Союз Советских Социалистических Республик

Государственный комитет СССР по делам изобретений и открытий

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 977455

(61) Дополнительное к авт. свид-ву –

(22) Заявлено 31.03.81 (21) 3306365/23-04

с присоединением заявки № –

(23) Приоритет –

Опубликовано 30.11.82. Бюллетень № 44

Дата опубликования описания 30.11.82

(51) М. Кл.³ C 07 D 251/34 C 09 J 3/16

(53) УДК 547.491.8:668.395.6 (088.8)

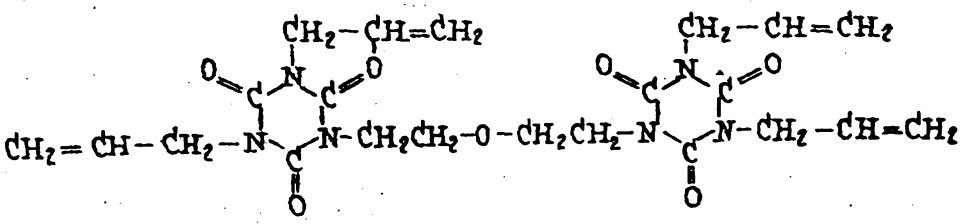
(72) Авторы изобретения А.К. Айрапетян, Г.Т. Есаян, А.Н. Карапетян, А.А. Бабаян и М.Л. Ерицян

(71) Заявитель –

(54) β, β'-ДИ-(3,5-ДИАЛЛИЛ-2,4,6-ТРИОКСОГЕКСАГИДРО-1,3,5-ТРИАЗИНИЛ-1)-ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР В КАЧЕСТВЕ АДГЕЗИОННОЙ ДОБАВКИ В ЭПОКСИДНОЙ КЛЕЕВОЙ КОМПОЗИЦИИ И КЛЕЕВАЯ КОМПОЗИЦИЯ

1

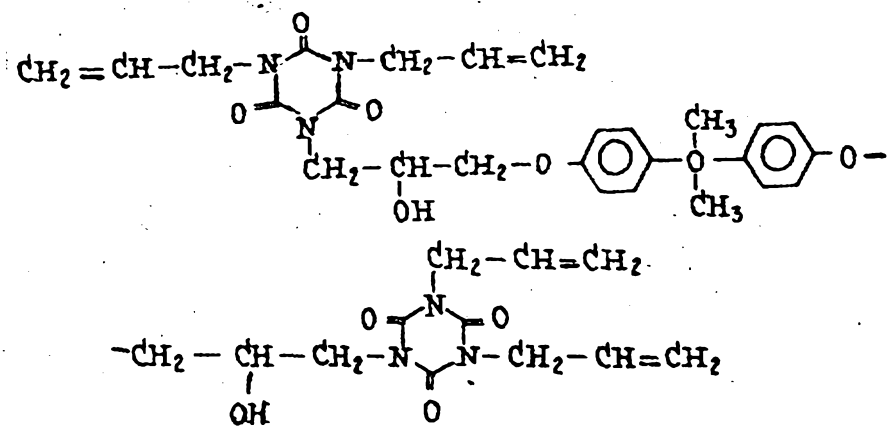
Изобретение относится к новым химическим соединениям, конкретно к β, β'-ди-(3,5-диаллил-2,4,6-триоксогексагидро-1,3,5-триазинил-1)-этиловому эфиру (ДТЭЭ) формулы



в качестве адгезионной добавки в эпоксидной клеевой композиции, и собственно к клеевой композиции.

2

Известны производные диаллилизоциануровой кислоты формулы (1)



которые используются в качестве модифицированных латексных пленок [1] - [5].

Данное соединение не имеет совместимости со смесью компонентов клея.

Известен также медно-аммиачный комплекс циануровой кислоты формулы: $Cu(C_3H_2O_3N_3)_2 \cdot 2NH_3$, который является также биядерным соединением по симм-триазиновому циклу [2].

Медно-аммиачный комплекс используется в качестве адгезионной добавки в клее для склеивания алюминиевых материалов. Однако прочность указанного клея недостаточна.

Цель изобретения - получение соединения, позволяющего улучшить свойства эпоксидных клеевых композиций для склеивания, например, алюминия, и новой клеевой композиции.

Поставленная цель достигается путем применения нового соединения β, β'-ди-(3,5-диаллил-2,4,6-триоксогексагидро-1,3,5-триазинил-1)-этилового эфира формулы (1) в качестве адгезионной добавки в эпоксидной клеевой композиции и клеевая композиция.

