

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

97557

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 13.01.75 (P. 177315)

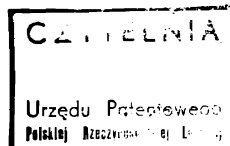
Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 28.08.76

Opis patentowy opublikowano: 15.09.1978

MKP C08g 30/10

Int. Cl.² C08G 59/20



Twórca wynalazku: Lidia Kurzeja, Zbigniew Jedliński

Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk, Centrum Badań
Naukowych w woj. katowickim, Zakład
Polimerów, Zabrze (Polska)

Sposób wytwarzania żywic epoksydowych o podwyższonej odporności cieplnej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania żywic epoksydowych o podwyższonej odporności cieplnej przy zastosowaniu jonowej polimeryzacji grup epoksydowych.

Zastosowanie jonowej polimeryzacji grup epoksydowych do sieciowania żywic epoksydowych zyskuje w ostatnich latach coraz większe znaczenie ze względu na wiele interesujących własności powstałego tworzywa pozwalających zastosować je w różnych gałęziach przemysłowych, w których dotychczas stosowano wyłącznie żywice utwardzone na drodze poliaddycji, tj. z udziałem bezwodników kwasowych lub amin. W skali przemysłowej polimeryzację jonową prowadzi się zazwyczaj przy użyciu adduktów kwasów Lewisa, szczególnie trójfluorku boru z aminami, ponieważ kompozycja: żywica epoksydowa-addukt posiada cenne własności technologiczno-przetwórcze. Przez dobór odpowiedniego adduktu lub mieszanin adduktów można w dowolny sposób regulować czas żelowania i temperaturę utwardzania w zależności od wymagań konkretnej technologii.

W wyniku sieciowania żywic epoksydowych przez polimeryzację inicjowaną adduktami trójfluorku boru powstają wiązania eterowe, a własności tak otrzymanego tworzywa zależą głównie od budowy wyjściowego monomeru.

Dotychczas znane tworzywa epoksydowe oparte na bisfenolach typu Bisfenolu A i usieciowane na drodze polimeryzacji jonowej charakteryzuje

2

doskonała odporność chemiczna, dobre własności dielektryczne i mechaniczne, ale stosunkowo niewielka odporność termiczna. Tworzywa te stosuje się w elektrotechnice, przemyśle maszynowym, głównie do otrzymywania lakierów bezrozpuszczalnikowych żywic lanych tworzyw wzmocnionych włóknem szklanym, sztywnych pianek. (Nowak P., Saure M. *Kunststoffe* 54, 557 (1964): 55, 701 (1965). Stosunkowo niewielka jednak odporność cieplna tych materiałów ogranicza zakres ich stosowania.

Celem wynalazku jest otrzymywanie żywic epoksydowych o znacznie podwyższonej odporności cieplnej w stosunku do żywic epoksydowych dotychczas znanych.

Stwierdzono, że cel ten osiąga się, jeżeli polimeryzacji kationowej poddaje się eter dwuglicydowy bisfenolu o skondensowanych pierścieniach aromatycznych typu dwuhydroksydwunaftylu, ewentualnie chlorowcowany, taki jak dwuhydroksydwunaftyl, dwuhydroksydwuantracyl lub dwuhydroksydwufenantryl, ewentualnie zmieszany z eterami glicydowymi otrzymanymi z bisfenolu A, bądź eter glicydowy dwualkoholu o wzorze ogólnym HOAr—CHR—ArOH, w którym Ar oznacza naftyl, antracyl lub fenantryl, a R — oznacza atom wodoru, alkil, chloroalkil lub fenyl.

Jako katalizator polimeryzacji jonowej prowadzonej w masie lub rozpuszczalniku stosuje się

w sposobie według wynalazku addukt BF_3 z aminą.

Żywice epoksydowe otrzymane według wynalazku charakteryzują się w stosunku do usieciowanych w analogicznych warunkach żywic konwencjonalnych, np. Epidianu 5:

- wyższą odpornością cieplną o 30—70°C,
- lepszymi własnościami dielektrycznymi, szczególnie w temperaturze podwyższonej,
- lepszą odpornością na długotrwałe działanie podwyższonej temperatury (rzędu 190°C),
- wyższą temperaturę początku rozkładu o 20—50°C,
- wyższą odpornością chemiczną na rozpuszczalniki typu ketonów.

