



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

203444

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 08 G 73/10

(22) Přihlášeno 14 08 78

(21) (PV 5297-78)

(40) Zveřejněno 30 06 80

(45) Vydáno 15 09 82

(75)

Autor vynálezu

STŘESKA MIROSLAV dipl. tech. a
KRÍŽ JAROSLAV ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob přípravy modifikované esterimidové pryskyřice

1

Vynález se týká způsobu přípravy modifikované esterimidové pryskyřice a řeší problém výroby tepelně odolné esterimidové pryskyřice, dobře rozpustné v neagresivních rozpouštědlech a přitom dostatečně reaktivní s fenolformaldehydovými termosetami, vyrobené za použití surovin o snížené jedovatosti.

Je známo, že lze připravit tepelně odolné pryskyřice, vhodné zejména pro elektroizolační účely, na bázi oligoesterimidů, jak popisuje například britský patent č. 9733777 nebo československý patent č. 147 833. Je dále známo, že nízkou rozpustnost těchto produktů lze zvýšit jejich modifikací monokarboxylovými kyselinami o dlouhém nasyceném alifatickém řetězci nebo jejich hydroxylderiváty, jak popisuje například československý patent č. 147 939. Takto modifikované pryskyřice mají však tu nevýhodu, že jsou pouze omezeně reaktivní s fenolformaldehydovými termosetami, které jsou jejich nejvhodnějšími a také nejlevnějšími síťovacími pro elektroizolační účely. Kromě toho se k výrobě těchto produktů používá 4,4'-diaminodifenylmethan, u něhož byla v novější době zjištěna vysoká jedovatost.

Je dále známa příprava modifikovaných isokyanuresterimidových pryskyřic o vysoké tepelné odolnosti a dobré rozpustnosti, ja-

2

kou popisuje například československý patent č. 180 256 a 180 258. Tyto pryskyřice však ke svému kvalitnímu síťování vyžadují obtížněji přístupná isokyanátová tvrdidla a k přípravě laků na jejich bázi je zapotřebí drahých alkylglykolesterů.

Modifikovaná esterimidová pryskyřice podle vynálezu, která odstraňuje uvedené nedostatky, se připraví tak, že se reakční produkt 1,9 až 2,2 moly anhydridu kyseliny trimellitové s 1 molem bis-(3-alkyl-4-aminofenyl)methanu, kde alkyl obsahuje 1 až 5 uhlíkových atomů, polykondensuje s 2,2 až 2,8 moly nenasyčené alifatické monokarboxylové kyseliny, obsahující 12 až 20 uhlíkových atomů a 1 až 3 dvojné vazby v alifatickém řetězci, z níž až 20 % hmot. může být nahrazeno dikarboxylovou nebo monokarboxylovou mastnou kyselinou o 6 až 20 uhlíkových atomech, s 3,3 až 4,2 moly kyseliny isoftalové, 3,0 až 3,5 moly ethylenglykolu a 3,0 až 3,5 moly glycerinu při teplotě 80 až 250 °C.

S výhodou se podle vynálezu postupuje tak, že se jako nenasyčená mastná kyselina použijí mastné kyseliny sójového oleje nebo mastné kyseliny dehydratovaného ricinového oleje.

Modifikované esterimidové pryskyřice, připravované způsobem podle tohoto vyná-

lezu, mají proti dosavadním typům pryskyřic tu výhodu, že se při velmi dobré rozpustnosti v snadno dostupných rozpouštědlech vyznačují zvýšenou reaktivitou s fenolformaldehydovými termosety, s nimiž po vypálení při teplotě 120 až 150 °C poskytují dobře zesítené trojrozměrné polymerní struktury. Nenasycené skupiny alifatické kyseliny přitom zaručují, že se alifatické řetězce také zapojují do pevných vícerozměrných struktur, na rozdíl od dosud známých typů modifikovaných esterimidových pryskyřic. Část nenasycených skupin, která nereaguje s termosetem, reaguje při tepelném zatížení s vzdušným kyslíkem za vzniku povrchové ochranné vrstvy, která účinně zabraňuje další degradaci.

Použití bis-(3-alkyl-4-aminofenyl)methanu podle vynálezu představuje proti dosud známým způsobům přípravy modifikovaných esterimidových pryskyřic výhodu, spočívající v nízké jedovatosti sloučenin tohoto typu ve srovnání s běžným diaminodifenylmethanem.

