

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

48594

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszone: 7. VI. 1962 (P 99 007)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25.XI. 1964

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

39b⁵, 51/74

MKP C 08 g 51/74

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Piotr Penczek, Agata Kolosek

Właściciel patentu: Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa (Polska)

Sposób utwardzania żywic epoksydowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób utwardzania ciekłych w pokojowej temperaturze lub niskotopliwych żywic epoksydowych za pomocą bezwodników kwasowych otrzymywanych przez reakcję dienową bezwodnika maleinowego z węglowodorami o sprzężonym układzie podwójnych wiązań lub mieszanin zawierających te bezwodniki.

Żywice epoksydowe utwardza się za pomocą amin alifatycznych i aromatycznych, poliaminamidów, związków zawierających fenolowe grupy wodorotlenowe, katalizatorów typu kwasów Lewisa, kwasów wielokarboksylowych lub cyklicznych bezwodników kwasów dwukarboksylowych lub czterokarboksylowych. Stosuje się do tego celu dość dużą ilość różnych bezwodników kwasowych, z których każdy posiada określone zalety, predestynujące go do poszczególnych zastosowań, jak długi czas życia, wysoka odporność termiczna żywicy po utwardzeniu, niska temperatura topnienia, zmniejszenie palności żywicy, a także pewne wady, jak sublimacja przy ogrzewaniu, toksyczność, krótki czas życia, zła rozpuszczalność w żywicy, niska udarność po utwardzeniu, niska odporność termiczna. Znane jest utwardzanie żywic epoksydowych bezwodnikami następujących kwasów: maleinowy, dwuchloromaleinowy, ftalowy, dwuchloroftalowy, czterochloroftalowy, piromelitowy, sześciochloroendometylenoczworowodoroftalowy, czterowodoro-

2

ftalowy, sześciowodoroftalowy, endometylenoczworowodoroftalowy, metyloendometylenoczworowodoroftalowy, dwumetylobutenyloczworowodoroftalowy, dodecenylobursztynowy. Najczęściej stosuje się bezwodnik ftalowy, którego wadą jest to, że rozpuszcza się w żywicy dopiero w podwyższonej temperaturze i że sublimuje w czasie ogrzewania. Sublimacja jest także wadą bezwodnika maleinowego i czterochloroftalowego. Bezwodnik piromelitowy trudno się rozpuszcza w żywicy, a bezwodnik sześciochloroendometylenoczworowodoroftalowy ma krótki czas życia po zmieszaniu z żywicą. Bezwodnik dodecenylobursztynowy, który ma dogodne własności technologiczne, daje po utwardzeniu materiał kruchy o niskiej odporności termicznej. Bezwodnik sześciowodoroftalowy, odznaczający się dobrymi własnościami technologicznymi (niska temperatura topnienia, łatwość zmieszania z żywicą, długi czas życia, niska lepkość kompozycji) i dobrymi własnościami żywicy po utwardzeniu, jest trudno dostępny i stosunkowo drogi.

W celu uzyskania lepszych własności przy utwardzaniu stosuje się w praktyce także stopy dwóch bezwodników.

Okazało się, że do utwardzania żywic epoksydowych można zastosować addukty otrzymane przez reakcję bezwodnika maleinowego z dienami o sprzężonym układzie podwójnych wiązań, zawartymi w ubocznych produktach z syntezy

butadienu z alkoholu etylowego, a zwłaszcza we frakcji 70—90°C, której głównym składnikiem jest heksadien-2, 4, przy czym głównym składnikiem adduktów jest bezwodnik kwasu 3,6-dwumetylo-1, 2, 3, 6-czterowodoroftalowego.

Addukty otrzymane w powyższy sposób topią się po podgrzaniu do ok. 60°C i pozostają po ochłodzeniu przez dłuższy czas ciekłe, toteż można je zmieszać na zimno z ciekłą żywicą epoksydową, co jest wygodne z technologicznego punktu widzenia. Addukty te mają niską lepkość (około 130 cP w 25°C), dzięki czemu obniżają znacznie lepkość żywicy. Dzięki dosyć długiemu czasowi utwardzania i niskiej lepkości w podwyższonych temperaturach żywice epoksydowe utwardzane według wynalazku adduktami otrzymanymi z bezwodnika maleinowego z dienami o sprzężonym układzie podwójnych wiązań, otrzymanymi jako produkt uboczny podczas syntezy butadienu z alkoholu etylowego, nadają się bardzo dobrze do impregnacji uzwojeń elektrycznych i do odlewów, zwłaszcza z dodatkiem wypełniaczy.

Do utwardzania sposobem według wynalazku bierze się od 70 do 110 części wagowych, a najlepiej 80 części wagowych bezwodnika na 100 części żywicy epoksydowej Epidian 5.

Czas żelowania po zmieszaniu z Epidianem 5 wynosi około 12 godz. w 140°C. Odporność termiczna według Vicata utwardzonej żywicy wynosi około 110°C.

