

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 61 885

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 02.VIII.1967 (P 122 018)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25.II.1971

Kl. 39 b⁵, 45/08

MKP C 08 g, 45/08

UKD

Współtwórcy wynalazku: Zbigniew Łazowski, Piotr Peńczek, Henryk Staniak

Właściciel patentu: Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania laminatów z żywic epoksydowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania laminatów przez nasycenie nośnika włóknistego, zwłaszcza tkaniny lub maty szklanej, papieru celulozowego lub tkaniny bawełnianej, roztworem złożonym z lotnego rozpuszczalnika oraz z żywicy epoksydowej i z żywicy fenolowo-aldehydowej typu nowolaku lub rezolu z dodatkiem przyspieszacza współutwardzania.

Znane są laminaty oparte na żywicach epoksydowych z dodatkiem żywic fenolowych, w których jako przyspieszacze współutwardzania stosuje się melaminę, guanidynę i dwucyjanodwuamid. Wadą takich laminatów są niezbyt dobre własności mechaniczne i dielektryczne.

Inną grupę przyspieszaczy współutwardzania stanowią trzeciorzędowe aminy aromatyczno-alifatyczne o ogólnym wzorze $C_6H_5NR_1R_2$, w którym R_1 i R_2 są to jednakowe lub różne grupy alkilowe, zwłaszcza dwumetyloanilina i dwumetyloanilina. Przy użyciu tych przyspieszaczy otrzymuje się laminaty o stosunkowo dobrych własnościach, a ściśnięto i powleczone tkanina przed prasowaniem (preimpregnat) mają dogodne własności technologiczno-przetwórcze.

Wadą wymienionej grupy przyspieszaczy współutwardzania jest to, że dla uzyskania wymaganej przy prasowaniu i współutwardzaniu reaktywności konieczne jest wprowadzanie stosunkowo dużej ilości przyspieszacza, na ogół 0,5—1,5% w przeliczeniu na sumę żywicy, który pozostaje nie związa-

2

ny w laminacie. Pozostały w laminacie nieprze-reagowany współutwardzacz wpływa na zwiększenie chłonności wody.

Zwiększenie ilości przyspieszacza — dwumetylo-aniliny z 0,5% do 1% w przeliczeniu na sumę żywicy 5 podyktowane jest jednak często koniecznością uzyskania krótkiego czasu prasowania, zwłaszcza dla laminatów o większej grubości. Podobną wadę wykazują spoiwa i laminaty otrzymane przy użyciu innego znanego przyspieszacza, N,N-dwumetylo-benzyloaminy.

Znane są laminaty oparte na spoiwach epoksydowo-nowolakowych, do których jako współutwardzacz wprowadza się dodatek 2,4,6-trój(dwumetyloaminometylo)fenolu. Jednakże związek ten, zawierający jedną grupę fenolową, która może przyłączać się do grup epoksydowych, powoduje zużycie części grup epoksydowych na reakcję nie przyczyniającą się do wzrostu usieciowania.

Produkty utwardzania kompozycji epoksydowo-nowolakowych z zastosowaniem 2,4,6-trój(dwumetyloaminometylo)fenolu jako przyspieszacza mają nieco niższą temperaturę odkształcenia cieplnego i nieco gorsze własności dielektryczne w podwyższonych temperaturach w porównaniu z kompozycjami utwardzonymi przy użyciu amin trzeciorzędowych, nie zawierających grup fenolowych.

Stwierdzono, że laminaty z żywicy epoksydowych i fenolowo-aldehydowych typu nowolaków lub rezoli z użyciem stosunkowo małej ilości przyspiesza-

cza otrzymuje się przy zastosowaniu jako przyspieszaczy zasad Mannicha — czteropodstawionych w położeniach 3, 3', 5, 5' pochodnych 2,2-bis(4-hydroksyfenilo)propanu czyli dianu.