Способ получения данного соединения основан на известной реакции этерификации (2) и заключается в том, что 1,3-диаллилизоцианурат натрия подвергают взаимодействию с β, β'-дихлордиэтиловым эфиром. Реакцию проводят при 110-120°С в диметилформамиде в течение 12-14 ч. После завершения реакции реакционную смесь охлаждают, фильтрованием удаляют осадок (NaBr). Вакуумной отгонкой удаляют диметилформамид. Полученную смесь растворяют в бензоле, сушат над хлористым кальцием. Затем фильтруют и отгоняют бензол. Получается густая жидкость светло-желтого цвета. Полученный продукт неоднократно промывают петролейным эфиром для удаления исходных веществ, сушат в вакуум-сушилке при 65-70°С. Выход 81-85%.

Примеры получения β, β'-ди-(3,5-диаллил-2,4,6-триоксогексагидро-1,3,5-триазинил-1)-этилового эфира.

Пример 1. В реактор загружают 29 г (0,125 моля) натриевой соли 1,3-диаллилизоцианурата, 25 мл диметилформамида, 0,5 мл дистиллированной воды. Смесь нагревают над масляной баней при 85°С до полного растворения натриевой соли 1,3-диаллилизоцианурата.. Затем через капельную воронку добавляют раствор 7,15 г (0,05 моля) β, β'-дихлордиэтилового эфира в 75 мл диметилформамида. Поднимают температуру реакционной среды до 110°С и процесс при данной температуре продолжают в течение 12 ч. После завершения реакции реакционную смесь охлаждают, фильтрованием удаляют осадок (NaBr).

Вакуумной отгонкой удаляют диметилформамид. Полученную смесь растворяют в бензоле, сушат над хлористым кальцием. Затем фильтруют и отгоняют бензол. Получается густая жидкость светло-желтого цвета.

Продукт неоднократно промывают петролейным эфиром для удаления исходных веществ, сушат в вакууме при 65-70°С.

Выход 81%, считая на β, β'-ди-хлордиэтиловый эфир.

Найдено, %: С 53,75; Н 5,10; N 16,85

Вычислено, %: С 54,09; Н 5,73; N 17,21

Молекулярный вес (по Расту, камфора): $M_{экс}$ 486; $T_{теор}$ 488. Бромное число (бром - бромистой смесью): найдено 130, вычислено 131,1.

Методом ИК-спектроскопии на приборе UR-20 исследовалась структура данного соединения. На ИК-спектрах обнаружены полосы поглощения 3030 $см^{-1}$; 3090 $см^{-1}$; 1645 $см^{-1}$; 940, 990 $см^{-1}$; 1705 $см^{-1}$; 1100 $см^{-1}$ соответствующие группам: $HC=$; $-\overset{H}{C}=CH_2$; $-\overset{|}{C}=O$; $>C-O-$.

Пример 2. В ректор загружают 29 г (0,125 моля) натриевой соли 1,3-диаллилизоцианурат, 25 мл диметилформамида, 0,5 мл дисталлированной воды. Смесь нагревают на масляной бане при 85°С до полного растворения натриевой соли 1,3-диаллилизоцианурата. Затем через капельную воронку добавляют раствор 7,15 г (0,05 моля) β, β'-дихлордиэтилового эфира в 75 мл диметилформамида. Поднимают температуру реакционной среды до 120°С и процесс при данной температуре продолжают в течение 14 ч. После завершения реакции реакционную смесь охлаждают, фильтрованием удаляют осадок (NaBr).

Вакуумной отгонкой удаляют диметилформамид. Полученную смесь растворяют в бензоле. Получается густая жидкость светло-желтого цвета. Продукт неоднократно промывают петролейным эфиром для удаления исходных веществ, сушат в вакууме при 65-70°С. Выход 85%, считая на β, β'-дихлордиэтиловый эфир.

Найдено, %: С 53,75; Н 5,10; N 16,85

Вычислено, %: С 54,09; Н 5,73; N 17,21

Молекулярный вес (по Расту, камфора): $M_{экс}$ 486; $M_{теор}$ 488. Бромное число (бром-бромистой смесью): найдено 130, вычислено 131,1.

Методом ИК-спектроскопии на приборе ИК-20 исследовалась структура данного соединения. На ИК-спектрах обнаружены полосы поглощения 3030 $см^{-1}$ 3090 $см^{-1}$; 1645 $см^{-1}$; 940, 990 $см^{-1}$ 705 $см^{-1}$;;1100 $см^{-1}$ соответствующие группам: $HC=$; $-\overset{H}{\overset{|}{C}}=CH_2$; $-C=O$; $=C-$.

β, β'-Ди-(3,5-диаллил-2,4,6-триоксогексагидро-1,3,5-триазинил-1)-этиловый эфир (ДТЭЭ) можно использовать в эпоксидных клеевых композициях в качестве адгезионной добавки.

