewnętrznej. Zwoje druciane ogrzewano przez 15 minut w temperaturze 180°C i badano powstałe na powierzchni ewentualne rysy. Najlepszą odporność na gwałtowne zmiany temperatury wykazywał ten drut lakierowany, który przy największym wydłużeniu powłoki lakierniczej wytrzymywał działanie temperatury bez powstawania rys.

Przykład I. 2 mole bezwodnika kwasu trójmelitowego i 1 mol 4,4'-dwuaminodwufenylometanu ogrzewa się w ciągu 30 godzin w ksylenie, w wyniku czego następuje azeotropowe oddzielenie wody reakcyjnej. Otrzymany produkt ma liczbę kwasową 320, podczas gdy obliczona teoretycznie liczba kwasowa odpowiedniego dwukarboksydwuimidu wynosi 206, co odpowiada 0,26 mola produktu przemiany.

Produkt ten ogrzewa się z 297 g tereftalanu dwumetylowego (1,53 mola), 92 g gliceryny (1 mol) i 83 g glikolu etylenowego (1,34 mola) w obecności 0,8 g kaprylanu okowiu w atmosferze azotu, mieszając w ciągu około 8 godzin w temperaturze 195—230°C tak, że temperatura par utrzymuje się na stałym poziomie około 100°C. W toku reakcji odbiera się 130 ml destylatu, który składa się z metanolu, wody i małej ilości glikolu, tworzących się podczas estryfikacji tereftalanu dwumetylu.

Reakcję przerywa się przy lepkości roztworu = 0,089 oznaczonej dla roztworu zawierającego 1 g substancji rozpuszczonej w 100 ml mieszaniny zawierającej fenol i czterochloroetan (60 : 40% wagowych) w temperaturze 25°C. Otrzymuje się w temperaturze pokojowej twardą, kruchą, czerwono-brunatną żywicę, w której zawartość kwasu dwukarboksylowego zawierającego grupę imidową, produktu przemiany kwasu trójmelitowego i dwuami-

ny, wynosi 15% molowych całkowitej zawartości kwasów dwukarboksylowych (żywica A).

Przykład II. Stosunki ilościowe składników reakcji odpowiadają stosunkom podanym w przykładzie I, z tym wyjątkiem, że zamiast produktu reakcji bezwodnika kwasu trójmelitowego z dwuaminą wprowadza się 100 g bezwodnika kwasu trójmelitowego (0,52 mola) i 51,5 g 4,4'-dwuaminodwufenylometanu (0,26 mola). Składniki wyjściowe ogrzewa się mieszając przez około 2 godziny w temperaturze 195°C. Następnie postępuje się tak jak podano w przykładzie I (żywica B).

Przykład III. Stosunki ilościowe składników reakcyjnych odpowiadają stosunkom podanym w przykładzie II z tym wyjątkiem, że zamiast 4,4'-dwuaminodwufenylometanu wprowadza się 64,5 g 4,4'-dwuaminodwufenylosulfonu (0,26 mola). Sposób otrzymania odpowiada przykładowi II (żywica C).

Żywice A, B i C rozpuszcza się w stosunku: 35 części żywicy, 45 części krezolu, 19 części benzenu, 1 część polimerycznego tytanianu butylu i wypala się w postaci powłoki na drucie miedzianym o średnicy 0,6 mm.

Dane charakteryzujące proces wypalania

Długość pieca 2,00 m
Temperatura pieca 390°C
Ilość przejść 8
Szybkość przesuwania 4,2 m/minutę

Najważniejsze wyniki oznaczeń są zestawione w poniższej tablicy

	Żywica A	Żywica B	Żywica C
Odporność na ścieranie *	45	43	50
Wytrzymałość na gwałtowny skok temperatury 180°C 15 minut (zewnątrzne wydłużenie włókien)	50%	50%	50%
Temperatura mięknięcia DIN 46 453/12.1	295°C	290°C	320°C
Maksymalne zewnętrzne wydłużenie włókien ** po 500 godzinach starzenia w temperaturze 180°C	13%	25%	40%

* Odporność na ścieranie mierzona przez umieszczenie igły do szycia nr 11 o średnicy około 0,4 mm pionowo na przewodzie pokrytym lakierem i przesuwania na odcinku 10 mm tam i z powrotem dotąd, aż nastąpi zwarcie pomiędzy igłą i przewodem. Igła naciska przy tym z siłą 310 pędów na próbkę przewodu, liczba podwójnych przesuwów wynosi 60/minutę.

** Zewnętrzne wydłużenie włókien E_1 wylicza się według wzoru: $E_1 = d : [D + d] \cdot 100$, w którym d oznacza średnicę przewodu bez izolacji, a D oznacza wewnętrzną średnicę skrętki drutowej.

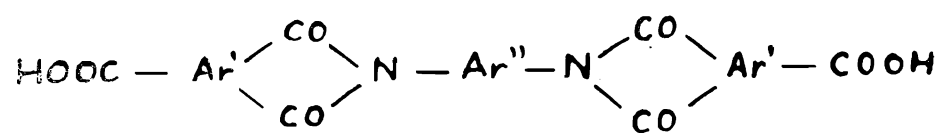
Twardość powierzchniowa (twardość ołówkowa) wszystkich żywic wynosi 4H, natomiast po 30 minutowym pozostawianiu w etanolu, benzenie, trójchloroetylenie, wodzie i octanie butylu w temperaturze 50°C wynosi ona między 3H i 4H, a po pozostawianiu w acetonie wynosi ona B.

Z podanych wartości wynika, że otrzymywane zgodnie z wynalazkiem żywice odznaczają się w porównaniu z innymi lakierami elektroizolacyjnymi do przewodów klasy cieplnej F, wyższą twardością i wytrzymałością na działanie rozpuszczalników oraz lepszą odpornością na gwałtowne zmiany temperatury. Dla wymienionych lakierów izolacyjnych z żywic tereftalanowych, odpowiada ona 30—40% wydłużenia zewnętrznego.

Własności elektryczne, jak współczynnik stratności przy różnych częstotliwościach i temperaturach oraz oporność izolacji w różnych warunkach, odpowiadają mniej więcej porównywanym politereftalanowym lakierom izolacyjnym do przewodów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania lakierów piecowych, nadających się do powłok odpornych termicznie, **znamienny tym**, że mieszaniny alkoholi dwuwodorotlenowych i/lub wielowodorotlenowych z zawierającymi grupy imidowe kwasami dwukarboksylowymi o ogólnym wzorze 1, w którym $Ar' <$ oznacza grupy aromatyczne, a $> N - Ar'' - N <$ oznacza grupy dwuaminowe, w których grupy aminowe znajdują się przy jednej lub kilku grupach fenylenowych i w których w przypadku, gdy w rodniku jest wiele grup fenylenowych, grupy te są ze sobą związane bezpośrednio wiązaniami C-C, grupami alkilenowymi, cykloalkilenowymi, heteroatomami lub grupami zawierającymi heteroatomy, ewentualnie w mieszaninie z aromatycznymi kwasami dwukarboksylowymi lub ich pochodnymi, poddaje się polikondensacji i rozpuszcza w odpowiednich rozpuszczalnikach.
2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna tym**, że ogrzewa się mieszaninę złożoną z alkoholi dwuwodorotlenowych i/lub wielowodorotlenowych, aromatycznych kwasów dwukarboksylowych lub ich pochodnych, bezwodnika kwasu trójkarboksylowego i aromatycznej dwuaminy o wzorze 2, w którym Ar'' ma znaczenie jak we wzorze 1.



Wzór 1



Wzór 2