

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y 100766

Opis patentowy
przedrukowano ze względu
na zauważone błędy

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

Zgłoszono: 14.05.75 (P. 180376)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 05.06.76

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1979

**Int. Cl.³ C08L 63/00
C08K 5/16
D03D 49/60**

**Twórcy wynalazku: Tadeusz Basiński, Józef Kaźmierczyk, Mirosław Pękacki,
Henryk Staniak**

**Uprawniony z patentu: Zakłady Artykułów Technicznych „Artech”,
Łódź (Polska)**

Sposób wytwarzania płoch tkackich

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania płoch tkackich metodą łączenia elementów konstrukcyjnych płochy za pomocą specjalnej kompozycji epoksydowej.

Dotychczas płochy tkackie wytwarzane w ten sposób, że elementy konstrukcyjne płochy łączone są za pomocą lutu cynowo-olowiowego, za pomocą przędzy bawełnianej nasyczonej masą bitumiczną, jak również za pomocą tworzyw sztucznych.

Wytwarzanie płoch tkackich przez łączenie lutem cynowo-olowiowym wymaga specjalnego przygotowania elementów metalowych płoch między innymi przez naniesienie materiałów zabezpieczających przed zapłynięciem lutu np. wapna oraz topników i środków wytrawiających. Prowadzenie procesu odbywa się w temperaturze powyżej 300°C w warunkach szkodliwych dla zdrowia. Tak wytwarzane płochy posiadają duże odchyłki kształtu i wymiarów, naprężenie wewnętrzne spowodowane wysoką temperaturą, podatność na korozję oraz niską jakość powierzchni wskutek pozostałości wapna, topników i środków wytrawiających. Wady te powodują obniżenie jakości i trwałości płoch, a ponadto duża masa płoch spowodowana użytym lutem cynowo-olowiowym wpływa również na obniżenie trwałości elementów konstrukcyjnych krosna. Metoda lutowania nie zapewnia wykonania płoch tkackich o dowolnej pożądanej konstrukcji przy zachowaniu wymaganej dokładności.

Przy wytwarzaniu płoch tkackich przez łączenie elementów konstrukcyjnych płoch przędzą nasyoną masami bitumicznymi występują trudności związane z odpowiednim przygotowaniem przędzy przez nasycenie masą bitumiczną oraz z jej przygotowaniem w procesie łączenia elementów konstrukcyjnych płoch. Proces ten odbywa się w temperaturze podwyższonej, w której parują trujące składniki mas bitumicznych. Wykonane w ten sposób płochy charakteryzują się małą dokładnością wykonania i małą trwałością eksploatacyjną.

Zastosowanie tworzyw sztucznych do łączenia elementów konstrukcyjnych płoch eliminuje wiele z wymienionych wad występujących przy wytwarzaniu płoch tkackich za pomocą lutowania oraz łączenia elementów konstrukcyjnych za pomocą przędzy nasyczonej masą bitumiczną.

Elementy konstrukcyjne płochy można łączyć za pomocą żywic epoksydowych utwardzanych polietylenopoliaminami jak również poliaminoamidami. Takie kompozycje epoksydowe jak również wytwarzane przy ich

użyciu płochy wykazują szereg wad. Kompozycje mają znaczną lepkość, długi czas utwardzania, szczególnie przy zastosowaniu rozpuszczalników, zaś płochy wykazują niedostateczną trwałość eksploatacyjną wskutek małej elastyczności utwardzonej żywicy. Wprowadzenie do kompozycji epoksydowej ciekłych polisilarszków organicznych polepsza znacznie jej elastyczność po utwardzeniu i trwałość płoch, ale nie eliminuje innych wad, w szczególności długiego czasu utwardzania i zbyt długiego wstępnego czasu utwardzania uniemożliwiającego wykonanie w krótkim czasie następnych operacji produkcyjnych jak klejenie drugiego grzbietu i prostowanie trzciniek. Czas wstępnego utwardzania w sposób istotny rzutuje na wydajność procesu wytwarzania płoch tkackich.

