



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

218769
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 D 251/34
C 09 D 5/25

(22) Přihlášeno 28 07 80
(21) (PV 5292-80)

(40) Zveřejněno 30 07 82

(45) Vydáno 15 04 85

(75)

Autor vynálezu

KŘÍŽ JAROSLAV ing. CSc., PŘIKRYL PETR ing., PRAHA

(54) Způsob přípravy modifikované isokyanurátové pryskyřice

1

Vynález se týká způsobu přípravy modifikované isokyanurátové pryskyřice, která je vhodným elektroizolačním materiálem, a řeší problém přípravy tepelně odolné a dostatečně reaktivní pryskyřice z nejedovatých surovin. Podstatou vynálezu je příprava isokyanurátové pryskyřice polykondenzací tris-(2-hydroxyethyl)isokyanurátu s kyselinou isoftalovou, glycerinem, pentaerythritolem, nenasycenými alifatickými karboxylovými kyselinami o 16 až 20 uhlíkových atomech a 2 až 3 dvojných vazbách a případně s alifatickou dikarboxylovou kyselinou o 6 až 9 uhlíkových atomech. Vynález se dá využít ve výrobě elektroizolačních laků.

2

Vynález se týká způsobu přípravy modifikované isokyanurátové pryskyřice a řeší problém výroby tepelně odolné pryskyřice pro elektroizolační účely, vyrobené za použití nejedovatých surovin a přitom dostatečně reaktivní s fenolformaldehydovými nebo melaminoformaldehydovými termosety.

Je známo, že lze připravit tepelně odolné pryskyřice na bázi modifikovaných oligoesterimidů, jak popisují například britský patentový spis č. 973 377 nebo československá autorská osvědčení č. 147 833, 147 939, 180 356 a 180 258. Tyto produkty však mají omezenou reaktivitu s fenolformaldehydovými termosety a zejména vyžadují ke své přípravě aromatické diaminy, u nichž byla v novější době zjištěna vysoká jedovatost a možnost karcinogenních účinků. Je dále známa příprava modifikovaných isokyanurátových pryskyřic, popisovaných americkým patentem č. 3 523 820, na bázi nenasyčených alifatických karboxylových kyselin, kyseliny isoftalové a tris-(2-hydroxyethyl)isokyanurátu, z něhož nejvýše polovina může být nahrazena jiným alifatickým triolem nebo diolem. Tyto produkty však vykazují nízkou reaktivitu s fenolformaldehydovými termosety a vyžadují ke svému dokonalému zesílení teploty vyšší než 150 °C. Kromě toho mají omezenou schopnost síťování reakcí se vzdušným kyslíkem a jsou díky vysokému obsahu isokyanurátových derivátů ekonomicky nevýhodné.

Podstata způsobu přípravy modifikované isokyanurátové pryskyřice reakcí tris-(2-hydroxyethyl)isokyanurátu, kyseliny isoftalové a nenasyčených karboxylových alifatických kyselin, který odstraňuje uvedené nedostatky, je, že 1 mol kyseliny isoftalové s 0,3 až 0,4 molu tris-(2-hydroxyethyl)isokyanurátu, 0,15 až 0,30 molu pentaerythritolu, 0,75 až 0,85 molu glycerinu, 0,75 až 0,85 molu směsných monokarboxylových kyselin vysýchavých olejů o 16 až 20 uhlíkových atomech a 5,8 až 9,5 mekv. dvojných vazeb/g a případně do 0,1 molu alifatické dikarboxylové kyseliny o 6 až 9 uhlíkových atomech se společně zahřívají při teplotě 150 až 235 °C za odvádění reakční vody.

Modifikované isokyanurátové pryskyřice, připravené způsobem podle tohoto vynálezu, mají proti dosud známým typům pryskyřic výhodu v zanedbatelné jedovatosti použitých surovin, ve velmi dobré rozpustnosti v snadno dostupných rozpouštědlech nízké až střední polaritě a ve zvýšené schopnosti vytvrzení jak reakcí se vzdušným kyslíkem, tak zejména tepelně nebo katalyticky urychlenou reakcí s fenolformaldehydovými kondenzáty.

Modifikované isokyanurátové pryskyřice, připravené způsobem podle tohoto vynálezu, jsou rozpustné v aromátech, jejich směsích s alkoholy a alifatickými uhlovodíky, v esterech a dalších rozpouštědlech niž-

ší polaritě. Obsahují nenasyčené skupiny, schopné reakce se vzdušným kyslíkem, a systém nenasyčených skupin a vysoce reaktivních hydroxylových skupin, umožňujících jejich rychlé vytvrzení reakcí s fenolformaldehydovými nebo melaminformaldehydovými kondenzáty, s polyisokyanáty nebo polyarylurethany při teplotách 120 až 150 °C a s organokřemičitými nebo organotitančitými sloučeninami při teplotách 140 až 180 °C.