Известен клей марки БОВ-1М, включающий эпоксидную смолу, эластомер ГЭН-150 (в), фурфуролацетоновый мономер, стирол, пластификатор, отвердитель и растворитель. Клей БОВ-1М конструкционного назначения и применяется для склеивания изделий из металла и пластмасс [3].

Однако известный клей имеет сравнительно низкую прочность при склеивании изделий из алюминия, содержит органический растворитель ацетон.

Известен также клей, содержащий эпоксидную смолу, эластомер ГЭН-150 (в), диаллилфталат, аминный отвердитель и бромированный бутадиенакрилонитрильный каучук. Известный клей имеет достаточную прочность при склеивании образцов из ст. 3 [4].

Однако прочность при склеивании образцов из алюминия низкая.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности и достигаемому результату является клей, включающий эпоксидную смолу, эластомер ГЭН-150 (в), пластификатор (диаллилфталат), аминный отвердитель и наполнитель [5].

Клей имеет недостаточные прочностные показатели при склеивании изделия из алюминия.

Известно использование производных циануровой кислоты, например медно-аммиачного комплекса циануровой кислоты формулы $Cu(C_3H_2O_3N_3)_2 \cdot 2NH_4$ в качестве адгезионной доавки в эпоксидном клее [2].

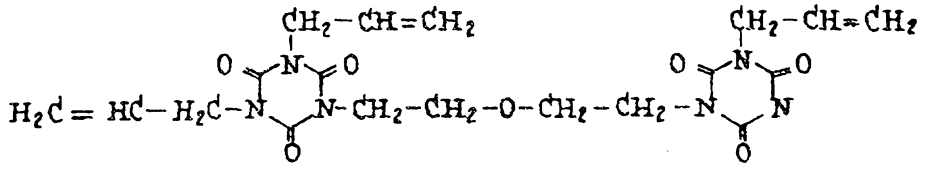
Однако прочность указанного клея недостаточна.

Цель изобретения - повышение прочности склеивания алюминия. Поставленная цель достигается тем, что клей, включающий эпоксидную дианову смолу, аддукт бутадиен-акрилонитрильного каучука и алкиленфенолформальдегидной смолы, пластификатор, аминный отвердитель и наполнитель, дополнительно содержит β, β'-ди-(3,5-диаллил-2,4,6-триоксогексагидро-1,3,5-триазинил-1)-этиловый эфир при следующем соотношении компонентов, мас.%:

Эпоксидная диановая смола	36-51
Аддукт бутадиен-акрилонитрильного каучука и алкиленфенолформальдегидной смолы	4,8-7
Пластификатор	11,2-13,5
Наполнитель	24-30
Аминный отвердитель β, β'-ди-(3,5-диаллил-2,4,6-триоксогексагидро-1,3,5-триазинил-1)-этиловый эфир	3-4,5

В качестве эпоксидной диановой смолы используют смолы марок ЭД-20 и ЭХД. В качестве аддукта бутадиен-акрилонитрильного каучука и алкиленфенолформальдегидной смолы используют эластомер ГЭН-150В. В качестве аминного отвердителя может быть использован, например, метафенилендиамин. В качестве пластификатора используют диаллилфталат и дибутилфталат. В качестве наполнителя используют, например,окись хрома.

β, β'-Ди-(3,5-диаллил-2,4,6-триоксогексагидро-1,3,5-триазинил-1)-этиловый эфир представляет собой густую жидкость светло-желтого цвета с молекулярным весом 486 и бромным числом 130 следующем формулы



Технология приготовления клея. Готовят 30-34%-ный раствор заранее вальцованного (20 мин) эластомера ГЭН-150 (В) в диаллилфталате. В клее-мешалку загружают все компоненты клея, кроме отвердителя и хорошо перемешивают до однородности.

По внешнему виду клей - однородная масса зеленого цвета. Срок годности клея без отвердителя 1 год, отвердитель добавляют перед употреблением клея, жизнеспособность более 30 ч.

Методика нанесения клея: перед нанесением клея склеиваемые поверх-

ности очищают, обезжиривают растворителем. Клей наносят палочкой на обе склеиваемые поверхности, которые далее накладывают друг на друга и сжимают прессом.

Отверждение происходит в течение 1 ч при 150°С. Затем определяют предел прочности при сдвиге склеенных образцов.

Примеры и свойства клея представлены в табл.1.

