



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 82 11 11 (P. 238 977)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 83 09 12

Opis patentowy opublikowano: 1985 11 15

Int. Cl.³

C08G 59/42

C08K 5/10

Twórca wynalazku: Tadeusz Matynia

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin
(Polska)

Sposób utwardzania kompozycji epoksydowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób utwardzania kompozycji epoksydowych z zastosowaniem bezwodnika maleinowego i węglowodorów terpenowych, poprzez wytworzenie adduktu- bezwodnika kwasowego, w obecności katalizatora kwasowego oraz ze związków zawierających grupy hydroksylowe, ewentualnie z dodatkiem przyspieszaczy utwardzania i środków pomocniczych.

Ze znanych sposobów utwardzania żywic epoksydowych, jako najbliższe stanem techniki wymienić należy sposoby według opisów patentowych PRL numery: 93 044, 102 012 oraz 108 656. Polegają one na ogrzewaniu kompozycji epoksydowych z adduktem węglowodorów terpenowych z bezwodnikiem maleinowym wytworzonym w obecności katalizatora kwasowego, modyfikowanym związkami zawierającymi co najmniej dwie grupy hydroksylowe w cząsteczce.

Utwardzanie podanym sposobem prowadzi się z dodatkiem katalizatorów utwardzania, tak zwanych przyspieszaczy (opisy patentowe numery 102 012 czy 93 044) lub przyspieszaczy utajonych, co znane jest z wyżej podanego opisu patentowego nr 108 656.

W opisanym procesie utwardzania żywic epoksydowych zasadniczą niedogodność stanowi usuwanie ze środowiska reakcji katalizatora kwasowego stanowiącego kwas fosforowy, stosowanego w procesie otrzymywania adduktu węglowodorów terpenowych z bezwodnikiem maleinowym.

2

Obecność katalizatora w bezwodniku eliminuje możliwość utwardzania żywic z przeznaczeniem na przykład na wytwory elektrotechniczne. Natomiast stosowana dotychczas metoda pozbywania się katalizatora kwasowego drogą destylowania adduktu jest bardzo uciążliwa i wymaga użycia wysokich temperatur.

Sposób według wynalazku pozwala na utwardzanie żywic epoksydowych z zastosowaniem wyżej wymienionych komponentów, to jest bezwodnika maleinowego i węglowodorów terpenowych poprzez wytworzenie adduktu — bezwodnika kwasowego w obecności katalizatora kwasowego oraz ze związków zawierających grupy hydroksylowe w cząsteczce, eliminując jednocześnie uciążliwy proces usuwania katalizatora ze środowiska reakcji.

Według wynalazku, uzyskaną w wyniku ogrzewania bezwodnika maleinowego i węglowodorów terpenowych w obecności katalizatora kwasowego mieszaninę zawierającą addukt — bezwodnik kwasowy, traktuje się tlenkiem cynku lub wapnia, albo korzystnie wodorotlenkiem wapnia w ilości 80—105% ilości stechiometrycznie wyliczonej w stosunku do katalizatora kwasowego, po czym po oddzieleniu wytrąconego osadu i oddestylowaniu nieprzereagowanych substratów i wydzielonych produktów reakcji, produkt ogrzewa się w temperaturze od 70—200°C z mieszaniną żywicy epoksydowej ze związkiem zawierającym co najmniej

dwie grupy hydroksylowe w cząsteczce stosując 0,1 do 3 mola grup hydroksylowych na 100 g bezwodnika a zwłaszcza glicerynę, glikole, jak glikol etylenowy, propylenowy, butanodiol 1,4, trójmetylolopropan.

W celu skrócenia czasu reakcji i obniżenia temperatury utwardzania kompozycji uzyskanych według wynalazku, wprowadza się dodatkowo znane przyspieszacze w postaci amin trzeciorzędowych, amin czwartorzędowych, zasad Mannicha i inne. Do kompozycji stosowanych zwłaszcza do odlewania i zalewania urządzeń elektrycznych wprowadza się znane napelniacze jak mączka porcelanowa, uwodniony tlenek glinu, węgiel wapnia.

Uzyskana kompozycja charakteryzuje się odkształceniem cieplnym według Martensa w zakresie 100–110°C i uduarnością według Charpy'ego od 12–16 kJ/m².

Alternatywnym rozwiązaniem sposobu utwardzania kompozycji epoksydowych według wynalazku jest poddanie adduktu stanowiącego bezwodnik kwasowy, po usunięciu katalizatora kwasowego opisanym wyżej sposobem, modyfikacji związkiem zawierającym co najmniej dwie grupy hydroksylowe w cząsteczce, a następnie ogrzewaniu otrzymanego produktu z żywicą epoksydową w opisanym wyżej sposób, z dodatkiem lub bez środków pomocniczych i przyspieszaczy utwardzania.

Otrzymana w opisanym sposobie utwardzona żywica charakteryzuje się odkształceniem cieplnym wg Martensa w zakresie 100–110°C i uduarnością wg Charpy'ego od 12–16 kJ/m².

