

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 126 757

Patent dodatkowy
do patentu _____

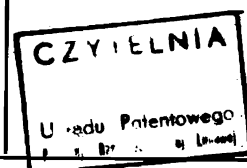
Zgłoszono: 79 07 05 (P. 237192)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 81 05 22

Opis patentowy opublikowano: 1985 04 30

Int. Cl.³ C08L 63/00
C08K 5/20



Twórcy wynalazku: Teresa Bartnik, Tadeusz Matynia, Jan Sutyła

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin (Polska)

Sposób utwardzania żywic epoksydowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób utwardzania żywic epoksydowych przez ogrzewanie żywicy z utwardzaczem bismaleimidowym.

Żywice epoksydowe według znanych sposobów utwardza się między innymi przez ogrzewanie żywicy z utwardzaczami typu bezwodników kwasowych z dodatkami środków przyspieszających proces utwardzania, jak na przykład sole amin trzeciorzędowych. Jako utwardzacze typu bezwodników kwasowych, stosowane są między innymi addukty Dielsa-Aldera, produkty addycji bezwodnika maleinowego i węglowodorów terpenowych modyfikowane związkami zawierającymi co najmniej dwie grupy hydroksylowe w cząsteczce. Ten ostatni sposób znany jest między innymi z opisu patentowego PRL nr 93 044. Znanych i stosowanych jest ponadto szereg innych bezwodników. Znane są także sposoby otrzymywania utwardzonych żywic o zwiększonej odporności termicznej, co ma dość istotne znaczenie przy stale rozbudowującym się przemyśle i ciągłym zapotrzebowaniu na materiały termoodporne.

Żywice o zwiększonej odporności termicznej można otrzymać stosując utwardzacze bismaleimidowe, co znane jest między innymi z opisów patentowych: francuskiego nr 2 045 087 oraz RFN nr 2 101 929.

Wymieniony opis patentowy francuski podaje jako składnik termoodpornej kompozycji pp-bis-maleimid przyłączony do Epikolu, bez składnika aminowego. Opis patentowy RFN podaje natomiast jako składnik kompozycji termoutwardzalnej bezwodnik kwasowy oraz pp-N,N-dwu/aminofenylo/metan.

Cytowane opisy patentowe podają informację o zwiększonej odporności termicznej takich układów, ale zawarte w nich wyniki badań nie mają systematycznego charakteru. Ponadto jednym ze składników występujących w kompozycjach jest bezwodnik kwasowy, co powoduje konieczność użycia przyspieszaczy, w przeciwnym wypadku czas utwardzania jest bardzo długi i wynosi od kilkunastu do kilkudziesięciu godzin, z kolei użycie bezwodnika i przyspieszacza podnosi koszt produkcji.

Wynalazek podaje sposób utwardzania żywic epoksydowych przez reakcję poliaddycji bismaleimidu z aminami zawierającymi co najmniej dwie grupy aminowe w cząsteczce oraz dalszej addycji utworzonego produktu z żywicami epoksydowymi.

Według wynalazku, do około 20% acetonowego roztworu bezwodnika maleinowego wprowadza się około

25% acetonowy roztwór zawierający 0,5–0,6 mola amin na 1 mol bezwodnika. Proces prowadzi się z taką szybkością, aby możliwe było utrzymanie temperatury w granicach 25°C. Uzyskaną zawiesinę filtruje się, przesącz korzystnie zwraca do ponownego stosowania, natomiast oddzielony produkt będący kwasem maleamowym poddaje się cyklizacji znanym sposobem, w bezwodniku octowym w obecności bezwodnego octanu sodu jako katalizatora.

Powstały bismaleimid w roztworze bezwodnika octowego i kwasu octowego przenosi się do metanolu, wymywa oleiste produkty, przemywa jeszcze kilkakrotnie metanolem, korzystnie w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika i poddaje poliaddycji z aminą zawierającą co najmniej dwie grupy aminowe w cząsteczce, stosując 1 mol bismaleimidu na 0,1–2 moli aminy jak: benzen, toluen, dwumetylometan i inne, oraz pochodne układów heterocyklicznych, korzystnie w obecności przyspieszacza reakcji wolnorodnikowych, zwłaszcza nadtlenków, jak nadtlenek benzoilu w ilości $1,2 \cdot 10^{-2}$ mola na 1 mol bismaleimidu. Otrzymany oligomer zawierający wolne grupy aminowe miesza się z żywicą epoksydową lub jej halogenową pochodną, korzystnie w ilości stechiometrycznej i ogrzewa się w temperaturze od 100 do 200°C przez okres od 5 minut do 2 godzin.

Otrzymane sposobem według wynalazku kompozycje, w skład których wchodzi bismaleimid, odporne są na działanie temperatury od 200 do 350°C i mogą być stosowane w wielu dziedzinach techniki. Zastosowanie halogenowych pochodnych żywic epoksydowych zwiększa odporność kompozytu na palenie.

