



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 21 02 80
(21) PV 1231-80
(89) 141677, DD
(32)(31);(33) 15 03 79 (C 08 G/211599), DD

(40) Zveřejněno 26 08 83
(45) Vydáno 01 08 84

(11) 227 363
B1

(51) Int. Cl.
C 08 G 59/50

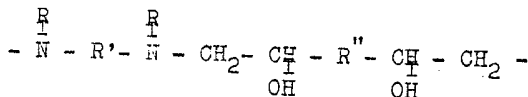
(75)
Autor vynálezu

HÖRHOOLD HANS-HEINRICH prof. dr., JENA-LOBEDA,
BELLSTEDT KLAUS, JENA, KLEMM DIETER dr.Sc., WEIMAR,
HAASE LUDWIG dr., APOLDA, KLEE JOACHIM dipl. chem.,
SCHUBERT KLAUS, JENA, WACHS HELMUT dipl. chem., JENA,
MÄRTIN ROLF dr., JENA-WINZERLA, (DD)

(54)

Způsob výroby vysokomolekulárních termoplastických
epoxyaminových adičních produktů

Vysokomolekulární, lineární a tu-
díž termoplastické epoxyaminové polyadu-
kty



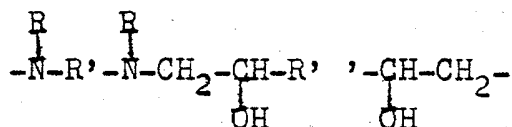
se získají bez pomoci rozpouštědel
reakcí ekvivalentních množství N,N'-
-bis/aralkyl/diaminů /například N,N'-
-dibenzyl-ethylendiaminu, N,N'-diben-
zyl-p-xylylendiaminu, N,N'-dibenzyl-
1-4,4'-diaminodifenylmethanu, N,N'-
-dibenzyl-3,6-dioxa-oktandiaminu-1,8 s
diepoxidy /například s diandiglycydi-
lovým etherem/ zahříváním na 20 až
150°C. Polyadukty jsou rozpustné a
termoplastický zpracovatelné.
Proces polyadice se může provádět při
tvorbě těles ve tvarovací nádobě, pro
navrstvení na příslušném povrchu a
také v přítomnosti vložek, protože má
charakter lici pryskyřice.

НАЗВАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ получения высокомолекулярных термопластичных эпоксидных аминовых полиаддуктов

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Изобретение относится к способу получения высокомолекулярных термопластичных эпоксидных аминовых полиаддуктов, которые как соединения полигидроксиламида содержат следующий характеристический структурный элемент:



Высокомолекулярные полимеры этого рода обладают, как пространственно сетчатые эпоксидные аминовые полиаддукты, ценными техническими свойствами, такими как хорошая прилипаемость, высокая механическая прочность, хорошие электрические свойства, позволяющие разнообразное применение для формовых изделий, клеев, лагов, покрытий, пленок, для размещения и изолирования электронных деталей, в качестве смолы для ламинирования, в качестве литьевой смолы и т.п.

Однако на основании термопластичности и растворимости эпоксидные аминовые полиаддукты согласно изобретению могут обрабатываться шире и более выгодным технологиям, чем пространственно сетчатые эпоксидные аминовые полиаддукты, и особенно они пригодны для образования пленок и волокон из расплава или раствора, а также для литья под давлением, экструдирования, прессования и вытягивания.

ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗВЕСТНЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ

В то время, как полимерные сетки из эпоксидных смол и полиаминов являются хорошо исследованными и уже разнообразно технически используются, полиприсоединение диэпоксидов с

дивторичными диаминами в высокомолекулярные, однако неразветвленные и несетчатые полиаддукты чистой формулы и вышеуказанной структуры до сих пор было осуществлено только в исключительном случае /относительно R, R', R'' / или при особенных условиях способа, чаще всего реакцией в пригодных растворителях.

Уже по германскому государственному патенту DRP 676 117 аддитивные продукты были получены из сырых диэпоксидов и разных дивторичных диаминов в растворителях, содержащих гидроксил. Однако по описанию изобретения эти соединения являются смолистыми продуктами, которые не представляют собой очевидно ни высокомолекулярные продукты, ни термопластические, как их можно назвать в смысле особенных свойств макромолекулярных материалов. Кроме того, очевидно, что соответствующие аддитивные продукты можно получить только превращением в растворителях, и поэтому этим способом невозможно получить продукты, подобные литьевым смолам.