W celu skrócenia czasu utwardzania i czasu wstępnego utwardzania kompozycji epoksydowych zawierających jako utwardzacze polialkilenopoliaminy i małowcząsteczkowe poliaminoamidy stosuje się przyspieszacze jak aminy trzeciorzędowe, głównie trój(dwumetyloaminometylo)fenol (DMP-30) i benzylodwumetyloaminę (BDMA), fenole, chlorofenole, bromofenole, nitrofenole, związki zawierające grupy merkaptanowe jak tiofenole, monotioglicerol, kwasy sulfonowe jak kwas metylo-p-toluenosulfonowy, alifatyczne i aromatyczne kwasy karboksylowe, jak kwas benzoowy i chlorowcowane kwasy benzoowe, kwasy wielokarboksylowe jak kwasy ftalowe, kwasy karboksylowe zawierające grupy hydroksylowe lub merkaptanowe, jak kwas tioglikolowy, tiobenzoowy, mlekowy, salicylowy oraz chlorowcowane kwasy salicylowe, pochodne kwasów fosforowych jak kwas oktylofosforowy i fosforyn trójfenyłowy, a także organiczne pochodne kwasu borowego.

Skuteczne jak przyspieszacze związki merkaptanowe jak kwas tioglikolowy i tiofenole mają intensywny, nieprzyjemny zapach, co uniemożliwia lub ogranicza ich stosowanie. Kwasy karboksylowe nie zawierające innych grup funkcyjnych są mało skuteczne przy utwardzaniu kompozycji w temperaturze pokojowej.

Wszystkie kwasy karboksylowe, pochodne kwasów fosforowych, fenole i ich pochodne stosowane są głównie w kompozycjach epoksydowych przeznaczonych dla budownictwa na beton. W kompozycjach stykających się z metalami mogą powodować ich korozję a także pogarszać własności dielektryczne.

Aminy trzeciorzędowe mają bardzo nieprzyjemny zapach i są silnie toksyczne. Znaczne skrócenie czasu utwardzania i czasu wstępnego utwardzania wymaga wprowadzenia do kompozycji znacznych ilości tych przyspieszaczy, co w kompozycjach z utwardzaczami poliaminoamidowymi powoduje konieczność zmniejszenia udziału tych utwardzaczy nadających kompozycjom dobrą adhezję do metali. W kompozycjach epoksydowych z ciekłymi polisilarszkami aminy trzeciorzędowe są mało skuteczne jako przyspieszacze. Wszystkie te wady utrudniają często prawidłowe wykonanie wyrobów. Kwasy karboksylowe zmieszane z aminami mogą tworzyć sole. Jest to zależne od temperatury powstającej podczas mieszania w wyniku reakcji grup karboksylowych z aminowymi. Wprowadzenie do kompozycji epoksydowej niewielkiej ilości kwasu karboksylowego powoduje bardzo mały wzrost temperatury i przejście w niewielkim stopniu dodanego kwasu karboksylowego w sól z aminą. Układem przyspieszającym jest w tym przypadku kwas karboksylowy i jego sól z aminą. Grupy karboksylowe kwasów organicznych wchodzi w reakcję z grupami epoksydowymi w temperaturze powyżej 100°C.

W kompozycjach z polialkilenopoliaminami lub poliaminoamidami, kiedy utwardzanie wstępne następuje w temperaturze pokojowej a dotwardzanie w temperaturze nie wyższej niż 70°C, kwasy takie pozostają nie wbudowane w strukturę kompozycji i pogarszają ich własności. Bardzo skutecznym przyspieszaczem jest kwas salicylowy, ale wykazuje te same niekorzystne własności.

Korzystne okazało się przygotowanie przyspieszcza przez zmieszanie 1–2 gramocząsteczek kwasu z 1 gramocząsteczką polialkilenopoliaminy, najlepiej trójetylenocztteroaminy w temperaturze od 90° do 120°C powstałej w wyniku egzotermicznej reakcji tych składników. W tych warunkach powstaje mieszanina soli i amidu. Przeprowadzenie kwasów karboksylowych zawierających grupy hydroksylowe w amidy przez reakcję z polialkilenopoliaminami umożliwia podczas dotwardzania kompozycji w temperaturze 40°–70°C dwustronne wbudowanie przyspieszacza w strukturę kompozycji, co pozwala na wprowadzenie większych ilości przyspieszacza i eliminuje wymienione wady kwasów karboksylowych.

