

2
POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

53147

Patent dodatkowy
do patentu 45738

Zgłoszono: 13.X.1964 (P 105 964)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 28.II.1967

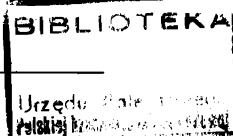
Kl. ~~39 b, 22/10~~

39 b⁵, 45/08

MKP C 08 g

45/08

UKB



Współtwórcy wynalazku: mgr Zbigniew Łazowski, mgr inż. Piotr Penczek, inż. Henryk Staniak

Właściciel patentu: Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania termoutwardzalnych kompozycji z żywic epoksydowych i nowolakowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania tworzyw termoutwardzalnych z żywic epoksydowych i fenolowo-formaldehydowych typu nowolakowego. Tworzywa otrzymane sposobem według niniejszego wynalazku mają po utwardzeniu wyższą odporność termiczną od otrzymywanych sposobem według patentu nr 45738. Wytwarza się je w postaci laminatów, tłoczyw i klejów.

Według patentu nr 45738 termoutwardzalne kompozycje z żywic epoksydowych i nowolakowych współutwardza się po ewentualnej uprzedniej pre-kondensacji przez ogrzewanie z dodatkiem katalizatora, którym jest amina alifatyczno-aromatyczna, zwłaszcza dwumetyloanilina lub dwuetyloanilina, w ilości od 0,01 do 5 części wagowych na 100 części wagowych mieszaniny żywicy epoksydowej i nowolakowej.

Wyroby otrzymane sposobem według patentu nr 45738 mają szereg zalet, jak duży udział stosunkowo taniej żywicy nowolakowej, możliwość długotrwałego przechowywania bez katalizatora i stosunkowo długiego przechowywania (do kilku tygodni) po dodaniu katalizatora, dobre własności elektroizolacyjne, zbliżone do własności wyrobów z „czystych” żywic epoksydowych. Temperatura odkształcenia cieplnego tworzyw sztucznych opartych na współutwardzonych kompozycjach żywic epoksydowych i nowolakowych według patentu nr 45738 wynosi 110—140°C w zależności od ro-

2

dzaju i stosunku ilości żywicy epoksydowej i nowolakowej i od warunków współutwardzania.

Zakres stosowania tworzyw sztucznych otrzymywanych z kompozycji epoksydowo-nowolakowych według patentu nr 45738 można byłoby rozszerzyć, gdyby podwyższona została ich temperatura odkształcenia cieplnego, przez co polepszyłyby się ich własności mechaniczne i elektroizolacyjne w podwyższonych temperaturach.

Stwierdzono, że tworzywa termoutwardzalne o zwiększonej odporności termicznej z żywic epoksydowych i nowolakowych z dodatkiem aminy alifatyczno-aromatycznej według patentu nr 45738 otrzymuje się, jeżeli do kompozycji epoksydowo-nowolakowej wprowadza się bezwodnik piromelitowy w ilości 0,5—30 części wagowych na 100 części wagowych sumy żywicy epoksydowej i nowolakowej.

Bezwodnik piromelitowy wchodząc w reakcję zwiększa gęstość usieciowania utwardzonej kompozycji i przez to zwiększa jej odporność termiczną. W czasie ogrzewania żywicy epoksydowej z żywicą nowolakową przebiega reakcja grup epoksydowych z grupami fenolowymi, w wyniku czego tworzą się wiązania eterowe i alkoholowe grupy wodorotlenowe. Bezwodnik piromelitowy reaguje z kolei z alkoholowymi grupami wodorotlenowymi, przy czym następuje otwarcie pierścienia bezwodnikowego i utworzenie kwaśnych estrów. Ponieważ bezwodnik piromelitowy zawiera dwie gru-

py cyklicznych bezwodnikó w kwasowych, następuje w wyniku tej reakcji dodatkowe usieciowanie. Wszystkie te reakcje przebiegają bez wydzielania małowartościowych produktów ubocznych, co ma korzystny wpływ na własności utwardzonych produktów i utwardzania tłoczyw, laminatów i klejów przy stosunkowo niskim ciśnieniu, a odlewów — bez ciśnienia. Dzięki wprowadzeniu do kompozycji bezwodnika piromelitowego następuje wzrost temperatury odkształcenia cieplnego laminatów i tłoczyw do około 200–280°C.

Tłoczywa termoutwardzalne według wynalazku można otrzymywać przez stopienie i zmieszanie żywicy epoksydowej i nowolakowej w temperaturze 100–150°C, a następnie rozpuszczenie kompozycji z dodatkiem bezwodnika piromelitowego w rozpuszczalniku organicznym, względnie przez rozpuszczenie żywicy epoksydowej i nowolakowej w rozpuszczalniku organicznym, precondensację spoiwa epoksydowo-nowolakowego w 50–100°C w ciągu 1–5 godzin, wprowadzenie do spoiwa bezwodnika piromelitowego i rozpuszczenie go na zimno lub też w temperaturze wrzenia przez dalsze ogrzewanie spoiwa. Własności spoiwa są szczególnie dobre jeżeli jako rozpuszczalnik stosuje się aceton i jeżeli ogrzewa się bezwodnik piromelitowy w temperaturze 50–130°C w ciągu 2–8 godzin w roztworze żywicy.

