

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 101940

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

Zgłoszono: 30.03.76 (P.188 344)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 24.10.77

Opis patentowy opublikowano: 30.08.1979

Int. Cl².

C08L 63/00

C08K 5/09

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Marek Foltynowicz, Antoni Kotas, Jan Terlikiewicz,
Andrzej Persz, Witold Pradelok, Zbigniew Jedliński
Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk Zakład Polimerów,
Zabrze (Polska)

Sposób wytwarzania kompozycji epoksydowo—bezwodnikowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania termoutwardzalnych kompozycji epoksydowych, których głównymi składnikami są żywice epoksydowe i bezwodnik kwasowy, jako środek sieciujący z ewentualnym dodatkiem przyspieszaczy utwardzania, napełniaczy, środków uelastyczniających rozpuszczalników i rozcieńczalników. Kompozycje te odznaczają się korzystnym zespołem własności utwardzonej kompozycji oraz własności technologiczno—przetwórczych. Kompozycje te stosuje się do zalewania i odlewania, do nasycania i impregnacji, a także jako kleje i spoiwa do laminatów.

Znane są kompozycje żywic epoksydowych utwardzane bezwodnikami kwasowymi, takimi jak: bezwodnik ftalowy, maleinowy, chloromaleinowy, dwuchloromaleinowy, czterochloromaleinowy, czterowodoroftalowy, dwumetyloczterowodoroftalowy, butenyloczterowodoroftalowy, chloroczterowodoroftalowy, endometylenoczterowodoroftalowy, sześciochloroendometylenoczterowodoroftalowy, metylenoendometylenoczterowodoroftalowy, sześciowodoroftalowy, dodecenylobursztynowy i piromelitowy.

Kompozycje utwardzane za pomocą wymienionych bezwodników kwasowych mają różne wady z punktu widzenia własności technologiczno—przetwórczych przy utwardzaniu oraz własności użytkowych utwardzanej kompozycji, jak na przykład: wysoką temperaturę topnienia, złą rozpuszczalność bezwodnika w żywicy epoksydowej, zbyt dużą lub małą reaktywność, sublimację bezwodnika podczas ogrzewania, toksyczność bezwodnika, nadmierną kruchość lub stosunkowo zbyt niską odporność termiczną utwardzanej kompozycji. Szczególnie niekorzystne jest występowanie w kompozycjach epoksydowych utwardzanych bezwodnikami kwasowymi jest skurcz utwardzania, który jest wprawdzie mniejszy w porównaniu z innymi żywicami lananymi, na przykład żywicami poliestrowymi, ale mimo to powoduje powstawanie naprężeń wewnętrznych, pękanie odlewów i często niepożądane zmiany wymiarów.

Próbowano tym wszystkim niedogodnościom zaradzić przez stosowanie jako środka sieciującego bezwodnika, będącego produktem reakcji dienowej kwasów żywiczych, kalafonii z bezwodnikiem maleinowym, bądź addukt kwasu abietynowego z bezwodnikiem maleinowym. Jednak otrzymywane kompozycje wykazały znaczną kruchość i niską temperaturę odkształcania cieplnego.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania kompozycji epoksydowo—bezwodnikowej,

która nie wykazuje powyższych wad, a jednocześnie posiada dobre właściwości dielektryczne.

Stwierdzono, że cel ten osiąga się, jeżeli żywicę epoksydową miesza się z produktem addycji bezwodnika maleinowego i 2-naftolu, jako środkiem sieciującym i ewentualnie z innymi znanymi do tego celu bezwodnikami, przyspieszaczami utwardzania, środkami uelastyczniającymi, rozcieńczalnikami i napelniającymi.

Produkt addycji bezwodnika maleinowego i 2-naftolu stosowany według wynalazku jest przedstawiony na rysunku.

Produkt ten otrzymuje się w reakcji addycji bezwodnika maleinowego z 2-naftolem, stosując bezwodnik maleinowy w ilości 1,0–1,3 mola na 1 mol 2-naftolu, przy czym reakcję prowadzi się ogrzewając mieszaninę w temperaturze 220–240°C (T. Takeda, K. Kutahanoki; J. Pharm. Soc. Japan 73.280, 1953) lub dozując 2-naftol do stopionego bezwodnika maleinowego w temperaturze 200–220°C. Addukt ten można stosować w postaci nieoczyszczonej mieszaniny poreakcyjnej lub po krystalizacji.