Единодушно в литературе, следующей позже, неоднократно устанавливается, что образование несетчатых полиаддуктов без помощи растворителей создает чрезвычайные трудности /Methoden der organischen Chemie /Heuben-Weil/-
Методы органической химии - том XIV/2, стр. 499

Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1971,
К. Еллинек, 11 международное заседание к вопросам пластмасс, армированных стекловолокном, и литьевых смол, Берлин, 13-18/111./1967 г./, а именно потому, что третичные аминогруппы, образованные в течение реакции, должны воздействовать каталитически на полимеризацию с раскрытием цикла эпоксидных групп, которую здесь надо исключить, или потому, что образованные гидроксильные группы должны влиять на реакцию. Особенно частичная полимеризация эпоксидов, которой следует опасаться, дала бы повод и к нарушению эквивалентности компонентов системы полиприсоединения и к сшиванию.

Поэтому несмотря на многие усилия, прежде всего из-за высокой тенденции к самополимеризации эпоксидных групп, не удалось получить высокомолекулярно отвердевающие несетчатые литьевые смолы, подобные системам, приводящим к полиуретановым термопластам, поэтому с целью решения технических задач, например, для получения эластичности и устранения хрупкости / toughening / эпоксидных смол, следовало выбрать другие пути. С другой стороны в таких случаях, требующий растворимости, термопластичности или плавкости, в общем, необходимо было вернуться к олигомерам, причем надо примириться с известными недостатками, обусловленными низкой молекулярной массой /хрупкость, низкая прочность/, или следует устранить их при помощи дополнительных реакций. Эксперименты с целью получения высокомолекулярных и термопластичных несетчатых эпоксидных аминовых полиаддуктов были проведены неоднократно. В "Makromolekulare Chemie 116" стр. 158-172 /1968/ было описано полиприсоединение N, N' -бис /2,3-эпокси-пропил/ пиперазина, аналогично DRP 676 117 /пример 2/, с первичными алифатическими и ароматическими аминами и с алифатическими, ароматическими и циклоалифатическими, гетероциклическими дивторичными диаминами. Полиреакция опять проводится в растворителях и только приводит к низкомолекулярным продуктам с молекулярной массой, составляющей приблизительно 2000-6900. И пиперазин и N, N' -ди-алкилазамещенные алифатические диамины в разбавленных растворах не реагируют с 2,2-бис /4-глицидилоксифенил/ пропаном, образуя высокомолекулярные полимеры, но образуют олигоциклен /см. Ore, O.G. Tjugum, Acta chim. scand. 24, 2397 /1970//.

К уровню техники также относится способ / US- Pat. 3554956/, получения термопластичных соединений полигидроксилополиамина, благодаря тому, что применяется смесь эпоксидного соединения стерминальными 1,2-эпоксидными группами и с дивторичным диаминном в молярном соотношении 0,9-1,1:1,

содержащая в качестве существенного компонента интерный разбавитель. Однако причиной существенного недостатка и сильно ограничительного воздействия является тот факт, что это превращение можно провести только при помощи упомянутого разбавителя. Как описано в примере 1 патента, без разбавителя образуются неплавкие продукты, неприменимые в качестве термопласта. Этим способом невозможно получить высокомолекулярные термопластичные литьевые системы и т.п., и по уровню техники вообще невозможно получить высокомолекулярные, термопластичные полиаддукты при помощи дивторичных диаминов.

Дальше известно, что в частном случае полиприсоединения N, N' -диметилэтилендиамина и резорциндиглицидилового эфира возникает растворимый полиаддукт /US-Pat. 3592946/ Однако недостатком этого способа является ограниченное частым случаем, образование эластомерных, не термопластичных продуктов и тот факт, что превращение упомянутого дивторичного диамина с резорциндиглицидиловым эфиром протекает очень быстро, поэтому полиприсоединением можно владеть только посредством сложного режима реакции. Кроме того, в результате высокой летучести и чувствительности амина относительно CO₂ возникают значительные технические трудности при выдерживании стехиометрии партнеров полиприсоединения.

