



OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

75 999

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 05.03.1973 (P. 161061)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.03.1974

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1975

Kl. 39b⁵, 30/02

MKP C08g 30/02

Twórcy wynalazku: Ludomir Tokarzewski, Jerzy Borek

Uprawniony z patentu tymczasowego: Uniwersytet Śląski w Katowicach,
Katowice (Polska)

Sposób otrzymywania odpornych mechanicznie i termicznie, samogasnących żywic konstrukcyjnych typu poliestrowo-mocznikowego

1

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania odpornych mechanicznie i termicznie, samogasnących żywic konstrukcyjnych, typu kombinowanego poli(estrowo-mocznikowego).

W dziedzinie tworzyw sztucznych ciągle trwają poszukiwania żywic samogasnących i obdarzonych cechą termoodporności, których palenie ustaje samoczynnie, po wyjęciu z bezpośredniej strefy płomienia. Dotychczas efekt ten osiąga się na przykład przez wprowadzenie do makrocząsteczki tworzywa atomów chloru lub fluoru. Na tej drodze udaje się uzyskać efekt samogaśnięcia tworzywa, lecz sprawa termostabilności jest zagadnieniem bardziej złożonym.

Odporność termiczna wiąże się bowiem ze specyficzną strukturą wewnętrzną makrocząsteczek, minimalnym naprężeniem wiązań i szczególnie trwałymi układami atomowymi, złożonymi ze skondensowanych pierścieni aromatycznych i heterocyklicznych. Często żywice odporne termicznie nie są samogasnące i przeciwnie.

Większość znanych dotychczas żywic o korzystnych własnościach termicznych ma bardzo wysoką temperaturę mięknięcia, co z jednej strony można uważać za zaletę, ale z drugiej poważnie utrudnia to i komplikuje przetwórstwo tych tworzyw. Surowce do wytwarzania takich tworzyw są trudno dostępne i kosztowne. W wielu przypadkach trwałe termicznie żywice, są równocześnie bardzo mało wytrzymałe mechanicznie, co znów ogranicza lub

2

stawia w ogóle pod znakiem zapytania ich wartość użytkową.

Celem wynalazku jest usunięcie dotychczasowych trudności i uzyskanie żywic mających jednocześnie dobre właściwości mechaniczne, termiczne i elektryczne, w oparciu o ogólnie dostępne surowce oraz nieskomplikowaną technologię wytwarzania.

Cel ten został osiągnięty dzięki zastosowaniu sposobu otrzymywania żywic według wynalazku.

Istota wynalazku polega na tym, że w pierwszej fazie procesu tworzy się oligoester o stopniu kondensacji 3—4, przez mieszanie i podgrzewanie w czasie około 2 godzin równomolarniej ilości epichlorohydryny glicerynowej i bezwodnika dwufunkcyjnego kwasu w roztworze dioksanowym lub obojętnym rozpuszczalniku, z dodatkiem 0,05 mola zasadowego katalizatora, a następnie w drugiej fazie utworzony oligoester miesza się w stosunku semiekwi do ekwimolarnego z wielofunkcyjnymi izocyjanianami aromatycznymi, najkorzystniej z izocynem PT według wzoru przedstawionego na rysunku i całość utrzymuje się w temperaturze od 100 do 200°C przez okres od 1 do 2 godzin. Jako bezwodnik dwufunkcyjnego kwasu stosuje się na przykład bezwodnik ftalowy lub bursztynowy. Żywice otrzymane sposobem według wynalazku cechuje stabilność termiczna, przy równocześnie dużej twardości, wytrzymałości mechanicznej na rozciąganie, zginanie i uderzenie. Ponadto otrzymana żywica jest tworzywem nierozpuszczalnym w wo-

dzie ani w żadnym rozpuszczalniku organicznym, oraz tworzywem samogasnącym, co należy do ważnych cech i zalet wynalazku. Korzystne są również własności elektryczne, jak duża oporność skrośna odporność dielektryczna na przebicie, mała wartość kąta stratności dielektrycznej. Do dalszych zalet sposobu według wynalazku należy stosowanie tanich i dostępnych surowców, prosty stosunkowo przebieg procesu oraz nieskomplikowane przetwórstwo gotowego produktu.