Niżej podane przykłady wykonania precyzują sposób według wynalazku. Własności otrzymanych żywic podano w tablicy.

Przykład I. Do 100 g stopionego eteru dwuglicydowego dwu(2-hydroksy-1-naftyłu) o wzorze 1 dodaje się 2% adduktu BF_3 z monoetyloaminą w postaci roztworu w butandiolu-1,4 (1:1). Całość podgrzewa się do temperatury 120°C i dokładnie miesza. Czas żelowania w tej temperaturze wynosi 30 minut. Powstałą żywicę utwardza się w ciągu 10 godzin w temperaturze 150°C, a następnie kilka godzin w 180°C.

Przykład II. Do 100 g stopionego eteru dwuglicydowego o wzorze 1 dodaje się w temperaturze 110—115°C 2% addukt BF_3 z benzyloaminą w postaci roztworu w butandiolu-1,4 (1:1). Żelowanie następuje w ciągu 12 minut.

Utwardzanie prowadzi się tak jak w przykładzie I.

Przykład III. Do 100 g stopionego eteru dwuglicydowego dwu(2-hydroksy-1-naftyłu)-metanu o wzorze 2 dodaje się w temperaturze 180°C 4% adduktu BF_3 z pirydyną w postaci pasty w butandiolu-1,4. Czas żelowania w tej temperaturze wynosi 2,5 godziny, zaś w temperaturze 200°C — 62 minuty.

Utwardzanie prowadzi się w ciągu 24 godzin w temperaturze 200°C.

Przykład IV. Do 100 g stopionego eteru dwuglicydowego dwu(4-hydroksy-1-naftyłu) o wzorze 3, dodaje się w temperaturze 215°C 5% adduktu BF_3 z benzyldwumetyloaminą w postaci roztworu w butandiolu-1,4 (1:1). Żelowanie w tej temperaturze następuje w ciągu 40 minut. Następnie utwardza się powstałą żywicę w temperaturze 215°C w ciągu 24 godzin.

Przykład V. Do 100 g mieszaniny składającej się w stosunku 1:1 z eteru dwuglicydowego dwu(2-hydroksy-1-naftyłu) i epidianu 5 dodaje się w temperaturze 120—150°C 3% adduktu BF_3 z monoetyloaminą i dokładnie miesza. Czas żelowania mieszaniny w temperaturze 120°C — 63 minuty, w 140°C — 13 minut, w 150°C — 4 minuty.

Utwardzanie dokonuje się w warunkach podanych w przykładzie I.

Przykład VI. Do stopionego eteru dwuglicydowego dwu(2-hydroksy-8-bromo-1-naftyłu) w temperaturze 190°C dodaje się adduktu BF_3 z benzyldwumetyloaminą w postaci 50% roztworu w butandiolu-1,4. Kompozycja żeluje w tej tempe-

raturze w ciągu 50 minut, a utwardzanie prowadzi się w tej temperaturze w ciągu 24 godzin.

Przykład VII. Do stopionego eteru dwuglicydowego fenylo dwu(2-hydroksy-1-naftyłu)-metanu dodaje się w temperaturze 150°C 6% adduktu BF_3 z benzyloaminą w postaci 50% roztworu trójetylenoglikolu. Kompozycja żeluje w tej temperaturze w ciągu 15 minut.

Utwardzanie prowadzi się w warunkach podanych w przykładzie I.

Przykład VIII. Do 100 g mieszaniny składającej się w stosunku 1:1 z eteru dwuglicydowego dwu(4-hydroksy-1-naftyłu) o wzorze 3 i epidianu 5 dodaje się w temperaturze 200°C 2% adduktu BF_3 z benzyldwumetyloaminą i 2% adduktu BF_3 z piperidyną. Addukty stosuje się w postaci 50% roztworów w glikolu butylenowym-1,4.