Przykład I. $66 \cdot 10^{-3}$ (0,33 m) pp'-dwuaminodwufenylometanu w $25 \cdot 10^{-2}$ l acetonu wdroplono do roztworu $65 \cdot 10^{-3}$ kg (0,66 m) bezwodnika kwasu maleinowego w $35 \cdot 10^{-2}$ l acetonu w temperaturze pokojowej. Wydzielony osad odsączono, przemyto i suszono w suszarce w temperaturze 50°C. Otrzymano $125 \cdot 10^{-3}$ kg (95%) kwasu maleamowego. Następnie $18 \cdot 10^{-2}$ kg (1,75 m) bezwodnika kwasu octowego i $18 \cdot 10^{-2}$ kg (0,22 m) bezwodnego octanu sodu ogrzewano na wrzącej łaźni wodnej w ciągu 30 minut i dodano porcjami $108 \cdot 10^{-3}$ kg (0,31 m) kwasu maleamowego. Ogrzewanie kontynuowano do momentu rozpuszczenia kwasu, a następnie jeszcze 10 minut na wrzącej łaźni wodnej, po czym łaźnię usunięto, roztwór mieszano w ciągu 1 godziny w temperaturze pokojowej. Produkt reakcji przeniesiono do metanolu z mieszaniny dwumetyloformamidu (DMF) benzenu i etanolu w stosunku 1:1:2 części objętościowych. Otrzymano N,N'-4,4'-bismaleimidodwufenylometanu o temperaturze topnienia 158–162°C. $1 \cdot 10^{-1}$ kg N,N'-4,4'-bismaleimidodwufenylometanu dokładnie wymieszano z $128 \cdot 10^{-4}$ kg pp'-du(aminofenilo)metanu oraz $112 \cdot 10^{-5}$ kg nadtlenku benzoilu i ogrzano przez 15 minut na łaźni olejowej w temperaturze 125°C. Stopioną masę przeniesiono do formy i dotwardzano w temperaturze 220°C w ciągu 6 godzin, po czym sproszkowano. Następnie do tak przyrządzonego utwardzacza dodano $2 \cdot 10^{-1}$ kg spolimeryzowanego eteru dwuglicydylowego-pp'-dwydroksydwufenilo-propanu o liczbie epoksydowej 0,5 zwanego popularnie Epidianem 5.

Przykład II. $895 \cdot 10^{-3}$ kg (0,25 m) N,N'-4,4'-bismaleimidodwufenylometanu otrzymanego jak w przykładzie I, zmieszano z $98 \cdot 10^{-3}$ kg (0,5 m) pp'-dwufenyloaminometanu i ogrzano na łaźni olejowej w temperaturze 100°C w ciągu 5 min. Stopioną masę wylano do formy, po zakrzepnięciu sproszkowano. Następnie do $628 \cdot 10^{-4}$ kg tak sporządzonego utwardzacza stopionego w temperaturze 110°C dodano 100 g żywicy epoksydowej Epidian 5. Temperaturę doprowadzono do 110°C i utrzymano ją jeszcze w ciągu 5 minut. Stopioną masę wylano do formy, po zastygnięciu sproszkowano. Uzyskano żywice o temperaturze ugięcia wg Martensa 183°C oraz odporności cieplnej 280°C.

Przykład III. Sporządzono utwardzacz bismaleimidowy jak w przykładzie II. Do $408 \cdot 10^{-4}$ kg stopionego w 110°C utwardzacza dodano $13 \cdot 10^{-1}$ kg Epidianu 5 bromowanego. Całość ogrzewano w temperaturze 110°C około 2 minut, po czym wylano do formy, ostudzono i rozdrobniono. Uzyskana kompozycja odznacza się odpornością cieplną 300°C.

Podobne efekty uzyskiwano stosując jako utwardzacz bismaleimidowy produkt powstały w wyniku poliaddycji aminy pp'-N,N'-dwuaminodwufenylometanu i mieszaniny bis 2,4- i 2,6- maleimidotoluenu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób utwardzania żywic epoksydowych kompozycjami bismaleimidowymi, znamienny tym, że do około 20% roztworu acetonowego bezwodnika maleinowego wprowadza się około 25% acetonowy roztwór aminy zawierającej co najmniej dwie grupy aminowe w cząsteczce, w ilości 0,5–0,6 mola na 1 mol bezwodnika, z taką szybkością, aby możliwe było utrzymanie temperatury w granicach 25°C, po czym uzyskaną zawiesinę filtruje się, przesącz korzystnie zwraca do ponownego stosowania, natomiast oddzielony produkt będący kwasem maleamowym poddaje się cyklizacji znanym sposobem, a następnie powstały bismaleimid w roztworze bezwodnika octowego i kwasu octowego przenosi się do metanolu, wymywa oleiste produkty, rozpuszcza się, przemywa jeszcze kilkakrotnie metanolem, korzystnie w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika i poddaje poliaddycji z aminą zawierającą co najmniej dwie grupy aminowe w cząsteczce, stosując 1 mol bismaleimidu na 0,1–2 moli aminy, korzystnie w obecności przyspieszacza reakcji wolnorodnikowych zwłaszcza nadtlenku, jak

nadtlenek benzoilu w ilości $1,2 \cdot 10^{-2}$ mola na 1 mol bismaleimidu, po czym miesza się z żywicą epoksydową lub jej halogenową pochodną, korzystnie w ilości stechiometrycznej i ogrzewa się w temperaturze 100 do 200°C przez okres od 5 minut do 2 godzin.