



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 914577

(61) Дополнительное к авт. свид-ву. —

(22) Заявлено 05.09.79 (21) 2822280/23-05

с присоединением заявки № —

(23) Приоритет —

Опубликовано 23.03.82. Бюллетень № 11

Дата опубликования описания 28.03.82

(51) М. Кл.³

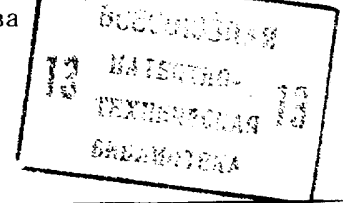
C 08 G 59/40

(53) ЦК 678.686
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Ю. В. Зюзин, Д. С. Солдатенко, В. Ф. Строганов,
Ю. Н. Гирко, О. Л. Фиговский, Л. Я. Мошинский,
Н. М. Кольцова и З. А. Безукладнова

(71) Заявитель



(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОТВЕРДИТЕЛЯ ДЛЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

1

Изобретение относится к технологии эпоксиполимеров и может быть использовано для получения эпоксидных композиций холодного отверждения.

Известен способ получения отвердителей эпоксидных смол, включающий конденсацию фенолов с альдегидами и полиаминами [1].

Известен также аналогичный способ получения отвердителя УП-583, заключающийся в конденсации фенола с формальдегидом и диэтилентриамином (ДЭТА) с последующим удалением избыточного количества ДЭТА и воды [2].

Известен способ получения 2, 4, 6-трис-(диметиламинометил) фенола [3].

Отвердитель УП-583 позволяет получить достаточно высокие прочностные характеристики отвержденных композиций, но высокая вязкость (120—150 сП при 30°) затрудняет его применение в индивидуальном виде и ограничивает содержание наполнителей при изготовлении композиций. Характерной особенностью отвердителя УП-583 является достижение максимальной прочности непосредственно после отверждения.

2

Цель изобретения — понижение вязкости отвердителя и повышение адгезии клеев с его использованием.

Цель достигается тем, что согласно способу, включающему конденсацию ароматического соединения с формальдегидом и диэтилентриамином, в качестве ароматического соединения берут хлоранилины, полученные восстановлением хлорнитробензолов, и конденсацию проводят в весовом соотношении хлоранилины формальдегиды диэтилентриамин равном 1:(0,85—0,98):(1,0—1,1) соответственно.

В процессе получения *пара*- и *орто*-нитрохлорбензола при нитровании хлорбензола образуется до 1,6% *мета*-нитрохлорбензола, а в процессе ректификации осмолется более 1% изомеров моонитрохлорбензола (МНХБ). В настоящее время отсутствуют рациональные способы утилизации *мета*-фракции МНХБ, содержание в которой *мета*-нитрохлорбензола может изменяться от 20 до 100%, и кубовых остатков МНХБ, содержание конденсированных продуктов осмола в которых может изменяться от 1 до 25%.

Усредненный состав МНХБ следующий %:	мета-фракции
мета-Нитрохлорбензол	55
орто-Нитрохлорбензол	40
пара-Нитрохлорбензол	4
Нитробензол	1
Состав кубовых остатков МНХБ следующий, %:	
мета-Нитрохлорбензол	2—1
орто-Нитрохлорбензол	65—82
пара-Нитрохлорбензол	8—5
Динитрохлорбензол	8—10
Дихлорнитробензол	1
Конденсированные продукты осмола	16—2

Продукты восстановления мета-фракции известными способами имеют практически такое же соотношение изомеров как и в исходном продукте. Кубовые остатки (КО) МНХБ с большим содержанием конденсированных продуктов (более 20%) при восстановлении наряду с хлоранилином образуют черную полимерную массу, нерастворимую в органических растворителях и кислотах. Удаление ее представляет значительные трудности и поэтому кубовые остатки МНХБ перед восстановлением необходимо доводить до содержания конденсированных продуктов $\leq 20\%$.

Из продуктов восстановления КО МНХБ для синтеза отвердителей пригодны только изомеры хлоранилина.

Хлоранилины из мета-фракции и кубовых остатков МНХБ вводят в реакцию с формальдегидом и ДЭТА в весовом соотношении 1:(0,85—0,98):(1,0—1,1). К смеси хлоранилина и ДЭТА добавляется формальдегид, взятый во избежание образования более вязкого ди- и тризамещенного производного хлоранилина с недостатком относительно хлоранилина. Избыток ДЭТА служит основным катализатором этой фракции. Чтобы реакция не протекала бурно после добавления формалина делается часовая выдержка при 40°C, затем температура постепенно повышается до 100°C. После 3—4 ч выдержки при 95—100°C и удаления под вакуумом воды и непрореагировавших веществ получен подвижный темно-вишневый продукт, способный отверждать эпоксидные смолы на холоду.