Przykład 1. 92,5 g epichlorohydryny glicerynowej (1 mol) oraz 148 g bezwodnika ftalowego (1 mol) miesza się z dodatkiem 150 g dioksanu jako rozpuszczalnika i wprowadza 6 g kollidyny (0,05 mola) jako katalizatora. Całość miesza się i ogrzewa do wrzenia przez okres 1,5 godziny. Roztwór przyjmuje zabarwienie żółtozielone. Po upływie podanego czasu, do mieszaniny wprowadza się 20 cm³ wody i krótko ogrzewa w celu zakończenia łańcucha reakcyjnego. Następnie, nieco rozcieńczony dioksan oddestylowuje się i kieruje do regeneracji. Pozostałość stanowi gotowy oligoester, który w zwykłej temperaturze jest półstałą, bezpostaciową masą. Otrzymany oligoester stanowi podstawę do drugiej fazy syntezy, przebiegającej ze współdziałaniem izocyjanianów. Stosunki 1/2 ekwimolarnie i ekwimolarnie komponentów dobiera się na podstawie oznaczonych wartości liczb hydroksylowych i karboksylowych oligoestru.

W drugiej fazie 724 g oligoestru miesza się na ciepło z 287 g 75%-owego izocynu PT o wzorze 1 i w temperaturze 150°C wygrzewa się przez okres 1,5 godziny. Uzyskaną żywicę rozdrabnia się. Temperatura mięknienia tej żywicy według Vicata wynosi 101°C, temperatura prasowania 180°C, temperatura początku rozkładu 400°C. Jej wytrzymałość na rozciąganie wynosi 270 kG/cm², wytrzymałość na zginanie 895 kG/cm², udarność $5,8 \frac{\text{kG} \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2}$.

Stała dielektryczna żywicy wynosi 2,3, oporność właściwa skrośna $2,7 \cdot 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$, wytrzymałość dielektryczna 42 kV/mm, kąt stratności dielektrycznej $\text{tg} \delta 1,03 \cdot 10^{-2}$. Żywica jest bardzo odporna na działanie wody, a jej nasiąkliwość pod działaniem H₂O po upływie 16 dni przebywania w wodzie wynosi tylko 0,5%. Żywica jest niewrażliwa na działanie większości rozpuszczalników organicznych, a tylko pod wpływem nielicznych lekko pęcznieje (dwumetyloformamid, dwumetylosulfotlenek).

Przykład 2. 95,5 g epichlorohydryny glicerynowej (1 mol) oraz 100 g (1 mol) bezwodnika bursztynowego miesza się z dodatkiem 150 g dioksanu jako rozpuszczalnika i wprowadza jeszcze około 6 g kollidyny (0,05 mola) jako katalizatora. Całość miesza się i ogrzewa przez okres 1,5 godziny, a następnie wprowadza się około 20 cm³ wody i krótko ogrzewa. Nieco rozcieńczony dioksan oddestylowuje się i kieruje do regeneracji. Pozostałość stanowi gotowy oligoester o barwie jasno-brunatnej i konsystencji półstałej. Następnie, w drugiej fazie, 641 g oligoestru otrzymanego z epichlorohydryny glicerynowej i bezwodnika bursztynowego miesza się na ciepło z 574 g 75%-owego izocynu PT, po czym wygrzewa się w temperaturze 150°C przez okres 1,5 godziny. Powstałą żywicę rozdrabnia się po ochłodzeniu. Uzyskany produkt ma temperaturę mięknienia według Vicata 135°C, temperaturę prasowania 220°C, temperaturę początku rozkładu 260°C. Wytrzymałość na rozciąganie żywicy wynosi: 370 kG/cm², wytrzymałość na zginanie $637,5 \frac{\text{kG} \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2}$, udarność $8,3 \frac{\text{kG} \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2}$. Stała dielektrycz-

na żywicy wynosi 2,4, oporność właściwa skrośna $2,9 \cdot 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$, wytrzymałość dielektryczna 32 kV/mm, kąt stratności dielektrycznej $\text{tg} \delta 2,5 \cdot 10^{-2}$. Opisywana żywica, podobnie jak produkt według przykładu 1, jest odporna na działanie większości rozpuszczalników, rozcieńczonych kwasów, zasad i wody.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania odpornych mechanicznie i termicznie, samogasnących żywic konstrukcyjnych typu poliestrowo-mocznikowego, **znamienny tym**, że najpierw w pierwszej fazie tworzy się oligoester o stopniu kondensacji 3—4 przez mieszanie i podgrzewanie w temperaturze wrzenia w czasie około 2 godzin równomolarniej ilości epichlorohydryny glicerynowej i bezwodnika dwufunkcyjnego kwasu w obojętnym rozpuszczalniku z dodatkiem 0,05 mola zasadowego katalizatora, a następnie w drugiej fazie, utworzony oligoester miesza się w stosunku semiekwi do ekwimolarnego z wielofunkcyjnymi izocyjanianami aromatycznymi, najkorzystniej z izocynem PT według wzoru przedstawionego na rysunku i utrzymuje w temperaturze od 100 do 200°C przez okres 1 do 3 godzin.