Mieszanina amidu kwasu salicylowego i trójetylenocztteroaminy oraz soli kwasu salicylowego i trójetylenocztteroaminy łatwo miesza się z kompozycjami epoksydowymi i skraca korzystnie ich czas żelowania i utwardzania tak, że łatwo można wykonać wiele operacji przetwórczych, na przykład operacji łączenia elementów, a równocześnie umożliwia szybkie wykonywanie klejonych operacji po wstępnym utwardzeniu.

Okazało się, że płochy takie o wysokiej jakości przy równocześnie wydajnym procesie technologicznym o odpowiednich warunkach pracy, można wytwarzać przez łączenie elementów konstrukcyjnych płoch kompozycją epoksydową zawierającą jako przyspieszcz mieszalinę soli kwasu salicylowego i trójetylenocztteroaminy oraz amidu kwasu salicylowego i trójetylenocztteroaminy w ilości od 0,2 do 10 części wagowych na 100 części wagowych małowcząsteczkowego produktu reakcji epichlorohydryny z p,p'-dihydroksydwufenylopropanem.

nem (żywicy epoksydowej), przy czym kompozycję epoksydową z tymi przyspieszaczami utwardzania nanosi się na połączone znanymi sposobami elementy konstrukcyjne płochy lub na elementy konstrukcyjne płochy, które łączy się znanymi sposobami, a następnie kompozycję epoksydową utwardza się.

Kompozycje epoksydowe zawierające ciekłe żywice epoksydowe, polialkilenopoliaminy, małowcząsteczkowe poliaminoamidy, ciekłe polisiarczki oraz mieszaninę soli i amidu kwasu salicylowego i trójetylenoczteroaminy, a w szczególnych przypadkach także rozpuszczalniki, pigmenty, napełniacze, pył aluminiowy, eter fenylowoglicydowy, alkohol benzylový i alkohol furfurylový odznaczają się odpowiednim dla wytwarzania różnego typu płoch tkackich czasem życia i czasem żelowania oraz stosunkowo krótkimi czasami wstępnego utwardzania i całkowitego utwardzenia. Czasy te skracają się jeszcze bardziej przy podgrzaniu wykonywanych płoch (sklejonych) temperatury $30^{\circ}\text{--}70^{\circ}\text{C}$.

Płochy tkackie wytwarzane według wynalazku metodą łączenia elementów konstrukcyjnych takimi kompozycjami odznaczają się dużą dokładnością wykonania, przy każdej konstrukcji płochy, małym ciężarem, elastycznością połączeń oraz dużą odpornością na uderzenia, co w efekcie zapewnia im dobrą wytrzymałość eksploatacyjną.

Wytwarzanie płoch tkackich według wynalazku metodą łączenia elementów konstrukcyjnych za pomocą kompozycji epoksydowych zawierających jako przyspieszacz mieszaninę soli i amidu kwasu salicylowego i trójetylenoczteroaminy przebiega z dużą wydajnością bez pogorszenia warunków pracy. Przyspieszacz będący mieszaniną soli kwasu salicylowego i trójetylenoczteroaminy oraz amidu kwasu salicylowego i trójetylenoczteroaminy wytwarza się w egzotermicznej reakcji przez zmieszanie 1 gramocząsteczki trójetylenoczteroaminy i 1–2 gramocząsteczek kwasu salicylowego i korzystnie następnie ogrzanie produktu w temperaturze $130\text{--}180^{\circ}\text{C}$, a najkorzystniej w temperaturze $130^{\circ}\text{--}150^{\circ}\text{C}$ w ciągu 0,5–2 godzin. Produkt wytworzony z równomolowych ilości substratów jest klarowną cieczą przechodzącą stopniowo w czasie przechowywania w temperaturze pokojowej w mętniejące ciało półstałe i wykazuje zapach trójetylenoczteroaminy. Produkt wytworzony z 2 gramocząsteczek kwasu salicylowego i 1 gramocząsteczki trójetylenoczteroaminy nie wykazuje zapachu trójetylenoczteroaminy nawet w temperaturze podwyższonej i jest praktycznie nietoksyczny.

