

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

55 538

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 06.VIII.1966 (P 115 992)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10.VI.1968



Kl. ~~39 b, 22/00~~

39 b⁴, 47/00

MKP ~~C08k~~

C08f 47/00

UKD

Twórca wynalazku: dr inż. Zdzisław Hippe

Właściciel patentu: Instytut Farb i Lakierów, Gliwice (Polska)

Sposób sieciowania polimerów winylowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób sieciowania polimerów winylowych pod wpływem światła i w obecności organicznych sensybilizatorów.

Tworzenie wiązań poprzecznych, czyli sieciowanie, ma silny wpływ na właściwości chemiczne, fizyczne i technologiczne substancji wielkocząsteczkowych i z tego względu stanowi jeden z najważniejszych problemów chemii polimerów. Zazwyczaj usieciowanie polimerów powoduje zwiększenie twardości, modułu elastyczności, odporności na działanie sił rozrywających, podwyższenie temperatury topnienia i odporności właściwej, elektrycznej oraz zwiększenie odporności na działanie rozpuszczalników.

Sieciowanie polimerów pod wpływem światła w obecności organicznych sensybilizatorów jest przedmiotem kilku publikacji i patentów. I tak, w opisie patentowym Niemieckiej Republiki Federalnej nr 1062 007 z 1959 roku opisane jest sieciowanie polietylenu światłem w obecności 1,2-dwuchloroetylenu, alifatycznych związków chlorowcowych zawierających 3 atomy chloru w cząsteczce, chlorowanego benzenu lub naftalenu, albo częściowo lub całkowicie uwodornionego benzenu lub naftalenu. Według opisu patentu brytyjskiego nr 848 414 (1960 rok) można otrzymać polietylen odporny na działanie rozpuszczalników i mechanicznych uderzeń, przy pomocy fotosensybilizowanego sieciowania w obecności związków zawierających grupę karbonylową przyłączoną do pierścienia aro-

2

matycznego, grupę dwusiarczkową lub grupę dwufenyloaminową, na przykład acetofenonu, benzofenonu, dwufenyloaminy, benzoiny.

Patent amerykański nr 3014 799 z 1961 roku zastrzega sieciowanie polimerów węglowodorowych, na przykład polietylenu, światłem w obecności benzofenu, dwufenyloaminy, acetonu lub acetofenonu.

Znany jest także późniejszy patent francuski nr 1 369 014 z 1964 roku również zastrzegający sieciowanie polietylenu pod wpływem światła w obecności benzofenu.

Ogólnie można stwierdzić, że publikacje i zastrzeżenia patentowe na znane metody sieciowania polimerów pod wpływem światła dotyczą przede wszystkim polietylenu i polialkoholu winylowego, natomiast jako sensybilizatory wymienia się najczęściej benzofenon i acetofenon oraz ich pochodne, dwufenyloaminę i związki chlorowane, przy czym zakres długości fal stosowanego światła wynosi około 200—400 mμ.

W badaniach porównawczych stwierdzono, że wymienione sensybilizatory w stosunku do wielu polimerów winylowych są nieskuteczne. Na przykład próby usieciowania poliacetali winylowych wykazały, że zawartość frakcji żelu w polimerze, której wysoka wartość jest miarą aktywności sensybilizatora, wynosi w wypadku czystego polimeru około 0% (to znaczy polimer nie sieciuje pod wpływem światła), a w obecności znanych sen-

sybilizatorów, jak benzofenonu, wynosi 3,83%, antrachinonu 2,57%, chlorobenzenu 1,11%, pięciochlorofenolu 2,71%, oraz innych sensybilizatorów od 1,04 do 8%. Wymienione polimery naświetlane bez dodatku sensybilizatorów według wynalazku ulegają degradacji z rozerwaniem pierścieni acetalowych i wydzielaniem odpowiedniego aldehydu, pękaniem głównego łańcucha, tworzeniem pierścieni laktonowych i utworzeniem wiązań nienasyconych.

Przedmiotem wynalazku jest zastosowanie jako fotosensybilizatorów sulfotlenków.

W polimerach sensybilizowanych organicznymi sulfotlenkami wymienione przemiany zachodzą w znacznie zmniejszonym zakresie, natomiast zasadniczą reakcją jest powstawanie rzeczywistych wiązań poprzecznych z wysoką wydajnością. I tak na przykład powłoki z poliwinylbutyrali ulegają usieciowaniu zależnie od zastosowanego sensybilizatora z następującą wydajnością:

Sensybilizator	Zawartość frakcji żelu, % wagowe
sulfotlenek dwu-n-butyłowy	77,4
sulfotlenek dwu-n-amyłowy	69,0
sulfotlenek dwu-n-heksyłowy	65,5
sulfotlenek dwu-n-oktyłowy	59,7
sulfotlenek dwu-n-decyłowy	55,5
sulfotlenek etylowo-dodecyłowy	62,1
sulfotlenek dwubenzylowy	60,4
sulfotlenek dwufenyłowy	80,6
sulfotlenek dwu-L-naftyłowy	81,6

Powyższe rezultaty uzyskano przy dawce ekspozycyjnej światła około 75×10^{20} kwantów/cm².

