



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 41419

Kl. 39 ^{b⁵ 51/74} ~~30~~

VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania sztucznych tworzyw i powłok lakierniczych z glicydyloeteroepoksydu

Patent trwa od dnia 2 października 1956 r.

Wiadomo, że można wytwarzać masy nierozpuszczalne, odporne na działanie chemiczne i mechaniczne i posiadające właściwości izolacji elektrycznej przez utwardzanie glicydyloeteroepoksydu za pomocą alkalicznie działających substancji jako utwardzaczy.

Jako utwardzacze stosuje się zwłaszcza: dwuetylenotrójaminy, etylenodwuaminy i podobne dwu- lub trójfunkcyjne pierwszorzędowe aminy. Proponowano już stosować do tych celów różne drugorzędowe i trzeciorzędowe monoaminy, jak na przykład benzylometyloaminy; benzylodwumetyloaminy, trójetyloaminy, piperydynę.

Z wymienionych amin na przykład dwuetylenotrójaminy i podobne aminy pierwszorzędowe reagują bardzo szybko przy dużym wydzielaniu ciepła z półproduktami, zawierającymi grupy epoksy, tak że jest rzeczą niemożliwą wytwarzać w większej ilości masy odlewnicze bez dodatków upłynniających i zwalniających przebieg reakcji.

Również przy wytwarzaniu powłok lakierniczych szybki przebieg reakcji tych pierwszorzędowych amin posiada tę wadę, że sporządzony roztwór lakieru pozostaje ciekły, a więc nadający się do użycia, w bardzo krótkim okresie czasu.

Jeżeli jako utwardzacze stosować pierwszorzędowe, drugorzędowe albo trzeciorzędowe aminy, to nie udaje się otrzymać żywicy o dobrych właściwościach mechanicznych, to znaczy, o wysokiej odporności na zginanie i uderzenie nawet wtedy, kiedy przez odpowiednie ogrzewanie przereagują wszystkie początkowo wolne grupy epoksy.

Pod tym względem nie ma prawie żadnej różnicy między poszczególnymi monoaminami, czy z atomem azotu związana jest grupa alkilowa, aryloalkilowa, albo arylowa i jakiego rodzaju jest ta grupa, tak że na drodze wymiany reszt związanych z azotem nie da się osiągnąć wyraźnej poprawy twardości. Proponowano oprócz monoaminy stosować do utwardzania ży-

wie epoksydowych potrójną trzeciorzędową aminą, w której trzy grupy aminowe przyłączone są do pierścienia benzenowego.

Zdolność reagowania tego związku jest szczególnie duża i podobna do zdolności reagowania dwuetylenotrójaminy i związanych z jej stosowaniem niedogodności.

Stwierdzono, że bez użycia dodatków upłynniających i łagodzących przebieg reakcji można otrzymać dostatecznie wolno twardniejącą masę, która po utwardzeniu posiada doskonałą odporność mechaniczną i dobre właściwości elektryczne i odporną na wpływy chemiczne, jeśli do utwardzania żywic glicydyloeterowych, zawierających grupy epoksy zastosować jako alkalicznie działające substancje takie związki, które zawierają w cząsteczce co najmniej dwa, trzema wartościowościami związane, atomy azotu, które oddzielone są jednym łańcuchem alifatycznym o co najmniej dwóch atomach węgla. Takimi związkami są na przykład 1-dwuazoamino-5-dwumetyloaminopentan, 1,7-dwupiperydyloheptan albo 1,5-dwupiperydylopentan, z których ten ostatni odznacza się szczególnie dobrymi właściwościami.

Przykład I. 100 wagowych części glicydyloeteroepoksydu, który wytworzony został przez reakcję 2,2'-p,p'-dwuoksy-dwufenylo-propanu z epichlorohydryną, rozpuszcza się w 185 częściach wagowych mieszaniny rozpuszczalników, składającej się z toluenu, propanolu i glikolu etylenowego w stosunku 7:3:4 i zadaje się 25 częściami wagowymi 1,7-dwupiperydyloheptanu. 50 części wagowych tej mieszaniny, która zawiera około 8% zasadowego utwardzacza, miesza się ze 100 częściami wagowymi roztworu wyżej wymienionej żywicy epoksydowej rozpuszczonej w takiej samej ilości wyżej wymienionej mieszaniny rozpuszczalników. Otrzymuje się przezroczysty lakier, który w ciągu 1 godziny wysycha tracąc skłonności do przylepiania się, zaś po upływie 68 godzin wysycha na wskroś.

Roztwór tego lakieru pozostaje płynny nawet po 12 dniach, podczas gdy roztwór sporządzony z dodatkiem dwuetylenotrójaminy przy zachowaniu tych samych ilości w mieszaninie i tym samym sposobie przygotowywania galaretowacie już po upływie 48 godzin, chociaż czas wysychania powłoki z tego roztworu nie jest krótszy.

Przykład II. 88 części wagowych glicydyloeteroepoksydu, który otrzymany został przez reakcję 2,2'-p,p'-dwuoksy-dwufenylo-propanu z metyloepichlorohydryną wziętych w stosunku molowym 1:2 i który posiada temperaturę top-

nienia 140°, miesza się w temperaturze 130° z 12 częściami wagowymi 1,5-dwupiperydylopentanu, wlewa się do formy, pozostawia w spokoju w temperaturze otoczenia na przeciąg 4½ godzin i następnie utwardza w ciągu 1 godziny w temperaturze 100°. Otrzymuje się twardą, przezroczystą masę, która badana za pomocą dynamometru wykazuje moment gięcia 1138 kg/cm² i wytrzymałość na udarność — 9,2 cm kg/cm².