Дальше было предложено, получить оптические клеящие вещества, приводящие к отвердевающим при комнатной температуре соединением оптических деталей, отличающимся незначительным напряжением и термически разъемным в области температур 120-200° C, на основании немодифицированных, низкомолекулярных эпоксидных смол, содержащих в каждой молекуле по крайней мере две эпоксидные группы, и N, N' -добензинэтилендиамина /заявка на патент ГДР № С 09/ 202 908/ или на основании других дивторичных диаминов / WP-DDR / 122 258, WP - DDR 130 580 /

Однако целью соответствующих изобретений не заключается в получении высокомолекулярных термопластических эпоксидных полиаддуктов, так что тем самым невозможно решить задачу предложенного изобретения. Молекулярные массы полиаддуктов, выгодно действующих в качестве оптического клеящего вещества с указанными свойствами, находятся в общем в области ниже 6000, так что и отвержденные оптические клеящие вещества по названным описаниям изобретений к патентам не обладают технически ценными свойствами, типичными для высокомолекулярных термопластичных эпоксидных аминовых полиаддуктов. Особенно некоторые механические свойства, как ударная прочность, прочность на разрыв, вязкость и т.д. до предельной области молекулярной массы сильно зависят от молекулярной массы и в этом частном случае достигают интересных областей значений только при молекулярных массах $M_n > 8000$.

Дальше были предложены разные системы эпоксидных аминовых отвердителей, применяющие хотя тоже дивторичные диамины, неприводящие однако к термопластичным эпоксидным аминовым полиаддуктам, и поэтому они не могут решить задачу предложенного изобретения. Вообще, они имеют общих недостатков, они отвердевают, образуя нерастворимые, неплавкие сетчатые продукты DT-PS 1019461, DT-PS 1038278, -DT-OS 2164099, Brit.-Pat. 868733/.

ЦЕЛЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Целью изобретения является указание общеприменимого способа получения высокомолекулярных $M_n > 8000$ термопластических эпоксидных аминовых полиаддуктов, разрешающего исключение применения разбавителей, при котором изменением аддитивных компонентов можно получить полиаддукты с разнообразными физическими свойствами, причем особенно стремятся получить термопластические материалы с температурами стеклования $T_g = 0 - 150^\circ \text{C}$.

ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Неожиданно и непредвиденно обнаружили, что высокомолекулярные, термoplastичные эпоксидные аминовые полиаддукты можно получить, согласно изобретению, способом, отличающимся тем, что диэпоксиды, преимущественно диандиглицидиловый эфир чистой формулы /2,2-бис/4-глицидилоксифенил/пропан/ превращается с диаминами структуры DA



в молярном соотношении 1,0:1,0 без растворителя или разбавителя, причем R является -аралкильным остатком, преимущественно бензильным остатком, а R' - дифункциональным углеводородным остатком из класса неразветвленных или разветвленных алкиленов, циклоалкиленов, ариленов или дифункциональных гетероциклов и для R' можно использовать и смешанные остатки этих классов, а также гетероатомы /например, O, S, N, / и соответствующие остатки, содержащие краткие связи.

Согласно изобретению еще получают высокомолекулярные полиаддукты и тогда, если молярные соотношения компонентов полиприсоединения составляет между 0,95:1,0 и 1,0:1,05 /диэпоксид:диамин/, а также тогда, если используют смеси диаминов согласно изобретению или/и смеси диэпоксидов. Способ можно применять и таким образом, что процесс полиприсоединения для образования корпусов проводят прямо во формообразующем сосуде, для образования наслаивания прямо на поверхности, подлежащей нанесению слоев, при клеевых соединениях и уплотнениях прямо между деталями, которые следует соединить, и при материалах, армированных волокном, и наполненных материалах, многослойных материалах и ламинатах прямо при добавлении включений.

Очень хорошо пригодными для целей изобретения диэпоксидами являются 2,2-бис/4-глицединоксифенил/пропан, бис-/глицидил/-алкилэфир или -арилэфир, бис/глицидил/ амины и под. соединения.

Способ согласно изобретению естественно можно расширить на диэпоксидные смолы, содержащие смеси некоторых диэпоксидов. В этом случае трудность заключается в исключении примесей, содержащих только одну эпоксидную группу или больше чем две эпоксидные группы в каждой молекуле, а также в соблюдении эквивалентности аддитивных партнеров. Оптимальное количество диамин можно установить здесь определением эквивалентного веса эпоксида или эмпирически испытыванием.