Żelowanie w tej temperaturze następuje w ciągu 5 minut, a powstałe żywice utwardza się w 200°C w ciągu 15 godzin.

Przykład IX. Do 100 g mieszaniny składającej się w stosunku 1:1 z eteru dwuglicydowego fenylo dwu(2-hydroksy-1-naftyłu)-metanu i epidianu 5 dodaje się w temperaturze 130°C 6% adduktu BF_3 z benzyloaminą w postaci 50% roztworu w butandiolu-1,4 i dokładnie miesza. Czas żelowania mieszaniny w tej temperaturze 30 minut, a utwardzanie prowadzi się jak podano w przykładzie I.

Tablica

Żywica otrzymana wg przykładu	Temperatura zeszklenia tg [°C]	Temperatura ugięcia wg Martensa [°C]	Temperatura mięknięcia wg Vicata [°C]	Ubytek masy w % 3000 h w 200 °C
I	205	186	245	4,5
II	199	196	238	4,0
III	150	138	178	7,0
IV	215	197	270	3,8
V	162,2	160	192	5,8
VI	—	181	225	4,7
VII	—	198	252	5,0
VIII	192	189	247	5,5
IX	188	187	239	6,2

Zastrzeżenia patentowe

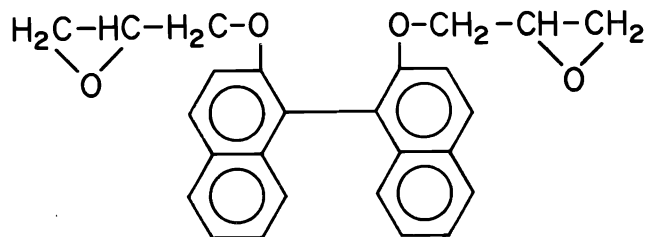
1. Sposób wytwarzania żywic epoksydowych o podwyższonej odporności cieplnej na drodze polimeryzacji jonowej, **znamienny tym**, że polimeryzacji poddaje się eter dwuglicydowy bisfenolu o skondensowanych pierścieniach aromatycznych, ewentualnie chlorowcowany typu dwuhydroksydwunaftyłu, taki jak dwuhydroksydwunaftyl, dwuhydroksydwuantracyl lub dwuhydroksydwufenantryl, ewentualnie zmieszany z eterami glicydowymi otrzymanymi z bisfenolu A.

2. Sposób według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w masie lub rozpuszczalniku.

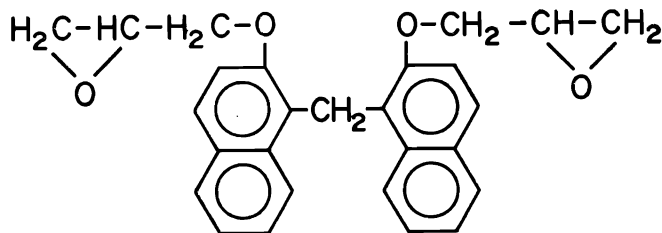
3. Sposób wytwarzania żywic epoksydowych o podwyższonej odporności cieplnej na drodze polimeryzacji jonowej, **znamienny tym**, że polimery-

zacji poddaje się eter glicydowy dwualkoholu o wzorze ogólnym $\text{OHAr}-\text{CHR}-\text{ArOH}$, w którym Ar oznacza naftyl, antracyl lub fenantryl, a R oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy, chlo-roalkilowy lub fenylowy.

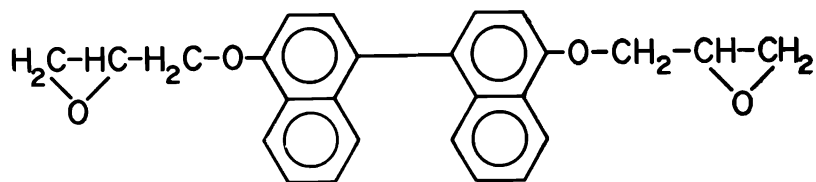
4. Sposób według zastrzeżenia 3, **znamienny tym**, że polimeryzację jonową prowadzi się w masie lub rozpuszczalniku.



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3