Okazało się, że mętnieniu produktu i przechodzeniu w ciało półstałe w czasie przechowywania zapobiega dodanie 0,05–0,25%, najkorzystniej 0,1–0,15% kwasu ortofosforowego przed ogrzaniem w temperaturze $130^{\circ}\text{--}180^{\circ}\text{C}$, a najkorzystniej w temperaturze $130^{\circ}\text{--}150^{\circ}\text{C}$.

Do wytwarzania płoch tkackich metodą łączenia elementów konstrukcyjnych płoch za pomocą kompozycji epoksydowej według wynalazku, jako żywice epoksydowe stosuje się małowcząsteczkowe produkty reakcji p,p'-dihydroksydwufenylopropanu i epichlorohydryny, jako małowcząsteczkowe poliaminoamidy stosuje się produkty reakcji dimeryzowanych kwasów tłuszczowych i ich estrów z polialkilenopoliaminami w ilości do 120 części wagowych żywicy epoksydowej, jako polialkilenopoliaminy stosuje się etylenodwuaminę, propylenodwuaminę, dwuetylenotrójaminę, dwupropylenotrójaminę i trójetylenoczteroaminę lub ich mieszaniny w ilości do 12 części wagowych na 100 części wagowych żywicy epoksydowej, jako ciekłe polisiarczki organiczne stosuje się produkty kondensacji dwu-(2-chloroetylo)formalu i dwusiarczku sodu.

Przykład I. Do mieszalnika wsypuje się 4,6 kg kwasu salicylowego i wprowadza się 4,86 kg trójetylenoczteroaminy o liczbie aminowej 1189 i uruchamia mieszadło. Temperatura wzrasta samorzutnie do 110°C . Produkt ogrzewa się w czasie 1 godziny w temperaturze 130°C . Wytworzony przyspieszacz jest w temperaturze pokojowej cieczą wykazującą zapach trójetylenoczteroaminy przechodzącą stopniowo w ciało półstałe. Zawartość wody wynosi 1,5%, co świadczy o zawartości w produkcie 24% amidu kwasu salicylowego i trójetylenoczteroaminy.

Kompozycja o następującym składzie:

Małowcząsteczkowy produkt reakcji epichlorohydryny	
z p,p'-dihydroksydwufenylopropanu (Epidian 5)	– 100 części wagowych
Małowcząsteczkowy poliaminoamid (saduramid 140)	– 50 części wagowych
Przyspieszacz według przykładu I	– 5 części wagowych

ma czas żelowania 95 minut, czas wstępnego utwardzania około 120 minut, wytrzymałość na rozciąganie po dotwardzeniu w ciągu 2 godzin w temperaturze 70°C – 400 kg/cm^2 i wytrzymałość na ścinanie spoiny sklejonych blach stalowych, utwardzonej i dotwardzonej w tych samych warunkach 120 kg/cm^2 .

Czas żelowania kompozycji z dodatkiem przyspieszacza i ciekłego polisiarczku (Thioplastu G–3) wynosi 90 minut, czas żelowania kompozycji bez Thioplastu G–3 i bez przyspieszacza wynosi 5 godzin a czas wstępnego utwardzania około 10 godzin.

Przykład II. Do mieszalnika wsypuje się 4,6 kg kwasu salicylowego czystego, wprowadza się 4,8 kg trójetylenoczteroaminy i uruchamia mieszadło. Temperatura wzrasta samorzutnie do 115°C . Do produktu dodaje

się 10 g kwasu ortofosforowego i ogrzewa zawartość mieszalnika w czasie 2 godzin w temperaturze 150°C. Produkt jest w temperaturze pokojowej stabilną, nie mętniejącą w czasie przechowywania cieczą. Z badanej próbki produktu oddestylowuje się azeotropowo z toluenem w temperaturze 130°C ilość wody świadcząca, że w produkcie znajduje się 30% amidu kwasu salicylowego i trójetylenoczteroaminy.