Полиприсоединение, согласно изобретению, можно реализовать простейшим образом тем, что поддерживают реакцию эквивалентных количеств диэпоксида и дивторичного диамина после хорошего смешивания в случае необходимости нагреванием, пока не возникли желаемые высокие молекулярные массы /выше 8000/. В зависимости от остатков R и R' выгодно соблюдение температур реакции между $+20^{\circ}\text{C}$ и $+200^{\circ}\text{C}$.



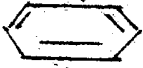
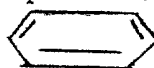
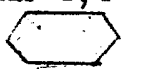
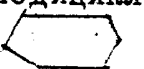
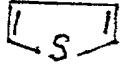
Целесообразно постепенное повышение температуры реакции до области температуры стеклования полиаддукта, выдерживание на этом уровне в течение некоторого времени и, наконец повышение до температуры, лежащей приблизительно на 50°C выше T_g . Термопластичные полиаддукты, согласно изобретению, можно обрабатывать по техническим способам, обычно для термопластов, как, например, литьем под давлением, экструдированием, прессованием, вытягиванием и штампованием.

Вместо чистых отдельных компонентов /диэпоксид, диамин/ при соблюдении эквивалентности функциональных групп,

согласно изобретению, можно использовать и смеси диаминов согласно изобретению или/и смеси разных диэпоксидов. Например, для получения полиаддуктов с температурами стеклования выше 60° С выгодно применение смесей с N,N'-дибензолвыми дериватами ароматических диаминов. Как существенный прогресс по сравнению с US-Pat. 3554956 рассматривается тот факт, что способ, согласно изобретению, без добавления разбавителей без проблем разрешает образование полиаддуктов при одновременном формообразовании в формованные детали, как, например, литые детали, уплотнения, прессованные детали или ламинаты, или в изделия плоской формы, как например, лаковые пленки или склеивания. Эти эпоксидные аминовые полиаддукты, согласно изобретению, из-за несетчатой структуры показывают другие механические свойства, чем известные сетчатые эпоксидные литые смолы, они в качестве наносимых масс, клеевых соединений, уплотнительных масс и полимерных компонентов в материалах, армированных волокном, и в наполненных материалах, многослойных материалах, ламинатах и т.д. особенно показывают сниженное внутреннее напряжение и сниженную хрупкость, что по сравнению с известными эпоксидными аминовыми сетками обозначает существенные улучшения относительно снижения образования трещин вследствие внутренних напряжений, представляющего причину для механических, электрических и оптических дефектов материала и для дефектов из-за старения. Из расплава и раствора обычным способом с полиаддуктами можно получать нити и пленки. Используемые диэпоксиды можно получить известным способом, а дистилляцией, перекристаллизацией или другими, собственно, известными способами их можно чистить. Дивторичные диамины, согласно изобретению, частично в первый раз были получены по, собственно, известным методам

синтеза, например, превращением дихлорных соединений с бензиламином или превращением дивервичных диаминов с бензальдегидом и последующей гидрогенизацией Шиффовых оснований. Некоторые дивторичные диамины, согласно изобретению, можно уже приобрести коммерческим путем /N, N'-дибензилэтилендиамин/, другие получают по известным способам /Makromol. Chemie 17, 77-130, 1955/.

В качестве природных дивторичных диаминов структуры можно назвать

- N, N' -дибензил-этилендиамин /R' = -CH₂-CH₂-/
 N, N' -дибензил-тетраметилендиамин -1,4 / R' = -/CH₂/₄ -/
 N, N' -дибензил-гексаметилендиамин - 1,6 / R' = -/CH₂/₆ -/
 N, N' -дибензил-2,2,4 /2,4,4/ триметил-гексаметилендиамин-1,6 /R' = -CH₂-C/CH₃/₂-CH₂-CH/CH₃/-CH₂-CH₂-/
 N, N' -дибензил-3,6-диокса-октандиамин-1,8
 /R' = -/CH₂-CH₂-O/₂-CH₂-CH₂/
 N, N' -дибензил-р-ксилилен-диамин
 /R' = -CH₂-  -CH₂-/
 N, N' -дибензил-2,7-бис /аминометил/-флуорен
 /R' = -CH₂-  -CH₂-/
 N, N' -дибензил-4,4'-диаминодифенилметан
 /R' = -  -CH₂-  -/
 N, N' -дибензил-4,4'-диаминодикалгогексилметан
 /R' = -  -CH₂-  -/
 N, N' -дибензил-бут-2-ен-диамин-1,4
 /R' = -CH₂-CH=CH-CH₂-/
 N, N' -дибензил-2,5-бис /аминометил/ тиофен
 /R' = -CH₂-  -CH₂-/
 N, N' -дифенил-этилендиамин /R' = -CH₂-CH₂-/
 N, N' -дибензил-1-фенилэтилендиамин /R' = -CH/С₆Н₅/-CH₂-/