Таблица 1

Наименование компонентов и свойства	Прототип, вес.ч.	Известный, вес.ч.	Известный, мас.%	Контрольные примеры, мас.%	Предлагаемый, мас.%		
					1	2	3
Эпоксидная диановая смола	100	100	67,3	38,0	36,0	41,8	51
Метафенилендиамин	15,0	-	9,5	9,5	9,0	7,5	6,0
Аддукт бутидаен-акрилонитрильного каучука и алкиленфенолформальдегидной смолы (Эластомер ГЭН-150(В)	9,0	20,0	7,5	7,4	7,0	6,0	4,8
Диаллилфталат	22,5	-	15,0	15,1	13,5	-	11,2
Молотый асбест	10,0.	-	-	-	-	-	-
Мономер ФА	-	50,0	-	-	-	-	-
Стирол (мономер)	-	20,0	-	-	-	-	-
Дибутилфталат	-	20,0	-	-	-	11,6	-
Ацетон	-	48,0	-	-	-	-	-
Полиэтиленполиамин	-	20,0	-	-	-	-	-
Бромированный бутидаен-акрилонитрильный каучук марки: СКН-40	-	-	0,7	-	-	-	-
Окись хрома	-	-	-	-	30	29	24

Продолжение табл. 1

Наименование компонентов и свойства	Прототип, вес.ч.	Известный, вес.ч.	Известный, мас.%	Контрольные примеры, мас.%	Предлагаемый, мас.%		
					1	2	3
β, β'-Ди-(1,3-диаллил-2,4,6-триоксогексагидро-1,3,5-триазинил-1)-этиловый эфир	-	-	-	-	4,5	4,1	3,0
Свойства:							
Предел прочности при сдвиге, МПа материал Al + Al	9,44	7,79	7,64	8,15	23,3	23,5	24,0

В табл.2 приведены результаты сравнительных испытаний предлагаемого клея и известного клея, содержащего в качестве адгезионной добавки медно-аммиачный комплекс циануровой кислоты.

Таблица 2

Свойства	Известный	Предлагаемый
Прочность на сдвиг МПа (алюминий + алюминий)	18,9	24,0
Прочность на равномерный отрыв, МПа (Al + Al)	29,2	45,0
Прочность на неравномерный отрыв, МПа (Al + + Al)	23,0	30,0

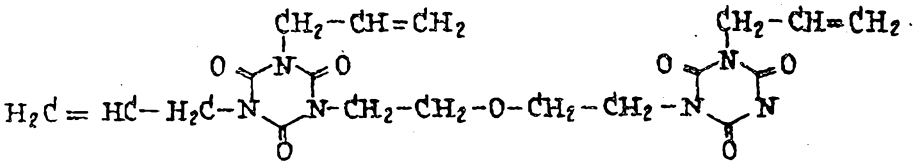
Как видно из данных таблиц введение β, β'-ди-(3,5-диаллил-2,4,6-триоксогексагидро-1,3,5-триазинил-1)-этилового эфира способствует повышению прочности на сдвиг, это в свою очередь повышает надежность и работоспособность систем.

Технология производства клея проста и не вызывает затруднений. Клеевая композиция может быть исполь-

зована на предприятиях министерства радио- и электронной промышленности при склеивании изделий из алюминия.

Формула изобретения

1. β, β'-Ди-(3,5-диаллил-2,4,6-триоксогексагидро-1,3,5-триазинил-1)-этиловый эфир формулы



в качестве адгезионной добавки в эпоксидной клеевой композиции.

2. Клеевая композиция, включающая эпоксидную диановую смолу, аддукт бутадиенакрилонитрильного каучука и алкиленфенолформальдегидной смолы, пластификатор, наполнитель и аминный отвердитель, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что, с целью повышения прочности склеивания алюминия, он дополнительно содержит β, β'-ди(3,5-диаллил-2,4,6-триоксогексагидро-1,3,5-триазинил-1)-этиловый эфир при следующем соотношении компонентов, мас.%:

Эпоксидная диановая смола	36-51
Аддукт бутадиенакрилонитрильного каучука и алкиленфенолформальдегидной смолы	4,8-7
Пластификатор	11,2-13,5
Аминный отвердитель	6-9
β, β'-Ди-(3,5-диаллил-2,4,6-триоксогексагидро-1,3,5-триазинил-1)-этиловый эфир	3-4,5
Наполнитель	24-30

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Авторское свидетельство СССР № 569574, кл. С 07 D 251/34, С 07 D 403/12, 1975.

2. Авторское свидетельство СССР по заявке № 3009647/23-05, кл. С 09 J 3/16, 1980.

3. Авторское свидетельство СССР № 376426, кл. С 09 J 3/16, 1971.

4. Авторское свидетельство СССР по заявке № 2626550/23-05, кл. С 09 J 3/16, 1979.

5. Авторское свидетельство СССР № 471371, кл. С 09 J 3/16, 1973 (прототип).

Составитель Г. Сошина
Редактор С. Юско Техред И.Гайду Корректор Г. Огар

Заказ 9109/30 Тираж 445 Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4