Kompozycja o następującym składzie:

Małocząsteczkowy produkt reakcji p,p'-dwyhydroksydwufenylopropanu i epichlorohydryny (Epidian 5)	— 100 części wagowych
Małocząsteczkowy poliaminoamid (Saduramid 140)	— 50 części wagowych
Przyspieszcz według przykładu II	— 5 części wagowych

ma czas żelowania 90 minut, czas wstępnego utwardzania około 140 minut i wytrzymałość na rozciąganie po dotwardzeniu w czasie 2 godzin w temperaturze 70°C—420 kG/cm². Wytrzymałość na ścinanie spoiny sklejonych blach stalowych utwardzanej i dotwardzanej w tych samych warunkach wynosi 130 kG/cm².

Przykład III. Do reaktora wysypuje się 6 kg kwasu salicylowego, wprowadza się 5 kg trójetylenoczteroaminy i uruchamia mieszadło. Temperatura wzrasta samorzutnie do 120°C. Do produktu dodaje się 14 g kwasu ortofosforowego i ogrzewa zawartość reaktora do temperatury 150°C w czasie 1 godziny. Powstała w reakcji amidowania wodę oddestylowuje się azeotropowo z toluenem w temperaturze 110°–120°C w ilości 0,25 kg co świadczy o obecności w produkcie 35% amidu kwasu salicylowego i trójetylenoczteroaminy. Produkt jest w temperaturze pokojowej stabilną w czasie cieczą o dużej lepkości, lekkim zmętnieniu i bardzo słabo wyczuwalnym zapachu trójetylenoczteroaminy.

Kompozycja o następującym składzie:

Małocząsteczkowy produkt reakcji p,p'-dwyhydroksydwufenylopropanu i epichlorohydryny (Epidian 5)	— 100 części wagowych
Małocząsteczkowy poliaminoamid (Saduramid 140)	— 50 części wagowych
Przyspieszcz według przykładu III	— 5 części wagowych

ma czas żelowania 85 minut i czas wstępnego utwardzania około 110 minut.

Przykład IV. Do mieszalnika wysypuje się 0,46 kg kwasu salicylowego i wprowadza się chłodząc podczas ciągłego mieszania 0,48 kg trójetylenoczteroaminy. Temperatura wzrasta do 70°C. Produkt jest w temperaturze pokojowej ciałem półstałym o zawartości amidu kwasu salicylowego i trójetylenoczteroaminy 1–5%. Czas żelowania kompozycji wynosi 30 minut.

Przykład V. Kompozycję epoksydową do wytwarzania płoch łączonych drutem przygotowuje się przez zmieszanie następujących składników:

Małocząsteczkowy produkt reakcji p,p'-dwyhydroksydwufenylopropanu i epichlorohydryny (Epidian 5)	— 100 g
Trójetylenoczteroamina (Utwardzacz Z-1)	— 5 g
Utwardzacz poliaminoamidowy (Versamid 125)	— 50 g
Ciekły polisiarczek (Thioplast G-3)	— 15 g
Talk	— 10 g
Pył aluminiowy	— 2 g
Pigment	— 0,3 g
Przyspieszcz według przykładu I	— 5 g

Przykład VI. Kompozycję epoksydową do wytwarzania płoch łączonych drutem przygotowuje się przez zmieszanie następujących składników:

Małocząsteczkowy produkt reakcji p,p'-dwyhydroksydwufenylopropanu i epichlorohydryny (Epidian 5)	100 g
Utwardzacz poliaminoamidowy (Versamid 125)	100 g
Ciekły polisiarczek (Thioplast G-3)	30 g
Talk	30 g
Krzemionka koloidalna (Aerosil)	5 g
Przyspieszcz według przykładu II	7 g

Przykład VII. Kompozycję epoksydową do wytwarzania płoch wiązanych sznurkiem przygotowuje się przez zmieszanie następujących składników:

Małocząsteczkowy produkt reakcji p,p'-dwyhydroksydwufenylopropanu i epichlorohydryny (Epidian 5)	100 g
Trójetylenoczteroamina (Utwardzacz Z-1)	10 g
Ciekły polisiarczek (Thioplast G-3)	40 g