Тот факт, что согласно изобретенному способу не возникает сшивание полиаддуктов, можно рассматривать как неожиданный потому, что N, N' -диамин-бензиламином является

относительно структуры широко аналогичным азотосодержащей области полученных, согласно изобретению, полимерных цепей и известен как эффективный катализатор для эпоксидных полимеризации. Однако, согласно изобретению, именно N, N'-дибензилдиамины являются очень предпочитаемыми аддитивными партнерами для получения несетчатых высокомолекулярных полиаддуктов. В течение многочисленных экспериментов обнаружили, что разные заместители R, не относящиеся к аралкильному ряду, приводят или к сшиваниям или только к низкомолекулярным полиаддуктам.

Для форм применения изобретения дальше имеет существенное значение тот факт, что при использовании 2,2-бис/4-глицидилоксифенил/пропана и дивторичных диаминов DA, согласно изобретению, объемная усадка составляет меньше чем 5 % /3 - 5 %/ объема смеси мономеров. Использованием смесей мономеров, согласно изобретению, уже частично превращенных, и включением наполнителей, как, например, силикагеля или кварцевой муки, эффект объемной усадки, связанный с полиприсоединением, можно снижать еще дальше. В крайнем случае литьем под давлением или горячим прессованием термопластичных полиаддуктов, полностью завершивших реакцию, теперь даже возможно ограничить объемное изменение при формообразовании только тепловым расширением полимеров, что можно рассматривать как чрезвычайно выгодную предпосылку для решения разных технических проблем.

ПРИМЕРЫ ИСПОЛНЕНИЯ

Пример 1

34,040 г кристаллического 2,2-бис/4-глицидилоксифенил/пропана /DDGE/ с точкой плавления 42,5 - 43 °C завешивают в плоскодонную колбу, газоплотно закупориваемую, и там расплавляют. После охлаждения прибавляют 24,034 г. N, N'-дибензил-этиледиамина, т. кип. 0,08 = 156-157 °C,

$$n_D^{20} = 1,5652$$

С целью смешивания компоненты реакции перемешивают в течение 30 мин. под инертным газом, причем возникает гомогенная жидкая смесь. После этого реакционную смесь дегазируют в вакууме, опять покрывают инертным газом и в течение 72 ч. нагревают до 80° С.

Получают бесцветный, стекловидный твердый полиаддукт, определенная прибором DSC1 фирмы Perkin-Elmer, составляет + 51°С. Растворимый в тетрагидрофуране, пиридине, толуоле/циклогексаноне, хлороформе/метаноле. Молекулярная масса определяется осмометрическим измерением при помощи эффекта давления пара и составляет приблизительно 16 200 /хлороформ/метанол=4/1/. Предельное число вязкости /+ 25°С, хлороформ/метанол = 4/1/ составляет = 41,4 /в мл. г⁻¹/.

После растворения полиаддукта в толуоле /циклогексаноне / 4/1/ и осаждения в петролейном эфире и после высушивания бесцветного порошка при +50°С получается следующий элементарный анализ:

вычислено:	С 76,52	Н 7,64	Н 4,82
найдено :	С 76,28	Н 7,93	Н 4,48

Из растворов полиаддукта обычным способом можно лить пленки и получать лакообразные покрытия. Полиаддукт размягчается над + 80° С, образуя высоковязкую массу, которую по известным технологиям можно формовать в пленки, стержни и в другие предметы.

Если после смешивания и после дегазации проводят полиреакцию во формообразующем сосуде, например, в полом цилиндре из тефлона, получают соответственно круглый стержень, обладающий хорошими показателями прочности.