Modifikované esterimidové pryskyřice, připravované způsobem podle vynálezu, jsou rozpustné v aromátech jako toluen a xylen, ve směsích aromátů s alkoholy, v esterech a lineárních a cyklických ketonech a dalších rozpouštědlech střední polarit. Obsahují reaktivní skupiny, umožňující jejich vytvrzení reakcí s fenolformaldehydovými rezoly nebo melaminformaldehydovými kondensáty při teplotách 120 až 160 °C, s isokyanáty nebo arylurethany při teplotách 120 až 150 °C, a s organohliníty, organokřemičitými nebo organotitaničitými sloučeninami při teplotách 150 až 180 °C.

Příklad 1

147,57 g mastných kyselin sójového oleje, obsahujících 12,1 % hmot. kyseliny stearové, 80,2 % hmot. kyseliny olejové, 6,3 % hmot. kyseliny linolové a 1,4 % hmot. kyseliny linolenové, dále 130,8 g kyseliny isoftalové, 41,60 g monoethylenglykolu a 65,9 g glycerinu se smíchá v nádobě obsahu 1,5 l, opatřené míchadlem, chladičem, topením a

kontaktním teploměrem. Směs se vyhřeje za míchání na 115 °C a při této teplotě se během 30 minut přidá směs 77,45 g trimellitanhydridu a 45,5 g bis-(3-methyl-4-aminofenyl)methanu. Získaná směs se vyhřívá za míchání rychlostí 0,5 °C/minutu a zachycuje se reakční voda. Po dosažení 225 °C se teplota udržuje po dobu 3 hodin. Získá se pryskyřičný produkt o obsahu 0,321 mekvivalentu COOH/g a 1,65 miliekvivalentu OH/g, rozpustný ve směsi xylen-butanol 3:1. Směs 30,77 % hmotnostních tohoto produktu, 12,82 % hmot. reaktivního fenolformaldehydového rezolu, 22,88 hmot. butanolu, 33,33 proc. hmot. xylenu a 0,2 % hmot. naftenátu zinečnatého geluje při 130 °C za 3,5 hodiny. Poskytuje při téže teplotě za 16 hodin polymerní povlak, odolávající tepelné deformaci do 200 °C a trvalému tepelnému zatížení při 160 °C.

Příklad 2

194,78 g mastných kyselin dehydratovaného ricinového oleje, obsahujících 0,3 % hmot. nasycených, 71,3 % hmot. nenasycených a 28,4 % hmot. dvojnásobně nenasycených mastných kyselin o 16 až 20 uhlíkových atomech, dále 149,11 g kyseliny isoftalové, 49,92 monoethylenglykolu a 79,08 g glycerinu se smísí v aparatuře, popsané v příkladu 1. Po vyhřátí na 120 °C se během 20 minut přidá směs 92,94 g trimellitanhydridu a 54,60 g bis-(3-methyl-4-aminofenyl)methanu. Získaná směs se vyhřívá rychlostí 0,4 °C/minutu. Po dosažení 225 až 230 °C se reakční teplota udržuje 200 minut. Získá se pryskyřičný produkt o obsahu 0,312 miliekvivalentu COOH/g a 1,78 miliekvivalentu OH/g. Produkt je rozpustný v xylenu a jeho směsích s butanolem. Směs 32,10 % hmot. tohoto produktu, 11,23 % hmot. reaktivního fenolformaldehydového rezolu, 20,12 % hmot. butanolu, 36,35 % hmot. xylenu a 0,2 proc. hmot. naftenátu zinečnatého geluje při 130 °C za 3,6 hodin a poskytuje při téže teplotě za 16 hodin polymerní povlak, odolávající tepelné deformaci do 205 °C a trvalému tepelnému zatížení při 162 °C.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy modifikované esterimidové pryskyřice, vyznačený tím, že se reakční produkt 1,9 až 2,2 molů anhydridu kyseliny trimellitové s 1 molem bis-(3-alkyl-4-aminofenyl)methanu, kde alkyl obsahuje 1 až 4 uhlíkové atomy, polykondensuje s 2,2 až 2,8 molů nenasycené alifatické monokarboxylové kyseliny, obsahující 14 až 22 uhlíkových atomů a 1 až 3 dvojně vazby v alifatickém řetězci, z níž až 20 % hmot. může být nahrazeno dikarboxylovou nebo mono-

karboxylovou mastnou kyselinou o 6 až 20 uhlíkových atomech, s 3,3 až 4,2 moly kyseliny isoftalové, 3,0 až 3,5 moly ethylenglykolu a 3,0 až 3,5 moly glycerinu při teplotě 80 až 250 °C.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že jako nenasycená alifatická kyselina se použijí mastné kyseliny sójového oleje nebo/a mastné kyseliny dehydratovaného ricinového oleje.