Pigment	0,3 g
Ksylen	50 g
Przyspieszczacz według przykładu I	6 g

Przykład VIII. Kompozycję epoksydową do wytwarzania płoch wiązanych szurkiem przygotowuje się przez zmieszanie następujących składników:

Małocząsteczkowy produkt reakcji p,p'-dwyhydroksydwufenylopropanu i epichlorohydryny (Epidian 5)	100 g
Trójetylenocztteroamina (Utwardzacz Z-1)	7 g
Utwardzacz poliaminoamidowy (Versamid 125)	20 g
Ciekły polisiarczek (Thioplast G-3)	15 g
Ksylen	30 g
Pigment	0,3 g
Przyspieszczacz według przykładu II	6 g

Przykład IX. Na metalowe elementy konstrukcyjne płochy nanosi się kompozycję epoksydową według przykładu VI. Tak przygotowane elementy składa się w jedną całość i utwardza się wstępnie kompozycją epoksydową w temperaturze pokojowej w ciągu 5 godzin, a następnie dotwardza się 2 godziny w temperaturze 60°C lub 24 godziny w temperaturze pokojowej.

Zamiast kompozycji przygotowanej według przykładu VI. można zastosować kompozycję przygotowaną według przykładu V.

Przykład X. Na połączone za pomocą sznurka stalowe i drewniane elementy konstrukcyjne płochy, w miejscu połączenia nanosi się przez zanurzenie kompozycję epoksydową przygotowaną według przykładu VII i utwardza się wstępnie w temperaturze pokojowej w ciągu 4 godzin, a następnie dotwardza przez 4 godziny w temperaturze 40°C, lub 24 godziny w temperaturze pokojowej.

Zamiast kompozycji przygotowanej według przykładu VII można zastosować kompozycję przygotowaną według przykładu VIII.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania płoch tkackich przez połączenie elementów konstrukcyjnych płochy za pomocą kompozycji epoksydowej składającej się z ciekłej żywicy epoksydowej, polialkilenopoliaminy, małocząsteczkowego poliaminoamidu, ciekłego polisiarczku organicznego a w szczególnych przypadkach rozpuszczalnika, pigmentu, napełniacza, pyłu aluminiowego, eteru fenylo-glicydowego, alkoholu benzyloвого i alkoholu furfuryloвого, z n a m i e n n y t y m, że jako przyspieszacze utwardzania stosuje się mieszaninę soli kwasu salicylowego i trójetylenocztteroaminy oraz amidu kwasu salicylowego i trójetylenocztteroaminy w ilości od 0,2 do 10 części wagowych na 100 części wagowych żywicy epoksydowej, przy czym kompozycję epoksydową z tymi przyspieszaczami utwardzania nanosi się na połączone znanymi sposobami elementy konstrukcyjne płochy lub na elementy konstrukcyjne płochy, które łączy się ze sobą znanymi sposobami, a następnie kompozycję epoksydową się utwardza.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się wytworzoną w temperaturze 90°–180°C w wyniku reakcji egzotermicznej 1 gramocząsteczki trójetylenocztteroaminy oraz 1–2 gramocząsteczek kwasu salicylowego, korzystnie z dodatkiem 0,05–0,25% kwasu ortofosforowego mieszaninę przyspieszaczy zawierającą od 5 do 50% amidu kwasu salicylowego i trójetylenocztteroaminy.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako żywice epoksydowe w kompozycji do wytwarzania płoch tkackich stosuje się małocząsteczkowe produkty reakcji p,p'-dwyhydroksydwufenylopropanu i epichlorohydryny, jako małocząsteczkowe poliaminoamidy stosuje się produkty reakcji dimeryzowanych kwasów tłuszczowych i ich estrów z polialkilenopoliaminami w ilości do 120 części wagowych na 100 części wagowych żywicy epoksydowej, jako polialkilenopoliaminy stosuje się etylenodwuaminę, propylenodwuaminę, dwuetylenotrójaminę, dwupropylenotrójaminę i trójetylenocztteroaminę lub ich mieszaniny w ilości do 12 części wagowych na 100 części wagowych żywicy epoksydowej, jako ciekłe polisiarczki organiczne stosuje się produkty kondensacji dwu-(2-chloroetylo)formalu i dwusiarczku sodu.