Пример 2

N, N' -добензил-гексаметилендиамин-1,6, т.кип. 0,2 =
189-193°С,

точка плавления $30,5^{\circ}\text{C}$ $n_D^{20} = 1,5452$, получается из бис /бензилиден/-гексаметилендиамина-1,6 восстановлением с боранатом натрия в растворе этанола. После неоднократной дистилляции получают диамин в качестве бесцветной маслянистой жидкости, единообразной относительно тонкослойной хроматографии /тонк. хром. на Silufel^R растворитель этанол/изобутилацетат/25-проц. водный аммиак 10/10/3/.

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2$	/296,5/	вычислено: С 81,03	Н 9,52	9,45
		найденно : С 81,15	Н 9,82	9,56

10,700 г кристаллического 2,2-бис/4-глицидилоксифенил/пропана, точка плавления $42,5 - 43^{\circ}\text{C}$, бесцветные кристаллы, нагревают, как описано в примере 1, с 9,118 г N, N' -добензилгексаметилендиамина-1,6 сначала в течение 24 ч при комнатной температуре и после этого в течение 120 ч при $+60^{\circ}\text{C}$.

Уже по истечении 24 ч достигают молекулярной массы приблизительно 8500, повышающейся по истечении дальнейших 10 ч. приблизительно до 12000.

Возникает бесцветное, стекловидное твердое тело, $T_g + 35^{\circ}\text{C}$, которое начинает течь в неразложившемся состоянии над 60°C .

Полиаддукт является растворимым в хлороформе/метаноле. Из этих растворов можно лить хорошо слипающиеся пленки. Полиаддукт известным способом можно термопластично обрабатывать.

Пример 3

N, N' -добензил-3,6-докса/октандиамин-1,8, Т. кип. $0,1 = 207-210^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20} = 1,5406$, получают из 1,8-дихлор-3,6-диоксаоктана превращением с бензиламином. С этой целью в течение 1 часа 1 моль /187,1 г/ 1,8-дихлор-3,6-диокса-октана прибавляют по каплям при перемешивании к 10 молям

/1071,5 г/ бензиламина. Смесь нагревают в течение 1 часа до + 140° С и дальше в течение 3 ч. до + 90° С. После охлаждения добавляют 4 моли / 224 г / гидроокиси калия в качестве 25-проц. водного раствора. Смесь сильно взбалтывают в делительной воронке.

После разделения фаз верхнюю аминую фазу отделяют, высушивают над твердой гидроокисью калия и подвергают дистилляции под вакуумом. После одгонки избыточного бензиламина остаток подвергают фракционированной перегонке. Диамин получается в качестве бесцветной маслянистой жидкости, единообразной относительно тонкослойной хроматографии /тонк. хром. на Silufel R, , растворитель: этанол, изобутилацетат, 25-проц. водный аммиак 10/10/3/. Выход 50 %.

$C_{20}H_{28}N_2O_2$ /328,5/ вычислено: С 73,13 Н 8,59 N 8,53
найдено : С 73,14 Н 8,72 N 8,40

дигидрохлорид: точка плавления = 189,5 - 190° С

$C_{20}H_{30}N_2O_2/Cl_2$ /401,4/ вычислено: С 59,85 Н 7,53
N 6,98 Cl 17,46
найдено : С 60,02 Н 7,75
N 6,77 Cl 17,30

10,000 г кристаллического 2,2-бис/4-глицидилоксифенил/пропана, точка плавления 42,5 - 43° С, бесцветные кристаллы, нагревают как описано в примере 1, с 9, 439 г N, N' -добензил-3,6-диокса-октандиамина-1,8 сначала в течение 24 ч. при + 60° С. Возникает светложелтое, стекловидное твердое тело молекулярной массы приблизительно 10 00, Tg + 4° С, которое начинает течь в неразложившемся состоянии при температуре выше + 45° С. Полиаддукт растворяется в хлороформе/метаноле. Из этих растворов можно

лить хорошо слипающиеся пленки. Полиаддукт можно известным способом термопластично обрабатывать.

Пример 4

N, N' -дибензил-р-ксилилендиамин, т.кип. $t_{0,2} = 130^{\circ} \text{C}$, точка плавления $+ 53^{\circ} \text{C}$, $n_D^{60} = 1,5800$, получают из р-ксилилен-дихлорида превращением с бензиламином. С этой целью в течение 1 часа 1 моль /175,0 г/ р-ксилилендихлорида порциями прибавляют при перемешивании к 10 молям /1071,5 г/ бензиламина. Смесь нагревают в течение 2 ч. до 150°C . После охлаждения добавляют 4 моля /224 г/ гидроокиси калия в качестве 25-проц. водного раствора. Развиваются две фазы, из которых верхнюю фазу отделяют в делительной воронке и сушат с гидроокисью калия, пока не возникает прозрачная жидкость. Жидкость дистиллируют под азотным защитным газом в вакууме, причем при $+ 68^{\circ} \text{C}$ /10 торр получают остаточный бензиламин и при $+ 130^{\circ} \text{C}$ / 0,2 торр-диамин.