Przykład I. Do kolby zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną i termometr zawierającej 10 g H₃PO₄ 85% i 300 g bezwodnika maleinowego, ogrzewanego do temperatury 140–150°C dodano 540 g terpentyny, w takim tempie, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła 180°C. Po dodaniu całej ilości terpentyny, mieszanie i ogrzewanie w temperaturze 180°C kontynuowano przez 3 godziny. Następnie dodano 7,2 g 90% roztworu wodorotlenku wapnia i proces zobojętnienia prowadzono przez dalsze 3 godziny w temperaturze 180°C. Po zakończeniu procesu zobojętnienia nieprzereagowaną terpentynę i wydzieloną wodę oddestylowano pod ciśnieniem 20–30 · 1,333 224 · 10² Pa w zakresie temperatur 180–200°C. Na koniec otrzymany bezwodnik poddano filtracji w temperaturze 100–140°C. Otrzymano 720 g bezwodnika o liczbie kwasowej 380 mg KOH/g i lepkości 40 m · Pa · s w 90°C.

Przykład I. 110 g otrzymanego bezwodnika kwasowego zmieszano ze 100 g żywicy epoksydowej o liczbie epoksydowej 0,5 gramorównoważników epoksydowych/100 g stanowiącej eter glicydyłowy pp'dwuhydroksydwufenylopropanu zawierający 5,5 g gliceryny. Do uzyskanej mieszaniny dodano 0,3 g 2,4,6-trój/dwumetyloaminometylo/fenolu i utwardzono w formie w temperaturze 150°C przez okres 24 godzin. Uzyskano utwardzoną kom-

pozycję o uduarności wg Charpy'ego 13 kJ/m² i odkształceniu cieplnym wg Martensa 105°C.

Przykład III. 110 g bezwodnika kwasowego otrzymanego jak w przykładzie I, zmieszano z 4 g trójmetylopropanu i utwardzono przez okres 3 godzin w temperaturze 130°C. Do uzyskanego kwasnego estru dodano 100 g żywicy epoksydowej o liczbie epoksydowej 0,5 gramorównoważnika na 100 g stanowiącej eter glicydyłowy pp'dwuhydroksydwufenylopropanu i 0,3 g 2,4,6-trój/dwumetyloaminometylo/fenolu i utwardzono w formie w temperaturze 130°C przez okres 30 godzin. Uzyskano utwardzoną kompozycję epoksydową o uduarności wg Charpy'ego 14 kJ/m² i odkształceniu cieplnym wg Martensa 100°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób utwardzania kompozycji epoksydowych z zastosowaniem bezwodnika maleinowego i węglowodorów terpenowych poprzez wytworzenie adduktu — bezwodnika kwasowego, w obecności katalizatora kwasowego oraz ze związków zawierających grupy hydroksylowe w cząsteczce, ewentualnie z dodatkiem przyspieszaczy utwardzania i środków pomocniczych, **znamienny tym**, że uzyskaną w wyniku ogrzewania bezwodnika maleinowego i węglowodorów terpenowych w obecności katalizatora kwasowego mieszaninę, zadaje się tlenkiem cynku lub wapnia albo korzystnie, wodorotlenkiem wapnia w ilości 80–105% ilości stechiometrycznie wyliczonej w stosunku do katalizatora kwasowego, po czym po oddzieleniu wytrąconego osadu i oddestylowaniu nieprzereagowanych substratów i wydzielonych produktów reakcji, produkt ogrzewa się w temperaturze 70–200°C z mieszaniną żywicy epoksydowej ze związkiem zawierającym co najmniej dwie grupy hydroksylowe w cząsteczce w ilości 0,1 do 3 mola grup hydroksylowych na 100 g bezwodnika.

2. Sposób utwardzania kompozycji epoksydowych z zastosowaniem bezwodnika maleinowego i węglowodorów terpenowych poprzez wytworzenie adduktu — bezwodnika kwasowego w obecności katalizatora kwasowego oraz ze związków zawierających grupy hydroksylowe w cząsteczce, ewentualnie z dodatkiem przyspieszaczy utwardzania i środków pomocniczych, **znamienny tym**, że uzyskaną w wyniku ogrzewania bezwodnika maleinowego i węglowodorów terpenowych w obecności katalizatora kwasowego, mieszaninę zadaje się tlenkiem cynku lub wapnia albo, korzystnie wodorotlenkiem wapnia, w ilości 80–105% ilości stechiometrycznie wyliczonej w stosunku do katalizatora kwasowego, po czym po oddzieleniu wytrąconego osadu produkt ogrzewa się w temperaturze 70–200°C najpierw ze związkiem zawierającym co najmniej dwie grupy hydroksylowe w cząsteczce w ilości 0,1 do 3 mola grup hydroksylowych na 100 g produktu, a następnie z żywicą epoksydową.