Przykład III. 100 wagowych części glicydyloeteroepoksydu, który wytworzony został jak w przykładzie I i którego równoważnik wagowy epoksy wynosi 346 miesza się na gorąco z 10 częściami wagowymi estru krezyłowego kwasu alkilosulfonowego, jak również z 10 częściami wagowymi dwupiperydylopentanu i wlewa do form. Po stwardnieniu, które w temperaturze 100° jest zakończone w ciągu 2 godzin otrzymać żywicę posiada wytrzymałość termiczną 75° (według Martens'a), wytrzymałość na udarność 18 cm kg/cm² i wytrzymałość na gięcie — 1436 kg/cm².

Przykład IV. 70 części wagowych żywicy glicydyloeteroepoksydowej, którą wytworzono w sposób opisany w przykładzie I rozpuszcza się w 30 częściach wagowych toluenu i 5 częściach wagowych izobutanolu i zadaje się 10 częściami wagowymi dwupiperydylopentanu. Roztworem tym skleja się aluminiowe blachy i utwardza w temperaturze 100° w ciągu 1 godziny. Wytrzymałość na rozerwanie otrzymanej spoiny wynosi około 170 kg/cm². Po leżeniu w acetonie w temperaturze 20° zostaje zachowana wytrzymałość na rozerwanie miejsca sklejenia, podczas gdy przy użyciu jako utwardzacza dwuetylenotrójaminy w tych samych warunkach utworzone sklejenie puszca.

Przykład V. Materiałem wyjściowym jest żywica glicydyloeteroepoksydowa, którą wytworzono w następujący sposób: 154 części wagowych 2,2'-p,p'-dwuhydroksy-dwufenylopropanu (wytworzonego z fenolu i acetonu) rozpuszcza się w 333 częściach wagowych epichlorohydryny. Do roztworu dodaje się w ciągu 3 godzin 360 części wagowych 20%-owego ługu sodowego i masę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze 90°. Po oddzieleniu się warstwy wodnej z roztworu żywicy oddestylowuje się nadmiar epichlorohydryny, a następnie ekstrahuje się 250 częściami wagowymi toluenu, po czym toluen usuwa się za pomocą destylacji próżniowej. 100 części wagowych tej łatwo płynnej żywicy, która posiada równoważnik wagowy epoksy — 253, miesza się dokładnie z 10 częściami wagowymi

N,N'-czterometyloetylenodwuaminy i wylewa do form odlewniczych. Po 24-godzinym przebywaniu w temperaturze otoczenia odlewy ogrzewa się następnie w ciągu 2 godzin w temperaturze 90°C. Otrzymane w ten sposób odlewy posiadają wytrzymałość termiczną — 109 (według Martens'a).

Przykład VI. Mieszaniną, otrzymaną według przykładu V, skleja się blachy aluminiowe, jak wyżej i trzyma się je najpierw w temperaturze otoczenia i następnie w ciągu 2 godzin w temperaturze 90°C. Osiągnięto wytrzymałość na zerwanie około 155 kg/cm².

Przykład VII. 100 części wagowych żywicy glicydyloeteroepoksydowej, którą otrzymano w sposób opisany w przykładzie I, miesza się w temperaturze 100°C z 10 częściami wagowymi estru krezyłowego kwasu alkilosulfonowego, następnie rozpuszcza w mieszaninie 30 części wagowych toluenu i 10 części wagowych acetonu i dalej miesza z 10 częściami wagowymi dwupiperydylopentanu. Otrzymana z tego roztworu powłoka po utwardzeniu przez 2 godzinne ogrzewanie w temperaturze 100°C, nie uległa zmianie nawet po 8-o dniowym leżeniu w wodzie.

Przykład VIII. 70 części wagowych żywicy glicydyloeteroepoksydowej, którą wytworzono w sposób opisany w przykładzie I, rozpuszcza się w temperaturze 70° w mieszaninie 30 części wagowych toluenu i 5 części wagowych izobutanolu i miesza z 7 częściami wagowymi dwupiperydylopentanu. Otrzymanym roztworem sklejało aluminium, które następnie utwardzono w 100°C w ciągu 1 godziny. Wytrzymałość spoiny na zerwanie wynosiła 180 kg/cm². Wytrzymałość ta w atmosferze przemysłowej zmniejsza się o 9%, podczas gdy sklejenie taką

samą żywicą wytworzoną przy użyciu dwuetylenotrójaminy wykazuje zmniejszenie wytrzymałości o 72%.

Przykład IX. 70 części wagowych żywicy glicydyloeteroepoksydowej, którą otrzymano w sposób opisany w przykładzie I, przy użyciu 2,2'-p,p'-dihydroksy-o,o'-dwumetylo-dwufenylopropanu (utworzonego z o-krezolu i acetonu) i epichlorohydryny, po rozpuszczeniu w mieszaninie 30 części wagowych toluenu i 10 części wagowych acetonu i po dodaniu 10 części wagowych dwupiperydylopentanu daje mieszaninę, za pomocą której można sklejać metale w taki sam sposób jak opisano w innych przykładach. Po utwardzeniu w ciągu 1 godziny w 100°C wytrzymałość spoiny na rozerwanie wynosi 165 kg/cm².

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania sztucznych tworzyw i powłok lakierniczych z glicydyloeteroepoksydu i alkalicznie działających substancji jako utwardzaczy, znamieny tym, że jako alkaliczne substancje utwardzające stosuje się związki, które posiadają w cząsteczce co najmniej dwa atomy azotu związane trzema wartościami i oddzielone łańcuchem alifatycznym o co najmniej dwóch atomach węgla.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako utwardzacz stosuje się 1,5-dwupiperydylopentan.

VEB Leuna-Werke
„Walter Ulbricht”

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych