



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 11.X.1967 (P 122 951)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 31.V.1971

Kl. 39 b⁵, 45/04

MKP C 08 g, 45/04

UKD

Współtwórcy wynalazku: Piotr Penczek, Henryk Staniak,
Zbigniew Łazowski

Właściciel patentu: Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania elastycznych kompozycji z żywic epoksydowych oraz bezwodników i polibezwodników kwasowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania termoutwardzalnych elastycznych kompozycji z żywic epoksydowych oraz bezwodników i polibezwodników kwasowych, odznaczających się niską temperaturą zeszklenia, odpornością na pękanie pod wpływem szybkich zmian temperatury, dobrymi własnościami dielektrycznymi w podwyższonych temperaturach i małą chłonnością wody.

Znane elastyczne kompozycje z żywic epoksydowych i polibezwodników kwasowych, w których stosuje się polibezwodnik azelainowy, sebacynowy lub brasyłowy, mają prawie wszystkie zalety wymienione na wstępie w odniesieniu do kompozycji według wynalazku, co w odróżnieniu od znanych kompozycji epoksydowo-poliaminoamidowych i epoksydowo-polisiarczkowych predestynuje je szczególnie do stosowania jako materiał elektroizacyjny w urządzeniach elektrycznych wysokiego napięcia pracujących w podwyższonych temperaturach i w trudnych warunkach klimatycznych. Wadą znanych kompozycji epoksydowo-polibezwodnikowych jest to, że ich temperatura zeszklenia wynosi powyżej 20°C toteż poniżej tej temperatury są one stosunkowo kruche.

Znane polibezwodniki kwasowe można także stosować do uelastycznienia żywic epoksydowych utwardzanych bezwodnikami kwasowymi takimi, jak bezwodnik maleinowy i ftalowy. Uzyskanie wyraźnego uelastycznienia wymaga jednak użycia dużych ilości tych polibezwodników.

2

Jako uelastyczniające utwardzacze w utwardzanych na gorąco kompozycjach epoksydowych stosowano między innymi także produkty dimeryzacji i polimeryzacji nienasyconych kwasów tłuszczowych oraz otrzymywane z nich poliestry o cząsteczkach zakończonych grupami karboksylowymi.

Utwardzacze te wykazują niezbyt dobrą mieszalność z dienowymi żywicami epoksydowymi, a utwardzone kompozycje mają stosunkowo słabe własności wytrzymałościowe, co wiąże się z niekorzystnym — z punktu widzenia budowy chemicznej utwardzonej kompozycji — charakterem reakcji między kwasami karboksylowymi i żywicami epoksydowymi, w przeciwieństwie do reakcji bezwodników kwasowych z żywicami epoksydowymi.

Obecnie stwierdzono, że elastyczne kompozycje z żywic epoksydowych oraz bezwodników i polibezwodników kwasowych, odznaczające się niską temperaturą zeszklenia, bardzo dobrą odpornością na pękanie pod wpływem szybkich zmian temperatury, dobrymi własnościami dielektrycznymi w podwyższonych temperaturach i małą chłonnością wody można wytwarzać przez zmieszanie żywicy epoksydowej z mieszaniną bezwodników i polibezwodników kwasowych uzyskanych z dimeryzowanych, polimeryzowanych lub kopolimeryzowanych nienasyconych kwasów tłuszczowych lub z produktów częściowego lub prawie całkowitego uwodornienia dimeryzowanych, polimeryzowanych lub kopolimeryzowanych nienasyconych kwasów tłuszczowych.

wych. Uzyskane kompozycje według wynalazku utwardza się w podwyższonej temperaturze.

Mieszaniny bezwodników i polibezwodników kwasowych z wymienionych powyżej produktów otrzymywanych znanymi sposobami z nienasyconych kwasów tłuszczowych wytwarza się przez ogrzewanie tych produktów z bezwodnikiem octowym; powstający w wyniku reakcji kwas octowy i nadmiar bezwodnika octowego oddestylowuje się. Otrzymana w ten sposób mieszanina składa się

przypuszczalnie z cyklicznych wewnątrzcząsteczkowych bezwodników kwasowych o kilkunastoczłonowych pierścieniach i z liniowych i cyklicznych polibezwodników kwasowych i nadaje się bezpośrednio do utwardzania po zmieszaniu z żywicą epoksydową.

Stosowane w kompozycjach według wynalazku mieszaniny bezwodników i polibezwodników kwasowych uzyskane z dimeryzowanych, polimeryzowanych i kopolimeryzowanych kwasów tłuszczowych i produktów ich częściowego lub prawie całkowitego uwodornienia mają średni ciężar cząsteczkowy od 545 do 5 000, a najkorzystniej od 700 do 2 000. Nie zawierają one prawie wcale wolnych grup karboksylowych.

Do wytwarzania kompozycji sposobem według wynalazku można stosować różne żywice epoksydowe, a głównie etery glicydylowe i produkty zawierające epoksydowe ugrupowania cykloalifatyczne. Żywice te winny zawierać w cząsteczce średnio więcej niż jedną grupę epoksydową związaną bezpośrednio z pierścieniem cykloheksanowym, bicyklo [2.2.1] heptanowym lub cyklopentanowym, występującą w postaci eteru glicydylowego, w postaci grupy epoksyetylowej połączonej z łańcuchem lub pierścieniem węglowodorowym, albo w postaci grupy epoksyetylenowej w łańcuchu węglowodorowym. Przykładem żywicy epoksydowych stosowanych w kompozycjach według wynalazku są małowczątkowe żywice epoksydowe z dianu i epichlorohydryny, epoksynowolaki (produkty reakcji nowolaków z epichlorohydryną w obecności alkaliów) i epoksydowane oligomery butadienu.

W charakterze żywicy epoksydowych stosuje się także indywidualne związki chemiczne, na przykład dwutlenek dwucyklopentadienu i ester 3, 4-epoksy-6-metylocykloheksylometylowy kwasu 3, 4-epoksy-6-metylocykloheksanokarboksylowego.

W celu uzyskania optymalnych własności utwardzonych kompozycji stosuje się mieszaninę bezwodników i polibezwodników kwasowych w ilości stechiometrycznej (w przeliczeniu na związane grupy karboksylowe) lub nieco mniejszej od stechiometrycznej, w stosunku do zawartości grup epoksydowych. Jeżeli kompozycja nie zawiera innych utwardzaczy i środków uelastyczniających, które reagowałyby z żywicą epoksydową, to na 1 mol grup epoksydowych w żywicy epoksydowej stosuje się 545—680 g mieszaniny bezwodników i polibezwodników kwasowych.

W zależności od pożądaných własności kompozycji według wynalazku mogą zawierać także inne składniki poza żywicą epoksydową i mieszaniną opisanych powyżej bezwodników i polibezwodników kwasowych. Stosuje się w tych wypadkach

składniki używane również w znanych kompozycjach epoksydowych, a w szczególności bezwodniki kwasowe zawierające pięcioczłonową cykliczną grupę bezwodnikową, zwłaszcza bezwodnik ftalowy, maleinowy, czterowodoroftalowy, endometyleno-
 czterowodoroftalowy, endometylenometyloczterowodoroftalowy, sześciochloroendometylenoczterowodoroftalowy, dodecenylobursztynowy i dwumetyloczterowodoroftalowy.

Wymienione utwardzacze można stosować jako utwardzacze podstawowe, a dodana w stosunkowo mniejszej ilości mieszanina bezwodników i polibezwodników kwasowych uzyskana z dimeryzowanych, polimeryzowanych i kopolimeryzowanych kwasów tłuszczowych lub produktów ich częściowego lub prawie całkowitego uwodornienia służy wówczas jako środek uelastyczniający w dosyć sztywnej kompozycji. Można też stosować wymienione utwardzacze w stosunkowo małej ilości w stosunku do mieszaniny bezwodników i polibezwodników kwasowych, tylko w celu pewnego zmniejszenia zbyt dużej elastyczności kompozycji i zwiększenia jej wytrzymałości mechanicznej.

W zależności od omówionych powyżej okoliczności bierze się od 10 do 1000 części wagowych wymienionych znanych bezwodników kwasowych na 100 części wagowych mieszaniny bezwodników i polibezwodników kwasowych uzyskanych z dimeryzowanych, polimeryzowanych i kopolimeryzowanych kwasów tłuszczowych i produktów ich częściowego lub prawie całkowitego uwodornienia.

Mieszaninę tę można również stosować w celu dodatkowego uelastycznienia kompozycji epoksydowych utwardzanych za pomocą znanych polibezwodników alifatycznych kwasów dwukarboksylowych, zwłaszcza azelainowego, sebacynowego i brasylowego.

W celu obniżenia temperatury i skrócenia czasu utwardzania dodaje się do kompozycji według wynalazku znane przyspieszacze stosowane przy utwardzaniu żywicy epoksydowych bezwodnikami kwasowymi: aminy trzeciorzędowe, jak dwumetyloanilina, trój(dwumetyloaminometylo)fenol, benzyldwumetyloamina i trójetanolamina, organiczne związki siarki, jak tioldwuglikol, kwas tioglikolowy i 2-merkaptobenzotiazol oraz organiczne związki cyny, jak tlenek dwubutylocyny i maleinian dwubutylocyny.

Uelastyczniające utwardzacze — mieszaniny bezwodników i polibezwodników kwasowych uzyskane z dimeryzowanych, polimeryzowanych i kopolimeryzowanych kwasów tłuszczowych i produktów ich całkowitego lub prawie częściowego uwodornienia można stosować w kompozycjach epoksydowych według wynalazku łącznie z niektórymi innymi typowymi środkami uelastyczniającymi, jak poliestry z końcowymi grupami karboksylowymi lub bezwodnikowymi, polisilarszki z końcowymi grupami merkaptanowymi lub bezwodnikowymi, poliglikole oraz dwuglicydylowe pochodne glikoli, poliglikoli, poliuretanów i kwasów dwukarboksylowych.

W celu zmniejszenia lepkości kompozycji według wynalazku można do nich dodawać znane rozcień-

czalniki epoksydowe, na przykład eter fenyłowoglicydylowy i dwutlenek winylocykloheksanu.

W celu zmniejszenia skurczu objętościowego i współczynnika rozszerzalności cieplnej kompozycji według wynalazku wprowadza się do nich napę-
niacze stosowane w znanych kompozycjach epoksydowych, na przykład mączkę kwarcową, mączkę porcelanową lub tlenek glinu.

Kompozycje wytwarzane sposobem według wynalazku utwardza się po dokładnym zmieszaniu wszystkich składników przez ogrzewanie w temperaturze 60—210°C, a najkorzystniej 100—150°C. Najlepsze wyniki uzyskuje się przez wstępne utwardzanie w niższej temperaturze, a następnie — dotwardzanie w wysokiej temperaturze.

Przykład. 285 g mieszaniny bezwodników i polibezwodników kwasowych o średnim ciężarze cząsteczkowym 1200, otrzymanej z dimeryzowanych kwasów tłuszczowych o zawartości 95% dimerów i 5% trimerów, miesza się ze 100 g małowcząsteczko-
wej dianowej żywicy epoksydowej o liczbie epoksydowej 0,5 gramorównoważnika na 100 g i dodaje się 5 g benzylodwumetyloaminy. Uzyskaną mieszaninę utwardza się przez ogrzewanie w ciągu 24 godzin w 130°C, a następnie dotwardza w ciągu 6 godzin w 150°C; czas żelowania w 130°C wynosi 3 godziny. Otrzymuje się odlew o konsystencji kauczuku; temperatura zeszklenia wynosi —17°C (oznaczona metodą termomechaniczną pod obciążeniem 4 kG).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania elastycznych kompozycji z żywicy epoksydowych oraz bezwodników i polibezwodników kwasowych, **znamienny tym**, że żywicę epoksydową miesza się z mieszaniną bezwodników i polibezwodników kwasowych otrzymanych z dimeryzowanych, polimeryzowanych lub kopolimeryzowanych nienasyconych kwasów tłuszczowych lub

z produktów częściowego lub prawie całkowitego uwodornienia dimeryzowanych, polimeryzowanych lub kopolimeryzowanych nienasyconych kwasów tłuszczowych oraz ewentualnie z utwardzaczami, zwłaszcza innymi bezwodnikami i polibezwodnikami kwasowymi, przyspieszaczami utwardzania, zwłaszcza aminami trzeciorzędowymi, organicznymi związkami siarki i związkami cyanoorganicznymi, środkami uelastyczniającymi, rozcieńczalnikami i napęlniaczami, a następnie utwardza przez ogrzewanie w temperaturze 60—210°C, a najkorzystniej 100—150°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że na 1 mol grup epoksydowych w żywicy epoksydowej stosuje się 545—680 g mieszaniny bezwodników i oligobezwodników kwasowych.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako dodatkowy utwardzacz stosuje się bezwodnik kwasowy, zawierający pięcioczłonową cykliczną grupę bezwodnikową, zwłaszcza bezwodnik ftalowy, maleinowy, czterowodoroftalowy, endometyleno-
czterowodoroftalowy, endometylenometyloczterowodoroftalowy, sześciochloroendometylenoczterowodoroftalowy, dodecenylobursztynowy i dwumetylo-
czterowodoroftalowy, przy czym na 100 części wagowych mieszaniny bezwodników i polibezwodników kwasowych otrzymanych z produktów dimeryzowanych, polimeryzowanych lub kopolimeryzowanych nienasyconych kwasów tłuszczowych i produktów ich częściowego lub prawie całkowitego uwodornienia stosuje się 10—1000 części wagowych bezwodników kwasowych, zawierających pięcioczłonową cykliczną grupę bezwodnikową.

4. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako dodatkowe utwardzacze stosuje się polibezwodniki alifatycznych kwasów dwukarboksylowych, zwłaszcza azelainowego, sebacynowego i brasyłowego.