Związki te zawierają dwie grupy fenolowe w cząsteczce, to też regulując z żywicą epoksydową przyczyniają się do zwiększenia stopnia usieciowania. Dzięki temu, że posiadają one podstawnik o dużej trwałości w pozycji para w stosunku do grupy fenolowej, są stosunkowo odporne na utlenienie i nie powodują ciemnienia spoiwa przy utwardzaniu w wysokiej temperaturze w przeciwieństwie na przykład do 2,4,6-trój(dwumetyloaminometylo)fenolu.

Stosowane według projektu zasady Mannicha — czteropodstawione pochodne dianu wykazują bardzo silne działanie przyspieszające w stosunku do reakcji utwardzania żywic epoksydowych z żywicami fenolowo-aldehydowymi typu nowolaków lub rezoli, na przykład dodane w ilości 0,2% do kompozycji żywicy epoksydowej i nowolakowej powodują podobne skrócenie czasu żelowania jak dodatek 1% dwumetyloaniliny.

Do wytwarzania laminatów z żywic epoksydowo i fenolowo-aldehydowych typu nowolaków lub rezoli sposobem według wynalazku stosuje się 0,05 — 0,8 części wagowych zasad Mannicha — czteropodstawionych pochodnych dianu, a najkorzystniej 0,15 — 0,4 części wagowych tych zasad na 100 części wagowych sumy żywicy epoksydowej i fenolowo-aldehydowej.

Jako zasady Mannicha — czteropodstawione pochodne dianu można stosować różne trzeciorzędowe czteroaminy otrzymywane z dianu, formaldehydu i amin drugorzędowych, zwłaszcza 2,2-bis[4-(4-hydroksy-3, 5-bis(dwumetyloaminometylo)-fenilo)-propan i 2,2-bis[4-(4-hydroksy-3, 5-bis(N-morfolinometylo)-fenilo)-propan, przy których syntezie stosuje się jako aminy drugorzędowe odpowiednio dwumetyloaminę i morfolinę.

Jako żywice epoksydowe stosuje się żywice otrzymane w środowisku alkalicznym z epichlorohydryny i związków zawierających w cząsteczce co najmniej dwie grupy fenolowe, a zwłaszcza dianu. Przykładami innych stosowanych żywic epoksydowych są produkty alkalicznej kondensacji epichlorohydryny z rezorcyną, nowolakami, czterochlorodianem i trójfunkcyjnymi fenolami otrzymanymi z fenolu i akroleiny.

Jako żywice fenolowo-aldehydowe stosuje się nowolaki otrzymane w kwaśnym środowisku przy nadmiarze molowym fenolu z fenolu, krezolu, ksylenoli lub ich mieszanin i aldehydu mrówkowego lub octowego, a zwłaszcza nowolak fenolowo-formaldehydowy o zawartości poniżej 1% fenolu, lub rezole otrzymane przez reakcję fenolu, krezoli, ksylenoli lub ich mieszanin z aldehydem mrówkowym w środowisku alkalicznym.

Stosunek ilości żywicy epoksydowej do ilości żywicy fenolowo-aldehydowej typu nowolaku lub rezolu ma istotny wpływ na właściwości laminatów: powinien on wynosić 50—400 części wagowych, a najkorzystniej 100 — 200 części wagowych żywicy

epoksydowej na 100 części wagowych żywicy fenolowo-aldehydowej.

Do otrzymywania spoiwa stosuje się lotne rozpuszczalniki, na przykład aceton, metyloetyloketon, toluen lub mieszaniny tych rozpuszczalników z innymi. Korzystnie jest poddać spoiwo przed dodaniem zasady Mannicha — pochodnej dianu pre-kondensacji przez ogrzewanie w roztworze lub w stopie, który następnie się rozpuszcza.

Do gotowego ochłodzonego roztworu żywicy dodaje się zasadę Mannicha — pochodną dianu, po czym powleka się spoiwem tkaninę lub matę szklaną, papier celulozowy, tkaninę bawełnianą lub inny nośnik włóknisty i suszy w podwyższonej temperaturze. Otrzymany preimpregnat można przechowywać w temperaturze pokojowej przez okres czasu powyżej dwóch tygodni.