Příklad 1

166,136 g (1 mol kyseliny isoftalové, 90,920 gramu (0,348 molu) tris-(2-hydroxyethyl)isokyanurátu (THEIC), 20,831 g (0,153 molu) pentaerythritolu, 74,138 g (0,805 molu) glycerinu, 14,615 g (0,100 molu) kyseliny adipové a 206,177 g (0,80 molu) směsných kyselin, získaných hydrolýzou sójového oleje a obsahujících 5,8 mekv/g dvojných C=C vazeb, se za míchání vyhřeje na 150 °C a dále se vyhřívá rychlostí 0,5 °C/min za současného odvádění reakční vody. Po dosažení 225 °C se teplota udržuje po dobu 2 hodin. Získá se 516,0 g pryskyřice o obsahu 0,294 mekv. COOH/g a 2,368 mekv. OH/g, rozpustné ve směsi xylen—butanol 3:1. Směs 43,0 % hmotnostních tohoto produktu, 24,1 % hmotnostních xylenu, 8,0 % hmotnostních butanolu a 24,9 % hmotnostních reaktivního fenolformaldehydového rezolu, známého pod obchodním označením Vianphen 881C geluje při 125 °C za 2,5 hodiny. Poskytuje při téže teplotě za 16 hodin polymerní povlak, odolávající krátkodobému zahřátí do 250 °C a trvalému tepelnému zatížení při 160 °C.

Příklad 2

166,136 g (1,0 mol) kyseliny isoftalové, 78,379 g THEIC (0,300 molu), 34,038 g (0,25 molu) pentaerythritolu, 78,282 g (0,85 molu) glycerinu, 193,05 g (0,75 molu) rafinované směsi monokarboxylových kyselin sójového oleje, obsahujících 0,61 · 10⁻² ekv. C=C/g, je společně zahříváno způsobem, popsaným v příkladu 1. Získá se 497,5 g pryskyřičného produktu o 0,317 mekv. COOH/g a 6,351 mekv. OH/g, rozpustný ve směsi xylen—butanol 3:1. Lak, připravený z tohoto produktu stejným způsobem jako v příkladu 1, geluje při 125 °C za 3,6 hodiny. Poskytuje při téže teplotě za 18 hodin polymerní povlak, odolávající tepelnému šoku při 255 °C a dlouhodobému zahřívání při 167 °C.

Příklad 3

166,136 g (1,0 mol) kyseliny isoftalové, 104,506 g (0,4 molu) THEIC, 34,038 g (0,25 molu) pentaerythritolu, 69,073 g (0,75 molu) glycerinu, 217,09 g (0,85 molu) monokarboxylových kyselin, získaných hydrolý-

zou dehydratovaného ricinového oleje a obsahujících 9,5 mekv. C=C/g, se společně zahřívá způsobem, popsaným v příkladu 1. Získá se 536,9 g pryskyřičného produktu o 0,262 mekv. COOH/g a 3,734 mekv. OH/g, rozpustného v xylenu. Lak, připravený z tohoto produktu stejným způsobem jako v příkladu 1, geluje za 2,4 hod. při 125 °C a poskytuje při této teplotě za 14 hodin polymerní povlak, odolávající krátkodobému zahřátí na 262 °C a dlouhodobému zahřívání při 172 °C.

Příklad 4

166,136 g (1,0 mol) kyseliny isoftalové, 90,92 g (0,348 molu) THEIC, 40,845 g (0,3

molu) pentaerythritolu, 73,678 g (0,8 molu) glycerinu, 20,225 g (0,1 molu) kyseliny sebakové a 191,55 g (0,75 molu) destilovaných monokarboxylových kyselin ricinového oleje, obsahujících 9,3 mekv. C=C/g, se společně za míchání vyhřívá od 150 do 230 °C rychlostí 0,4 °C/min. Po dosažení horní uvedené teploty se reakční směs udržuje při 230 až 235 °C po dobu 90 minut. Získá se pryskyřičný produkt o 0,278 mekv. COOH/g a 3,489 mekv. OH/g v množství 527,4 g. Lak, připravený z tohoto produktu způsobem, uvedeným v příkladu 1, geluje za 1,8 hod. při 235 °C a poskytuje za 8 hodin při této teplotě polymerní povlak, odolávající krátkodobému přehřátí na 255 °C a dlouhodobému tepelnému zatížení při 162 °C.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy modifikované isokyanurátové pryskyřice reakcí tris-(2-hydroxyethyl)isokyanurátu, kyseliny isoftalové a nenasycených karboxylových alifatických kyselin, vyznačený tím, že 1 mol kyseliny isoftalové s 0,3 až 0,4 molu tris-(2-hydroxyethyl)isokyanurátu, 0,15 až 0,30 molu pentaerythritolu, 0,75 až 0,85 molu glycerinu,

0,75 až 0,85 molu směsných monokarboxylových alifatických kyselin vysýchavých olejů o 16 až 20 uhlíkových atomech a 5,8 až 9,5 mekv. dvojných vazeb/g a případně do 0,1 molu alifatické dikarboxylové kyseliny o 6 až 9 uhlíkových atomech se společně zahřívají při teplotě 150 až 235 °C za odvádění reakční vody.