Диамин изолируют в качестве светло-желтой маслянистой жидкости, которая некоторое время спустя кристаллизуется образуя бесцветные кристаллы и которая единообразна относительно тонкослойной хроматографии /тонк. хром. на Si-lufel R растворитель: этанол, изобутилацетат, 25-проц. водный аммиак 7/10/2/.

Выход 71 %.

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2$ /316,4/ вычислено: С 83,50 Н 7,64 N 8,85
найденно : С 84,12 Н 7,68 N 8,73

19,439 г кристаллического 2,2'-бис/4глицидилоксифенил/пропан, точка плавления $42,5 - 43^{\circ} \text{C}$, бесцветные кристаллы, нагревают, как описано в примере 1, с 17,674 г N, N' -дибензил-р-ксилилендиамина в течение 50 ч. при 80°C .

Получают полиаддукт с молекулярной массой приблизительно 10 000 в качестве желтоватого стекловидного твердого тела,

$T_g + 57^\circ \text{C}$, которое начинает течь в неразложенном состоянии при температуре, свыше 100°C . Из растворов полиаддукта можно лить хорошо слипающиеся пленки. Продукт известным способом можно термопластично обрабатывать.

Пример 5

4,4'-бис / N -бензиламино/дифенилметан, точка плавления $+ 110^\circ \text{C}$, получают превращением 4,4'-диамино-дифенилметана с бензиловым спиртом и гидроокисью калия при $+ 240^\circ \text{C}$. После перекристаллизации из этанола получают диамин в качестве бесцветного, кристаллического продукта, единообразного относительно тонкослойной хроматографии /тонк. хром на Silufol R, растворитель: этанол/изобутилацетат/ 25-проц. водный аммиак 7/10/2/.

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_2$ /378,5/ вычислено: C 85,67 H 6,92 N 7,41
найденно : C 85,96 H 6,98 N 7,40

10,508 г кристаллического 2,2' - бис/4-глицидилоксифенил/пропана, точка плавления $42,5 - 43^\circ \text{C}$, бесцветные кристаллы, нагревают, как описано в примере 1, с 10,695 г 4-4' -бис / N -бензиламино/дифенилметана в течение 50 ч. при 150°C . Уже по истечении 20 ч. достигают молекулярной массы около 5000, повышающейся по истечении дальнейших 30 ч. приблизительно до 10 000.

Возникает желто-коричневое, стекловидное твердое тело, $T_g + 87^\circ \text{C}$, которое начинает течь в неразложенном состоянии над $+ 120^\circ \text{C}$.

Полиаддукт является растворимым в хлороформе/метаноле. Из этих растворов можно лить хорошо слипающиеся пленки. Полиаддукт известным способом можно термопластично обрабатывать.

Пример 6

N, N' -дибензил-2,2,4/2,4,4/ триметил-гексаметилендиамин-1,6, т.кип. $0,15 = 200^{\circ} \text{C}$ получается превращением 2,2,4/2,4,4/-триметил-гексаметилендиамина-1,6 с бензальдегидом и последующим восстановлением с NaBH_4 аналогично примеру 2.

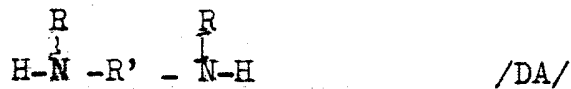
$\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{N}_2$ /338,5/ вычислено: С 81,60 Н 10,12 N 8,28
найдено : С 81,72 Н 10,19 N 8,29