Katalizator współutwardzania dodaje się bezpośrednio przed utwardzaniem, sporządzaniem tłoczywa lub powlekaniami.

Przykład I. Otrzymywanie laminatów.

Żywica epoksydowa małowartościowa o liczbie epoksydowej około 0,5 gramorównoważników epoksydowych na 100 g — 100 części wagowych żywica nowolakowa 100 części wagowych bezwodnik piromelitowy 5 części wagowych aceton 200 części wagowych dwumetyloanilina 2 części wagowe

Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło, chłodnicę zwrotną, płaszcz grzejny, wąż i zawór spustowy wprowadza się aceton, a następnie przy ciągłym mieszaniu dodaje się porcjami rozdrobioną żywicę nowolakową. Po rozpuszczeniu żywicy nowolakowej dodaje się żywicę epoksydową i ogrzewa przy ciągłym mieszaniu do temperatury około 60°C, utrzymując roztwór w stanie łagodnego wrzenia przez okres 4 godzin. Następnie dodaje się do roztworu bezwodnik piromelitowy i nadal ogrzewa zawartość reaktora w analogicznych warunkach przez 5 godzin, po czym chłodzi się spoiwo do temperatury pokojowej i zlewa do zbiorników.

Bezpośrednio przed użyciem dodaje się do spoiwa katalizator — dwumetyloanilinę i po dokładnym wymieszaniu nasycą się nośnik — tkaninę szklaną, bawełnianą, jedwabną lub papier w typowych urządzeniach impregnujących lub metodą kontaktową. Po impregnacji suszy się nasyconą spoiwem tkaninę lub papier, następnie zwinają się z nośnika rury lub pręty na zwijarkach względnie nie się nośnik na określone wymiary, układa w warstwy i prasuje w prasach półkowych pod ciśnieniem 40 kG/cm² w temperaturze 150° w

w czasie 6 minut na milimetr grubości prasowanego laminatu.

Własności otrzymanego laminatu (przy zastosowaniu tkaniny szklanej jako nośnika) są następujące:

5	Wytrzymałość na zginanie,	kG/cm ² — 3800
	Wytrzymałość na rozciąganie,	kG/cm ² — 2800
	Udarność	kGcm/cm ² — 200
	Wytrzymałość na rozwarstwienie,	kG — 200
10	Wytrzymałość na rozrywanie,	kG/cm ² — 200
	Ciepota właściwa,	g/cm ³ — 1,6 — 1,8
	Odporność termiczna według Martensa,	°C — 250
	Oporność właściwa powierzchniowa,	om.cm/cm — 10 ¹⁴
15	po 24 h w 100% wilgotności względnej,	om.cm/cm — 10 ¹¹
	Oporność skrośna po 24 h w 100% wilgotności względnej,	om.cm/cm — 10 ¹⁴
20	Wytrzymałość dielektryczna	KV/mm — 25
	Współczynnik stratności dielektrycznej	
	przy 1 KHz w temperaturze 20°C	— 0,008
	„ „ 60°C	— 0,03
25	„ „ 90°C	— 0,04
	„ „ 120°C	— 0,05
	„ „ 150°C	— 0,07
	„ „ 180°C	— 0,08

Przykład II. Otrzymywanie tłoczywa.

Spoiwo epoksydowo-nowolakowe przygotowane według przykładu I w przeliczeniu na części stałe 40 części wagowych

30	Włókno szklane cięte	40 części wagowych
	Tlenek cynku	19 części wagowych
35	Stearynian magnezu	1 część wagowa

Do mieszalnika typu Werner — Pfeleiderer wprowadza się spoiwo, a następnie uruchamia się mieszanie i dodaje się tlenek cynku i stearynian magnezu. Po wymieszaniu składników dodaje się porcjami cięte włókno szklane i miesza się do uzyskania jednorodnej masy. Następnie rozkłada się masę na sitach suszarni i suszy się ją do uzyskania płynności tłoczywa według Raschiga w granicach 120–180 mm.

Własności wyprasek z otrzymanego tłoczywa są następujące:

40	Udarność	kG/cm ² — 20
	Wytrzymałość na zginanie	kG/cm ² — 1000
45	Twardość według Brinell'a	kG/mm ² — 30
50	Wytrzymałość cieplna według Martensa	°C — 200
	Oporność właściwa skrośna	om.cm — 10 ¹⁴
	Oporność właściwa powierzchniowa	om.cm — 10 ¹⁴
55	Współczynnik stratności dielektrycznej 70 Hz, 20°C	— 0,02
	Wytrzymałość dielektryczna kV/mm	— 15

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kompozycji z żywicy epoksydowych i nowolakowych według patentu nr 45738, **znamienny tym**, że do kompozycji dodaje się bezwodnik piromelitowy w ilości 0,5–30 części wagowych na 100 części wagowych

sumy żywicy epoksydowej i nowolakowej.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że bezwodnik piromelitowy ogrzewa się w temperaturze 50—130°C w ciągu 2—8 godzin w roztworze żywicy epoksydowej i nowolakowej,

5

zwłaszcza ogrzewanym uprzednio w temperaturze 50—100°C w ciągu 1—5 godzin, a katalizator współutwardzania dodaje się bezpośrednio przed utwardzaniem, sporządzaniem tłoczyska lub powlekaniem.