Количество хлоранилинового отвердителя может составлять 10—30% от веса композиции, но лучшие результаты достигаются с 15—20% отвердителя. Наличие в молекуле отвердителя хлоранилинового фрагмента дополнительно обеспечивает сохранение прочностных характеристик композиции в процессе эксплуатации за счет продолжающегося взаимодействия эпоксидной и ароматической аминогруппы.

Пример 1. К смеси 140 г (1,35 моль) ДЭТА и 161 г (1,26 моль) восстановленной мета-фракции МНХБ при перемешива-

нии и 30°C добавляют 90 см³ 37%-ного формалина (1,22 моль) со скоростью 1—2 см³/мин. По окончании дозирования делают выдержку 1 ч при 40°C и 4 ч при 95—100°C. Отгонку воды и непрореагировавших веществ проводят под вакуумом 10—20 мм рт. ст. и температуре ниже 50°C. Получают 299 г темно-вишневой жидкости. Плотность 1,1220 г/см³; вязкость 76 сП при 20°C и 12 сП при 50°C.

Пример 2. К смеси 47 г (0,45 моль) ДЭТА и 54 г (0,42 моль) восстановленных кубовых остатков МНХБ при 40°C и перемешивании дозируют 30 см³ 37%-ного раствора формалина (0,40 моль) с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 45—50°C. После окончания дозирования температуру в течение часа поднимают до 100°C и делают четырехчасовую выдержку. Отгонку воды и непрореагировавших веществ проводят под вакуумом 10—20 мм рт. ст. Получено 91 г темно-вишневой жидкости. Плотность 1,1218 г/см³; вязкость 62 сП при 20°C и 10 сП при 50°C.

Примеры 3—6. 100 вес. ч. эпоксидной смолы марки ЭД-20 (примеры 4 и 6) или смолы на основе кубовых остатков дифенилпропана — ЭДК (примеры 3 и 5) смешивают при 20—25°C с 15 вес.ч. дибутилфталата (ДФБ). Пластифицированную композицию отверждают 25 вес. ч. отвердителя. В качестве отвердителя применяют продукты конденсации диэтилентриамин, формальдегида и хлоранилина (на основе восстановленной мета-фракции — ОМХА и на основе восстановленных кубовых остатков МНХБ — ОКХА).

Качество эпоксидных клеевых композиций оценивают по прочности клеевого шва стальных пластин при сдвиге (ГОСТ 14759-69). Пластины склеивают в стандартном приспособлении при 20—25°C в течение 5 сут. Сочетание компонентов в клеевых композициях вес. ч. и результаты испытаний прочности клеевого шва следующие:

Пример 3.

Смола ЭДК	100
Пластификатор ДБФ	15
Отвердитель ОМХА	25

$$\sigma_{\text{сдв.}} = 162 \text{ кг/см}^2$$

Пример 4.

Смола ЭД-20	100
Пластификатор ДБФ	15
Отвердитель ОМХА	25

$$\sigma_{\text{сдв.}} = 160 \text{ кг/см}^2$$

Пример 5.

Смола ЭДК	100
Пластификатор ДБФ	15
Отвердитель ОКХА	25

$$\sigma_{\text{сдв.}} = 137 \text{ кг/см}^2$$

Пример 6.

Смола ЭД-20	100
Пластификатор ДБФ	15
Отвердитель ОКХА	25

$$\sigma_{\text{сдв.}} = 180 \text{ кг/см}^2$$

Адгезионные свойства эпоксидных клеев, содержащих предлагаемый и известный от-

вердитель, приведены в таблице.

Отвердитель	Вязкость, сП, при 20°C	Количество отвердителя, вес.ч. на 100 вес.ч. смолы ЭД-20	Жизнеспособность композиции, мин	Предел прочности клеевого шва на сдвиг (б сдв) кг/см ²				
				через 5 сут	через 3 мес	через 6 мес	через 9 мес	через 12 мес
Предлагаемый	60-80	20-25	60-90	129,1	138,1	142,4	-	152,0
уп-583	10000-16000	15	40-90	108	-	90	-	-

Формула изобретения

Способ получения отвердителя для эпоксидных смол, включающий конденсацию ароматического соединения с формальдегидом и диэтилентриамином, отличающийся тем, что, с целью понижения вязкости отвердителя и повышения адгезии клеев с его использованием, в качестве ароматического соединения берут хлоранилины, полученные восстановлением хлорнитробензолов, и конденсацию проводят при весо-

вом соотношении хлоранилинов, формальдегида и диэтилентриамины, равной 1: (0,85—0,98):(1,0—1,1) соответственно.

20 Источники информации, принятые во внимание при экспертизе
 1. Патент Великобритании № 868892, кл. 2(5)г, опублик. 1960.
 2. Способ получения отвердителей эпоксидных смол ТУ—15—17—514—69.
 25 3. Авторское свидетельство СССР № 245797, кл. С 08 G 59/40, 1970 (прототип).

Редактор Н. Егорова
Заказ 1582/32

Составитель Н. Космачева
Техред А. Бойкас
Тираж 512

Корректор С. Шомак
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