10,000 г кристаллического 2,2'-бис/4-глицидилоксифенил/пропана нагревают, как описано в примере 1, с 9,898 г N, N' -дибензил-2,2,4/2,4,4/-триметил-гексаметилдиамина-1,6 в течение 72 ч. при 60°C . Возникает растворимый, термoplastично обрабатываемый полиаддукт, $T_g = +36^{\circ} \text{C}$, молекулярная масса составляет приблизительно 8200.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения высокомолекулярных термопластичных эпоксидных аминовых полиаддуктов превращением диэпоксидов с дивторичными диаминами в молярном соотношении 1:1, отличающиеся тем, что превращают диэпоксиды, преимущественно диандиглицидиловый эфир чистой формулы /2,2-бис /4-глицидилоксифенил/пропан/ с дивторичными диаминами структуры

DA



без растворителя или разбавителя, что R -является ароматическим остатком, преимущественно бензильным остатком, и R' -дифункциональным углеводородным остатком из класса алкиленов, циклоалкиленов, ариленов или дифункциональных гетероциклов и что в качестве R' можно использовать и смешанные остатки этих классов, а также гетероатомы /напр. O, S, N / и/или соответствующие остатки, содержащие краткие связи.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что молярное соотношение компонентов полиприсоединения составляет между 0,95:1 и 1,0:1,05 /диэпоксид : диамин/.

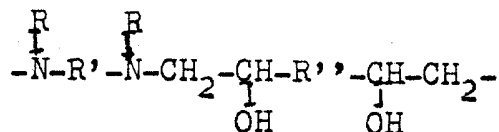
3. Способ по пп. 1 и 2, отличающийся тем, что используют смеси диаминов согласно изобретению и/или смеси диэпоксидов.

4. Способ по пп. 1, 2, и 3, отличающийся тем, что проводят процесс полиприсоединения для образования корпусов прямо во формообразующем сосуде, для образования наплавления прямо на поверхности, подлежащей нанесению слоев, при клеевых соединениях и уплотнении прямо между деталями, которые следует соединить, и при материалах, армированных волокном, и наполненных материалах, многослойных материалах и ламинатах прямо при добавлении включений.

АННОТАЦИЯ

Способ получения высокомолекулярных термопластичных
эпоксидных аминовых полиаддуктов

Высокомолекулярные, линейные и следовательно термопластич-
ные эпоксидные аминовые полиаддукты



получают без помощи растворителей превращением эквива-
лентных количеств N, N'-бис /аракил/диаминов /например,
N, N' -дибензил-этилендиамина, N, N' -дибензил-р-ксилилен-
диамина, N, N' -дибензил-4,4'-диаминодифенилметана,
N, N' -дибензил-3,6-диокса-октадиамина-1,8/ с диэпок-
сидами /например, с диандиглицидиловым эфиром чистой фор-
мулы/ нагревание до 20-150°C. Полиаддукты растворимы и
термопластично обрабатываемы. Процесс полиприсоединения
можно проводить для образования корпусов во формообразу-
ющем сосуде, для образования наслаивания на соответствую-
щий поверхностях, а также в присутствии включения, благо-
даря чему он носит характер систем литьевой смолы.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy vysokomolekulárních termoplastických epoxi-aminových adičních produktů reakcí diepoxidů s disekundárními aminy v molárním poměru 1:1, vyznačující se tím, že reagují diepoxidy, zejména 2,2-bis-(4glycydiloxyfenyl)propan s disekundárními diaminy obecného vzorce DA



- kde R značí aralkylový zbytek, zejména benzylový zbytek a R' značí dvoj vazný uhlovodíkový zbytek ze skupiny alkylenů, cykloalkylenů, arylenů nebo dvojvazných heterocyklů, R' může znamenat i kombinace zbytků uvedených skupin a rovněž příslušné zbytky obsahující heteroatomy, jako jsou O, S, N a/nebo násobné vazby, bez rozpouštědla nebo ředidla.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že molární poměr složek polyadice diepoxid : diamin činí 0,95:1 a 1,01:1,05.
3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se použijí směsi diaminů a/nebo diepoxidů podle vynálezu.
4. Způsob podle bodů 1, 2 a 3, vyznačující se tím, že se polyadice provádí pro tvorbu těles přímo ve tvarovací nádobě, pro tvorbu vrstev přímo na povrchu určeném k nanesení vrstev, v případě lepidel a tmelů přímo mezi prvky, které se spojují a v případě materiálů vyztužených vláknem a plněných materiálů, vícevrstevných materiálů a laminátů přímo při přidávání vložek.

Uznáno vynálezem na základě výsledků expertizy, provedené Úřadem pro vynálezectví a patentnictví, Berlín, DD