

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 102012

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 10.05.77 (P. 198043)

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl². C08K 5/10
C08L 63/00

Zgłoszenie ogłoszono: 13.03.78

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1979

Twórca wynalazku: Tadeusz Matynia

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

Sposób wytwarzania kompozycji epoksydowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kompozycji epoksydowych, przez ogrzewanie w podwyższonych temperaturach żywic epoksydowych z bezwodnikami kwasowymi, przyspieszaczami utajonymi oraz ewentualnie środkami pomocniczymi.

Kompozycje epoksydowe znanymi sposobami wytwarza się przez ogrzewanie w podwyższonych temperaturach żywic epoksydowych bezwodników kwasowych oraz amin trzeciorzędowych. Przykładem może być sposób podany w opisie patentowym nr 93044 polegający na ogrzewaniu żywic epoksydowych z bezwodnikiem kwasowym, którym jest addukt terpenów z bezwodnikiem maleinowym, częściowo estryfikowany związkami zawierającymi grupy hydroksylowe. Jako przyspieszacz utwardzania zastosowano aminy trzeciorzędowe jak 2,4,6-trój(dwumetyloaminometylo)fenol.

Kompozycja uzyskana podanym wyżej sposobem nie jest stabilna w podwyższonych temperaturach, a jej wstępne utwardzanie przebiega w stosunkowo długim czasie.

Znane są też inne kompozycje wytwarzane z żywic epoksydowych, bezwodnika metyloendometyleno-czterowodoroftalowego i amin trzeciorzędowych. Ponadto znane na przykład z opisu patentowego USA nr 2928807 sposoby otrzymywania kompozycji epoksydowych przez ogrzewanie żywic ze znanymi z literatury bezwodnikami kwasowymi i przyspieszaczami utajonymi. Jako przyspieszacze utajone stosuje się sole amin trzeciorzędowych lub chlorki amin czwartorzędowych.

Obecnie stwierdzono, że kompozycje epoksydowe o dużej stabilności w podwyższonych temperaturach przed wstępnym utwardzeniem można uzyskać, przez ogrzewanie adduktu bezwodnika maleinowego z węglowodorami terpenowymi częściowo estryfikowanego związkami zawierającymi co najmniej dwie grupy hydroksylowe w ilości od 0,01 do 0,3 mola grup hydroksylowych na 100 g adduktu, z produktem uzyskanym przez przyłączenie amin trzeciorzędowych do kwasów zawierających co najmniej dwie grupy karboksylowe w cząsteczce lub ich bezwodników oraz z żywicą epoksydową o liczbie epoksydowej od 0,2 do 0,56 gramorównoważnika grup epoksydowych na 100 g adduktu będącą eterem glicydylowym p,p'-dwyhydroksymetylopropanu.

Utwardzanie wymienionej kompozycji sposobem według wynalazku, przeprowadza się dwustopniowo, najpierw w temperaturze 100–200°C, celem wstępnego utwardzenia, które przebiega w okresie od 5 do 30 minut, w zależności od temperatury, ilości związku użytego do częściowej estryfikacji adduktu i ilości soli aminy trzeciorzędowej. Dotwardzanie i całkowite utwardzanie kompozycji przebiega w temperaturze od 110–190°C w czasie od 3 do 20 godzin. Uzyskane i utwardzone sposobem według wynalazku kompozycje można używać do zalewania, impregnacji, hermetazacji i wykonywania elektrycznych, korzystnie z dodatkiem napełniaczy mineralnych w ilości do 350 części wagowych na 100 części produktów organicznych zawartych w kompozycji, środkami pomocniczymi uelastyfikującymi jak na przykład poliglikol propylenowy w ilości 1 do 20 części wagowych.

P r z y k ł a d. 38 g terpentyny balsamicznej z *Pinus Silvestris* ogrzano z 38 g bezwodnika maleinowego, w obecności 1 g kwasu fosforowego w temperaturze 140–160°C przez okres 3 godzin. Otrzymany addukt, bezwodnik kwasowy poddano destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Część przedestylowanego bezwodnika kwasowego w ilości 48 g poddano ogrzewaniu w temperaturze 130–150°C z 2,1 g gliceryny i dodano do 3,65 g uprzednio przygotowanej soli aminy trzeciorzędowej powstałej w wyniku ogrzewania 1,15 g trój(dwuetyloaminometylo)fenolu z 2,5 g bezwodnika trójmelitowego w temperaturze 60–80°C. Do tak przygotowanego utwardzacza dodano w podanej wyżej temperaturze 50 g żywicy epoksydowej o liczbie epoksydowej 0,5 gramorównoważnika na 100 g, którą stanowił eter glicydylowy p,p'-dihydroksymetylopropanu i 200 g mączki kwarcowej. Po uzyskaniu jednorodnej mieszaniny, kompozycję wleto do formy i utwardzano w temperaturze 130–160°C przez przeciąg 20 minut. Po wstępnym utwardzaniu, kompozycję wyjęto z formy i poddano dalszemu utwardzaniu w temperaturze 140°C. Uzyskano utwardzone kompozycje o temperaturze ugięcia pod obciążeniem według Martensa wynoszące 100–115°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kompozycji epoksydowych przez ogrzewanie żywicy epoksydowej w podwyższonych temperaturach z bezwodnikami kwasowymi, przyspieszaczami utajonymi i środkami pomocniczymi, z n a m i e n n y t y m, że mieszaninę złożoną z adduktu bezwodnika maleinowego z węglowodorami terpenowymi, częściowo estryfikowanego związkami zawierającymi co najmniej dwie grupy hydroksylowe i produktu przyłączenia amin trzeciorzędowych do kwasów zawierających co najmniej dwie grupy karboksylowe w cząsteczce lub ich bezwodników ogrzewa się wstępnie przez okres 5–30 minut w temperaturze 100–200°C z żywicą epoksydową, celem wstępnego utwardzania, a następnie poddaje się dalszemu procesowi utwardzania w temperaturze nieco wyższej.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że kompozycję składającą się z adduktu częściowo zestryfikowanego związkami zawierającymi od 2 do 6 atomów węgla w cząsteczce, jak gliceryna, glikol etylenowy, pentaerytryt, polieterodiole w ilości od 0,01 do 0,3 mola grup hydroksylowych na 100 g adduktu, produktu przyłączenia stechiometrycznej ilości aminy trzeciorzędowej do kwasów karboksylowych zawierających co najmniej 2 grupy karboksylowe lub ich bezwodników, dodaje się do żywicy epoksydowej będącej eterem glicydylowym p,p'-dihydroksymetylopropanu o liczbie epoksydowej od 0,2 do 0,56 gramorównoważnika grup epoksydowych na 100 g, stosując na 100 g żywicy od 30 do 160 g adduktu, od 1 do 20 g produktu przyłączenia trzeciorzędowej aminy do związków zawierających grupy karboksylowe.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że ogrzewaniu poddaje się mieszaninę składającą się z 30 do 160 części wagowych adduktu, 1 do 20 części wagowych soli aminy trzeciorzędowej na 100 części wagowe stosowanej żywicy epoksydowej oraz korzystnie z napełniaczy mineralnych w ilości do 350 części wagowych na 100 części produktów organicznych zawartych w kompozycji i ewentualnie środków pomocniczych.