Następnie utwardza się preimpregnat przez ogrzewanie w temperaturze 120—220°C, a najkorzystniej 140—190°C, zwłaszcza pod ciśnieniem po uprzednim ułożeniu w prasie lub zwinięciu, ewentualnie z wierzchnią jednostronną lub dwustronną warstwą folii metalowej. Otrzymuje się laminaty które od odpowiednich laminatów epoksydowo-nowolakowych i epoksydowo-rezolowych otrzymanych znanymi sposobami różnią się lepszymi właściwościami dielektrycznymi, zwłaszcza w podwyższonych temperaturach, mniejszą chłonnością wody i jaśniejszą barwą.

Przykład I. 100 kg nowolaku fenolowego o zawartości wolnego fenolu poniżej 0,8% rozpuszcza się w 150 kg acetonu, do otrzymanego roztworu dodaje się 200 kg dianowej żywicy epoksydowej o liczbie epoksydowej 0,49 gramorównoważników na 100 g i ogrzewa się do wrzenia w ciągu 6 godzin. Następnie do ochłodzonego spoiwa dodaje się 0,6 kg 2,2-bis[4-(4-hydroksy-3, 5-bis(dwumetyloaminometylo)-fenilo)-propan. Czas żelowania spoiwa z dodatkiem 2,2-bis[4-(4-hydroksy-3, 5-bis(dwumetyloaminometylo)-fenilo)-propanu w 150°C wynosi 5 min.

Spoiwem powleka się tkaninę szklaną ST-19, suszy w 100°C i kroi. Otrzymany preimpregnat nadaje się do prasowania w ciągu 3 tygodni. Laminat prasuje się w prasie półkowej w 150°C pod ciśnieniem 80 kG/cm² w czasie 7 min/1 mm grubości laminatu.

Przykład II. 100 kg stałego rezolu fenolowego o temperaturze mięknienia powyżej 45°C i zawartości wolnego fenolu poniżej 10% rozpuszcza się w 100 kg metyloetyloketonu i do otrzymanego roztworu dodaje się 150 kg żywicy epoksydowej o liczbie epoksydowej 0,5 gramorównoważnika (100 g). Do roztworu dodaje się następnie 0,25 kg 2,2-bis[4-(4-hydroksy-3, 5-bis(N-morfolinometylo)-fenilo)-propanu, miesza się dokładnie spoiwo i filtruje. Czas żelowania spoiwa w 150°C wynosi 3 min. Spoiwem powleka się tkaninę szklaną, bawełnianą lub papier, suszy się w 120°C i kroi na odpowiednie formaty. Otrzymane preimpregnaty nadają się do prasowania płyt, zwijania rur i prętów w okresie 2 tygodni. Laminaty prasuje się w 160°C pod ciśnieniem 60 kG/cm² w czasie 6 min/1 mm grubości laminatu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania laminatów z żywic epoksydowych i fenolowo-aldehydowych przez nasycenie nośnika włóknistego roztworem złożonym z lotnego rozpuszczalnika oraz z żywicy epoksydowej i żywicy fenolowo-aldehydowej typu nowolaku lub rezolu z dodatkiem przyspieszacza współutwardzania, wysuszenie i utwardzanie w podwyższonej temperaturze, zwłaszcza pod ciśnieniem **znamienny tym**, że jako przyspieszacze współutwardzania

stosuje się zasady Mannicha — czteropodstawione w pozycjach 3, 3', 5, 5' pochodne 2,2-bis (4-hydroksyfenylo)-propanu w ilości 0,05 — 0,8 części wagowych, a najkorzystniej 0,15—0,4 części wagowych na 100 części wagowych sumy żywicy epoksydowej i fenolowo-aldehydowej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako czteropodstawione pochodne 2,2-bis (4-hydroksyfenylo) propanu stosuje się 2,2-bis [4-hydroksy-3,5-bis (dwumetyloaminometylo)-fenylo] propan lub 2,2-bis [4-hydroksy-3, 5-bis)-N-morfolinometylo)-fenylo] propan.