



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 25.II.1966 (P 113 165)

Pierwszeństwo: 04.III.1965 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Opublikowano: 20.VII.1967

Kl. 39-b, 22/10

396⁷, 1/32 - (02)

MKP C 08 g 53/16

UKD

Współtwórcy wynalazku: dr. Alfred Wende, Heinz Priebe

Właściciel patentu: Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Berlin (Niemiecka Republika Demokratyczna)

**Sposób wytwarzania arkuszowych materiałów nośnikowych
wstępnie impregnowanych żywicą poliestrową**

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania arkuszowych materiałów nośnikowych, wstępnie impregnowanych żywicą poliestrową.

Wstępne impregnowanie orkuszkowych materiałów nośnikowych jak tkanina i maty z włókna szklanego, nici szklane, tkanina z włókna tekstylnego, papier itp., za pomocą sztucznych żywic jest znane i stosowane w technice na dużą skalę. Otrzymane produkty znane są pod nazwą „Prepregsy”. Tego rodzaju produkty muszą wykazywać odpowiednią trwałość podczas przechowywania i muszą być możliwie suche i nielepkie. Żywica do wstępnego impregnowania musi przy wyrabianiu prepregów posiadać dobrą płynność i dawać tworzywo silnie usieciowane o dobrych właściwościach mechanicznych.

Wytwarzanie prepregów z zastosowaniem nienasyconych żywic poliestrowych jest z wielu względów problematyczne. Tak więc nienasycone poliestry ze styrenem jako związkiem usieciowującym nie nadają się do tego celu, gdyż przy wytwarzaniu i składowaniu ich wyparowuje zbyt wiele styrenu, co prowadzi do niedostatecznie usieciowanych produktów końcowych. Celem uniknięcia tej trudności stosowano czysty poliestr w wysokowrzącym środku usieciowującym, na przykład we ftalanie allilu, a jako środek osuszający dodawano wstępnie spolimeryzowany ftalan allilu. W celu osiągnięcia odpowiedniej do nasycania lepkości stosowano przy tej metodzie

2

5 takie rozpuszczalniki jak aceton, butanon lub toluen. W ten sposób otrzymane prepregsy są przy korzystnej płynności nieco lepkie; jeżeli natomiast są dobrze wysuszone, nie wykazują dostatecznej płynności.

10 Znane są również metody, przy których celem otrzymywania suchych produktów stosuje się tlenek magnezowy jako środek wypełniający. Odpowiednie produkty końcowe nie posiadają jednak wystarczającej wodoodporności.

15 Ostatnio stosuje się żywice do wstępnego impregnowania ze stałymi środkami usieciowującymi, które otrzymuje się przez reakcję dwu- lub trójizocyjanianów z alkoholem allilowym. Przy tej metodzie stałe nienasycone poliestry, stałe środki usieciowujące i odpowiedni układ katalizatorów rozpuszcza się w łatwotopnych rozpuszczalnikach jak aceton, butanon lub estry. Tym roztworem impregnującym nasycą się materiały

20 nośnikowe i usuwa następnie rozpuszczalnik przez wyparowanie.
25 Operowanie dużymi ilościami rozpuszczalników jest oczywiście nieekonomiczne, ponieważ albo występują straty rozpuszczalnika, albo trzeba przeprowadzać kosztowną technicznie regenerację rozpuszczalników. Z drugiej strony rozpuszczalniki nie wyparowują nigdy całkowicie, lecz pewne ilości pozostają zawsze w żywicy, pozorując jej elastyczność, a przy nanoszeniu na nośnik dużej ilości żywicy dają lepkie produkty. Poza tym sa-

morzutne parowanie rozpuszczalników na walcach zgarniających urządzenia przeciągającego i wpływania roztworu impregnującego z powrotem do urządzenia impregnującego prowadzi powoli do zmiany stężenia w wannie nasycającej, przez co dochodzi do niepożądanego powiększenia powłoki żywicy na nośniku.

Wynalazek ma na celu utrzymanie nielepkich, wstępnie impregnowanych żywicą poliestrową arkuszowych materiałów nośnikowych.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania wstępnie impregnowanych żywicą poliestrową arkuszowych materiałów nośnikowych bez użycia rozpuszczalników przez zastosowanie stałych poliestrów i stałych środków usieciowujących. Według wynalazku cel ten osiąga się w ten sposób, że impregnowanie powierzchniowych materiałów nośnikowych przeprowadza się stałymi poliestrami i stałymi środkami usieciowującymi w stanie stopniowym, przy czym jako stałe środki usieciowujące szczególnie odpowiednie są izocyjanuran dwuallilowy i/albo izocyjanuran metyloallilowy.

