

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

91308

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 19.04.74 (P. 170475)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.06.75

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1978

Int. Cl.². C08G 59/06

MKP C08g 30/04

Twórcy wynalazku: Zbigniew Jedliński, Witold Pradelok, Antoni Kotas

Uprawniony z patentu: Politechnika Śląska im. Wincentego Pstrowskiego,
Gliwice; Akademia Nauk Zakład Polimerów,
Zabrze (Polska)

Sposób wytwarzania samogasnących żywic epoksydowych o zwiększonej odporności cieplnej

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania żywic epoksydowych przez kondensację halogenowych polifenoli z α -epichlorohydryną gliceryny.

Efektywnym i znanym sposobem podwyższenia odporności cieplnej polimerów epoksydowych jest wprowadzenie w strukturę makrocząsteczki jaka powstała w procesie sieciowania żywicy układów skondensowanych pierścieni alicyklicznych lub aromatycznych. Wprowadzenie struktur skondensowanych pierścieni, które może nastąpić zarówno do żywicy jak i środka sieciującego, powoduje równolegle do podwyższenia odporności cieplnej pogorszenie własności technologiczno-przetwórczych oraz mechanicznych. Pogorszenie tych dwóch parametrów przekreśla często praktyczną użyteczność polimeru i to mimo jego wysokiej odporności cieplnej. Znaczne pogorszenie własności technologiczno-przetwórczych i mechanicznych powoduje także wprowadzenie halogenu do polimeru epoksydowego. Halogenowanie jest jednak często stosowanym sposobem zmniejszenia palności polimerów. Obecność halogenu z reguły obniża wytrzymałość cieplną polimeru oraz pogarsza wskaźniki wytrzymałości dielektrycznej zwłaszcza w zakresie temperatur rzędu 130–180°C, czyli dla temperatur dla których odpowiednie wskaźniki wytrzymałości dielektrycznej epoksydowych polimerów bezhalogenowych są stosunkowo wysokie.

Żywice epoksydowe metodą według wynalazku otrzymuje się ogólnie znanymi metodami przez kondensację polifenolu z α -epichlorohydryną lub dwuchlorohydryną gliceryny wobec alkaliów jako czynnika zamykającego pierścien epoksydowy lub soli polifenolu np. sodowej i α -epichlorohydryny względnie dwuchlorohydryny gliceryny z tym, że jako polifenol stosuje się dwu/6-bromo-2-hydroksy-1-naftył/ lub jego mieszaniny z innymi polifenolami. Nowe żywice można sieciować ogólnie znanymi sposobami tzn. na drodze poliaddycji lub polimeryzacji przy udziale powszechnie stosowanych związków sieciujących przy czym nowe żywice wykazują korzystne własności technologiczno-przetwórcze.

Żywice epoksydowe według wynalazku cechują korzystne własności technologiczno-przetwórcze a po usieciowaniu wysoka odporność cieplna oraz własności samogaśnięcia.

Nieoczekiwaną własnością jest wysoka odporność cieplna nowych żywic otrzymanych według wynalazku. Żywice na bazie dwu/6-bromo-2-hydroksy-1-naftyłu/, charakteryzuje o 30% mniejsza zawartość grup epoksydowych niż żywice na bazie ich bezhalogenowego homologu (żywice według patentu PRL 68244), a tym samym

niższa gęstość usieciowania. Mimo to wykazują wysoką nawet nieco wyższą odporność cieplną niż ich bezhalogenowy homolog. Wysoka odporność nowych żywic według wynalazku wynika prawdopodobnie z usztywnienia struktury makrocząsteczki objętościowo dużymi podstawnikami bromu. Usieciowane kompozycje żywic epoksydowych z dwu (6-bromo-2-hydroksy-1-naftyłu) dzięki zawartości bromu są całkowicie niepalne (samogasnące). Usieciowane kompozycje żywic według wynalazku charakteryzują wysokie wskaźniki wytrzymałości dielektrycznej zwłaszcza w zakresie temperatur 155–180°C. Korzystne własności dielektryczne wynikają prawdopodobnie ze stabilności struktury polimeru w wysokich temperaturach a w szczególności silnego związania bromu.

Przykład I. Do reaktora typowego dla syntezy żywic epoksydowych wprowadza się 444 g (1 m) dwu (6-bromo-2-hydroksy-1-naftyłu) oraz 1840 g (20 m) α -epichlorohydryny gliceryny. W temperaturze wrzenia wprowadza się do reaktora w sposób ciągły, utrzymując pH masy reakcyjnej poniżej 9, roztwór metanolanu sodu (2,3 m) w metanolu, łącznie 353 g 15% roztworu. Po wprowadzeniu całości metanolanu odfiltrowano powstały chlorek sodu a z filtratu przez oddestylowanie metanolu i α -epichlorohydryny gliceryny wydzielono jasno-brązową bezpostaciową żywicę o temperaturze mięknięcia 80–90°C (P.K.) i liczbie epoksydowej 0,30–0,31 gramorównoważnika (100 g). Otrzymaną bezpostaciową żywicę rozpuszczono w acetonie sporządzając 50% roztwór, który rozcieńczono podwójną ilością metanolu. Po ochłodzeniu z roztworu krystalizuje żywica-monomeryczny eter dwuglicydowych dwu/6-bromo-2-hydroksy-1-naftyłu/ o temperaturze topnienia 138–140°C i liczbie epoksydowej 0,35 gramorównoważnika (100 g). Wydajność: 415 g (0,75 m).

Przykład II. Żywicę epoksydową z przykładu I w ilości 100 części wagowych sieciuje się 24 częściami wagowymi p,p'-dwuaminodwufenylosulfonu początkowo 2 godziny w 150°C a następnie 22 godziny w 180°C. Otrzymane tworzywo jest samogasnące (niepalne) i wykazuje temperaturę zeszklenia 243°C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania samogasnących żywic epoksydowych o zwiększonej odporności cieplnej typu eterów glicydowych polifenoli, z n a m i e n n y t y m, że jako polifenol do ich syntezy stosuje się dwu/6-bromo-2-hydroksy-1-naftył/.