W celu obniżenia temperatury mięknięcia utwardzacza i zmniejszenia lepkości, korzystne jest stopić uprzednio bezwodnik kwasowy z jednym ze znanych bezwodników kwasowych, stosowanych do utwardzania żywic epoksydowych, a zwłaszcza bezwodników ciekłych lub o niskiej temperaturze topnienia. W kompozycjach otrzymywanych według wynalazku, można stosować następujące znane bezwodniki kwasowe jako dodatki: bezwodnik sześciowodoroftalowy, czterowodoroftalowy, endometylenoczworowodoroftalowy, metyloendometylenoczworowodoroftalowy, dwumetyloczworowodoroftalowy, dodecenylobursztynowy i inne. Bezwodniki te stosuje się w ilości od 5 do 200, a najkorzystniej w ilości od 20 do 50 części wagowych na 100 wagowych adduktu 2-naftolu i bezwodnika maleinowego. Ilości bezwodników ustala się podobnie jak dla znanych kompozycji z żywic epoksydowych utwardzanych bezwodnikami kwasowymi.

W celu uelastycznienia kompozycji otrzymywanej według wynalazku wprowadza się do nich znane środki uelastyczniające, jak polibezwodnik azalainowy, sebacynowy lub brasyłowy, mieszaninę bezwodników i oligobezwodników kwasowych, otrzymanych przez ogrzewanie z bezwodnikiem octowym produktów polimeryzacji lub kopolimeryzacji nienasyconych kwasów tłuszczowych, polisiaczki o cząsteczkach zakończonych grupami bezwodnikowymi, liniowe lub rozgałęzione poliestry o cząsteczkach zakończonych grupami karboksylowymi lub bezwodnikami i poliglikole.

W celu obniżenia lepkości kompozycji otrzymywanej według wynalazku dodaje się ewentualnie rozcieńczalniki stosowane w znanych kompozycjach epoksydowych, jak: eter fenyloglicydowy i dwutlenek winylocykloheksenu.

W skład kompozycji według wynalazku mogą ponadto wchodzić znane przyspieszacze utwardzania żywic epoksydowych za pomocą bezwodników kwasowych. W tym celu stosuje się głównie aminy trzeciorzędowe, jak: dwumetyloanilina, benzyldwumetyloamina i trój/dwumetyloaminometylo/fenol, a także organiczne związki siarki, na przykład merkaptobenzotiazol lub organiczne związki cyny, przy czym te ostatnie stosuje się przede wszystkim w kompozycjach z cykloalifatycznymi żywicami epoksydowymi.

Do kompozycji według wynalazku wprowadza się ewentualnie napelniacze, jak: mączka kwarcowa, mączka porcelanowa i tlenek glinu lub wypełniacze włókniste, przede wszystkim włókno szklane pod różnymi postaciami.

Bezwodnik stanowiący składnik kompozycji według wynalazku można stosować do utwardzania wszystkich znanych rodzajów żywic epoksydowych, to znaczy żywic i indywidualnych związków chemicznych, zawierających w cząsteczce średnio więcej niż jedną grupę epoksydową związaną bezpośrednio z pierścieniem cykloheksanowym, bicyklo/2,2,1/heptanowym lub cyklopentanowym, występującą w postaci eteru glicydowego, w postaci grupy epoksydowej połączonej z łańcuchem lub pierścieniem węglowodorowym albo w postaci grupy epoksyetylenowej w łańcuchu węglowodorowym.

Kompozycje otrzymywane według wynalazku utwardza się w temperaturach typowych dla kompozycji epoksydowo-bezwodnikowych, to znaczy 60–210°C, a najkorzystniej 120–180°C. Dotwardzanie w temperaturze około 180°C wpływa korzystnie na odporność termiczną kompozycji i ich własności mechaniczne i dielektryczne.

Przykład. Średniocząsteczkową dianową żywicę epoksydową Epidian 2 w ilości 100 g stapia się z 45,7 g adduktu bezwodnika maleinowego i 2-naftolu. Kompozycja ma w temperaturze 140°C czas żelowania 100 minut. Kompozycję utwardzano w temperaturze 140°C przez 2 godziny, a w temperaturze 180°C w ciągu 22 godzin posiada następujące własności:

wytrzymałość cieplna wg Martensa	118°C
temperatura mięknięcia wg Vicata	136°C
wytrzymałość na zginanie	1550 kG/cm ²
udarność (Dynstat)	11 kGcm/cm ²
współczynnik stratności tg σ przy 50 Hz	0,0039 (20°C).

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania kompozycji epoksydowo-bezwodnikowych, z n a m i e n n y t y m, że żywicę epoksydową miesza się z produktem addycji bezwodnika maleinowego i 2-naftolu jako środkiem sieciującym i ewentualnie z innymi znanymi bezwodnikami, przyspieszaczami utwardzania, środkami uelastyczniającymi, rozcieńczalnikami i napełniaczami, a następnie utwardza się przez ogrzewanie w temperaturze 60–210°C.