Wprowadzenie zwykle stosowanych katalizatorów nadtlenkowych przeprowadza się według wynalazku przez następujące po procesie impregnowania zadziaływanie na zimno organicznymi nadtlenkami, na przykład nadtlenkiem dwukumylu, które najlepiej rozpuścić w rozpuszczalniku nie rozpuszczającym poliestru, na przykład w eterze naftowym. Po wyparowaniu rozpuszczalnika celowe jest krótkie ogrzanie do 40–60°C przy czym nadtlenek topi się i wnika do poliestru.

Izocyjanuran allilowy i izocyjanuran metyloallilowy posiadają tę wyższość nad znanymi stałymi środkami usieciowującymi, jak na przykład wstępnie spolimeryzowany ftalan allilu, że w około 140°C topią się dając rzadką ciecz, na ciepło są dobrze rozpuszczalne w poliestrze, na zimno natomiast dają nielepkie prepregsy również w przypadku nieco lepkich poliestrów.

Duża zdolność krystalizacji izocyjanuranu allilowego i izocyjanuranu metyloallilowego w poliestrze warunkuje również dużą trwałość prepregsów podczas składowania.

Do przeprowadzania sposobu według wynalazku nadają się wszystkie stałe poliestry z niezbyt wysoką temperaturą mięknięcia i dobrze rozpuszczalne na ciepło w stałym środku usieciowującym, na przykład — przy czym wyliczenie nie jest wyczerpujące — poliestry na podstawach: kwas maleinowy-kwas ftalowy, kwas maleinowy-kwas sześciokloroendometylenoczworowodoroftalowy, kwas maleinowy-kwas dwufenowy, kwas maleinowy-kwas czterowodoroftalowy, u których składowa diolowa (glikol) może być zastąpiona

przez dimery i/lub polimery glikoli, przez jego homologi, przez pochodne glikoli, przez dwuhydroksydwufenylodwumetylometan (dian) lub jego pochodne i/albo cykloheksanodiol.

W sposóbie według wynalazku stosować można wszystkie przyjmujące żywicę arkuszowe materiały nośnikowe jak na przykład tkanina i maty z włókna szklanego, nici szklane, tkanina z włókien tekstylnych, papier itp. Ponieważ sposób według wynalazku nie przewiduje rozpuszczalników, można nanosić na nośnik również duże ilości żywicy. Niżej podany przykład objaśnia wynalazek.

Proces impregnacji przeprowadza się na zwykłych urządzeniach. Przerób innych nośników i innych poliestrów przebiega w podobny sposób.

Przykład. 700 części wagowych nienasyconego poliestru o liczbie kwasowej 30–35 i temperaturze mięknięcia według Durana 60°C, który otrzymano z 1,1 mola bezwodnika kwasu maleinowego, 0,9 mola bezwodnika kwasu ftalowego, 1,0 mola glikolu propylenowego i 1,0 mola glikolu etylenowego, stapia się w wannie impregnacyjnej, posiadającej urządzenie do ogrzewania i regulowania temperatury w 140°C z 300 częściami wagowymi izocyjanuranu allilowego. Przez stopiony produkt przeprowadza się w zwykły sposób pasma jedwabiu szklanego i impregnuje mieszaniną poliestru i środka sieciującego. Ochłodzone pasma przepuszcza się następnie w 20–25°C przez kąpiel eteru naftowego, który zawiera 10% nadtlenku dwukumylu, i przeprowadza potem przez strefę ogrzewaną, o temperaturze 40–60°C. Po kolejnym przejściu przez strefę chłodną o temperaturze 10–15°C otrzymane prepregsy nawija się w zwykły sposób.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wstępnie impregnowanych żywicą poliestrową, arkuszowych materiałów nośnikowych przez traktowanie stałymi poliestrami i stałymi środkami usieciowującymi, **znamienny tym**, że impregnuje się je przepuszczając je przez stop.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako stałe środki usieciowujące stosuje się izocyjanuran allilowy i/albo izocyjanuran metyloallilowy.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że po zaimpregnowaniu nośników mieszaniną poliestru i środka usieciowującego na produkt nanosi się organiczny nadtlenek, na przykład nadtlenek dwukumylu, najlepiej rozpuszczony w rozpuszczalniku nie rozpuszczającym poliestru, na przykład w eterze naftowym.