Można zatem przypuszczać, że działanie sulfotlenków organicznych polega na wybiórczym skierowaniu wtórnych procesów fotolitycznych i uprzywilejowaniu tworzenia wiązań poprzecznych w polimerach.

Sposób sieciowania polimerów według wynalazku umożliwia ponadto zastosowanie do sieciowania polimerów światła o większej długości fali, rzędu 350–700 mμ. Stwarza to nowe, nieznane do tej pory możliwości bezpośredniego wykorzystania energii światła słonecznego do sieciowania tego typu polimerów. Stwierdzono na przykład podczas badań w warunkach naturalnych na stacjach badań terenowych w Sopocie i Gliwicach, że powłoki polimerowe sensybilizowane sposobem według wynalazku, już po kilku dniach ekspozycji usieciowane były z średnią wydajnością 55%, a w ciągu około 10-ciu dni wydajność podwyższyła się do około 75%.

Ogólna zasada postępowania w procesie sieciowania polimerów według wynalazku jest następująca:

Do roztworu polimeru wprowadza się sulfotlenek alkilowy, aryłowy, alkilowo-aryłowy lub ich mieszaninę w ilości 0,005% do 1,5%, licząc na masę polimeru. Tak otrzymanym lakierem pokrywa się dowolny przedmiot i po wyparowaniu rozpuszczalników naświetla jedną ze znanych metod światłem widzialnym, na przykład światłem zwykłej lampy kwarcowej filtrowanym przez szkło okienne. Czas naświetlania zależy od rodzaju polimeru, jego ilości, grubości warstwy naświetlanej, ilości i aktywności sensybilizatora, natężenia światła orazżądanego stopnia usieciowania.

Przykład: Do 100 gramów 15%-owego roztworu poliwinylbutyralu dodaje się około 0,15 g sulfotlenku dwufenyłu i po całkowitym rozpuszczeniu sensybilizatora pokrywa tak otrzymanym lakierem blachę ze stali, glinu, miedzi względnie dowolne inne podłoże, na przykład szkło lub tworzywo sztuczne. Po odparowaniu rozpuszczalników i uformowaniu się stałej powłoki polimerowej, naświetla się ją światłem o długości fali 350–700 mμ, przez okres czasu zależny od żadanego stopnia usieciowania. W ten sposób można uzyskać usieciowaną powłokę odporną na działanie rozpuszczalników o korzystnych własnościach mechanicznych.

Badania wykazały, że zdolność sensybilizowania reakcji sieciowania polimerów pod wpływem światła jest ogólną własnością organicznych sulfotlenków, na przykład postępując jak w podanym wyżej przykładzie, można usieciować polimer z wydajnością nawet 95% zawartości frakcji żelu, podczas gdy zastosowanie innych sulfotlenków, na przykład L-dwunaftyłowego, dwubenzylowego, dwu-n-butyłowego, dwu-n-amyłowego, etylowo-dodecyłowego lub innych, względnie ich mieszaniny, pozwala otrzymać wysokie wydajności frakcji żelu, rzędu 55–85%.

Powłoki polimerowe, sieciowane sposobem według wynalazku mogą znaleźć zastosowanie jako skuteczne środki ochronne o własnościach antykorozyjnych oraz chemoodpornych, przedmiotów, których ze względu na rozmiary nie można zabezpieczyć powłokami z polimerów termoreaktywnych, to znaczy sieciujących pod wpływem ciepła, na przykład żywicami akryłowymi, lakierami fenolowo-formaldehydowymi, mocznikowymi, melaminowymi i innymi. Odnosi się to szczególnie do dużych obiektów przemysłowych i konstrukcji, których rozmiary są zbyt wielkie aby można je było umieścić w współcześnie stosowanych piecach do wypalania powłok, względnie w wypadkach, w których technologia montażu nie przewiduje możliwości wypalania. Ponadto powłoki polimerowe sieciowane sposobem według wynalazku mogą znaleźć zastosowanie przy chemicznym frezowaniu metali w technologii otrzymywania obwodów drukowanych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób sieciowania polimerów winylowych przez wprowadzenie do polimeru sensybilizatora organicznego i naświetlanie wytworzonej

z polimeru powłoki światłem widzialnym, **znamienny tym**, że do polimeru wprowadza się jako sensybilizatory sulfotlenki organiczne, a wytworzoną z polimeru powłokę naświetla się światłem o długości fali 350—700 mμ.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako sensybilizatory stosuje się sulfotlenki organiczne aryłowe, alkilowe, aryłowo-alkilowe lub ich mieszaninę, w ilości 0,005% do 1,5% w stosunku do masy polimeru.