Utwardzenie sposobem według wynalazku można także prowadzić, stosując ciekłe w temperaturze pokojowej lub niskotopliwe stopy bezwodników otrzymanych przez reakcję bezwodnika maleinowego z dienami o sprzężonym układzie podwójnych wiązań, otrzymanymi jako produkt uboczny podczas syntezy butadienu z alkoholu etylowego z innymi bezwodnikami kwasowymi, zwłaszcza z bezwodnikami kwasu sześciocloroendometylenoczworowodoroftalowego (bezwodnik HET). Dzięki temu uzyskuje się możliwość wprowadzania do żywicy w temperaturze pokojowej lub nieco podwyższonej bezwodników kwasowych o wysokich temperaturach topnienia.

Utwardzanie żywicy epoksydowych sposobem według wynalazku można wykonać, stosując dodatki znanych przyspieszaczy utwardzania bezwodnikowego (aminy trzeciorzędowe), substancji uelastyczniających (etery dwuglicydowe glikoli o długim łańcuchu węglowym i inne), wypełniaczy itd.

Przykład I. 80 części wagowych bezwodników kwasowych, otrzymanych przez reakcję bezwodnika maleinowego z dienami o sprzężonym układzie podwójnych wiązań, zawartymi we frakcji destylacyjnej odebranej w granicach 70—90°C z ubocznych produktów syntezy butadienu z alkoholu etylowego, ogrzewa się do całkowitego stopienia kryształów i chłodzi do temperatury pokojowej, po czym miesza się na zimno lub po lekkim ogrzaniu ze 100 częściami wagowymi żywicy epoksydowej Epidian 5. Ciekły w temperaturze pokojowej roztwór utwardza się w żywicy może być przechowywany przez dłuższy czas. Po

ogrzaniu do temperatury 90°C lepkość roztworu obniża się na tyle, że można nim nasycać uzwojenia elektryczne. Po nasyceniu utwardzenie przeprowadza się w 140°C, podnosząc temperaturę po częściowym utwardzeniu do 170°C w celu całkowitego utwardzenia żywicy.

Przykład II. 40 części wagowych bezwodników kwasowych, otrzymanych przez reakcję bezwodnika maleinowego z dienami o sprzężonym układzie podwójnych wiązań, zawartymi we frakcji destylacyjnej odebranej w granicach 70—90°C z ubocznych produktów syntezy butadienu z alkoholu etylowego, miesza się w temperaturze 90°C ze 100 częściami wagowymi Epidianu 5 i 200 częściami wagowymi mączki porcelanowej. Po wlaniu do formy i utwardzeniu w 150°C z następnym dotwardzeniem w 180°C otrzymuje się odlew o znacznej odporności chemicznej, dobrych własnościach mechanicznych i dielektrycznych.

Przykład III. 40 części wagowych bezwodników kwasowych, otrzymanych przez reakcję bezwodnika maleinowego z dienami o sprzężonym układzie podwójnych wiązań, zawartymi we frakcji destylacyjnej odebranej w granicach 70—90°C z ubocznych produktów syntezy butadienu z alkoholu etylowego, stapia się w temperaturze 120°C z 5 częściami wagowymi bezwodnika HET. Otrzymany klarowny stop chłodzi się szybko do temperatury pokojowej i rozpuszcza się w Epidianie 5 podgrzanym do 60°C. Otrzymuje się roztwór, który można przechowywać w tej postaci przez dłuższy czas w temperaturze pokojowej, nadający się do nasycania uzwojeń, do zalewania i laminowania po podgrzaniu. Po utwardzeniu otrzymuje się tworzywo o wysokiej odporności termicznej i dobrych własnościach dielektrycznych w podwyższonych temperaturach.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób utwardzania żywicy epoksydowych za pomocą bezwodników kwasowych, znamieny tym, że jako bezwodniki kwasowe stosuje się addukty bezwodnika maleinowego z dienami o sprzężonym układzie podwójnych wiązań, otrzymanymi jako produkt uboczny podczas syntezy butadienu z alkoholu etylowego, w ilości 30 do 110 części wagowych bezwodników kwasowych na 100 części wagowych żywicy epoksydowej.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się addukt bezwodnika maleinowego z dienami o sprzężonym układzie podwójnych wiązań, zawartymi we frakcji destylacyjnej odebranej w granicach 70—90°C z ubocznych produktów syntezy butadienu z alkoholu etylowego, zwłaszcza z heksadienem-2, 4, przy czym addukt składa się głównie z bezwodnika kwasu 3,6-dwumetylo-1,2,3,6, -czterowodoroftalowego.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że jako bezwodniki kwasowe stosuje się ciekłe w pokojowej temperaturze lub niskotopliwe stopy adduktów z innymi bezwodnikami kwasowymi, zwłaszcza z bezwodnikiem sześciocloroendometylenoczworowodoroftalowym.