

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: 3106

(51) Int.Cl.⁵: C08G 59/68,
C08G 59/70,
C09J 163/00

(21) Paraiškos numeris: IP217

(22) Paraiškos padavimo data: 1992 10 02

(41) Paraiškos paskelbimo data: 1994 06 15

(45) Patent paskelbimo data: 1994 12 25

(31,32,33) Prioritetas: WP 338526-5, 1990 03 09, DD
WP 338525-7, 1990 03 09, DD

(72) Išradėjas:

Axel Boettcher, DE
Egon Uhlig, DE
Manfred Fedtke, DE
Manfred Doering, DE
Dathe Klaus, DE
Bernd Nestler, DE

(73) Patent savininkas:

RUETGERSWERKE AG, Mainzer Landstrasse 217, 6000 Frankfurt/Main 1, DE

(74) Patentinis patikėtinis:

Liudmila Gerasimovič, 9, J.Basanavičiaus g. 16/5-41, 2009 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Epoksi junginių polimerizacijos būdas

(57) Referatas:

Polimerizacijos būdas dalyvaujant Lujiso bazei kaip katalizatoriui. Jo esmė yra ta, kad epoksi junginys, pvz. bisfenolo-A diglicidilinis eteris, tiekiant šiluminę energiją, yra maišomas su metalo kompleksiniu junginiu, kurio bendra formulė yra ML_xB_y , arba $M(SR)_x B_z$, kurioje M - metalo jonas, L - ligandas, SR - rūgštinė neorganinė rūgšties liekana, B - Lujiso bazė, x - natūrinis skaičius, lygus metalo jono valentingumui, y - natūrinis skaičius, z - natūrinis skaičius, didesnis nei 6.

Šis išradimas - tai vienas iš epoksijunginių polimerizacijos būdų, dalyvaujant reakcija katalizuojančioms Lujiso bazėms. Jis įgalina reakcijos mechanizmo dėka įvykdyti polimerizaciją taip, kad būtų
5 galima gauti universalias klįjuojančias, sluoksniuotas ir formuojamas mases, naudojamas medicinoje, aplinkos apsaugoje ir ypač optikos pramonėje klįjuojamų detalių justavimui.

10 Kitas siūlomo būdo pranašumas - epoksidinės dervos pagrindu galima gauti mases nenaudojant tirpiklių. Mases galima vartoti pavyzdžiui, kaip universalias formuojamas ir sluoksines medžiagas medicinoje, aplinkos apsaugoje ir optikos pramonėje. Siūlomas
15 polimerizacijos būdas tinka taip pat gauti prepregus ir laminatus su epoksidine derva, kaip rišančia medžiaga. Dar geriau šį būdą naudoti gaminiui medžiagų, iš kurių daromos spausdintos plokštės ir ypač atsparių rišamųjų medžiagų gamybai.

20 Yra žinoma, kad Lujiso bazės, pavyzdžiui, imidazolai, yra gana aktyvūs polimerizacijos reakcijų katalizatoriai, ypač tai pasakytina apie junginius, turinčius epoksidines arba oksiranines grupes (Ricciardi, F. ir
25 kt., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1983, 21, 1475-90, Farkas, A. ir kt., J. Appl. Polym. Sci. 1968, 12, 159-68). Šių pasiūlymų trūkumas - polimerizacijos proceso metu smarkiai pakyla temperatūra, dėl to nepageidaujamai pasikeičia polimerinių masių spalva, o
30 jų struktūra pasidaro nehomogeniška.

Temperatūra taip pat pakyla, jei iš imidazolo ar pakeisto imidazolo ir epoksijunginio, kaip aprašyta JAV patente 4 487 914, gaunamas aduktas, kuris reaguoja su
35 metalo druska. Gautas dervos pavidalo produktas naudojamas kaip kietintojas.

VFR ekspon. paraiškoje 28 10 428 nurodoma galimybė sumažinti pradinių Lujiso bazių reaktingumą epoksidinių junginių atžvilgiu pridėdant tokių tirpiklių, kaip metanolis, etanolis arba jų mišinį.

5

Šio būdo trūkumas yra toks: būtinos papildomos apdorojimo stadijos siekiant pašalinti tirpiklį po polimerizacijos ir dėl susitraukimo atsiranda ertmės, bloginančios polimero savybes, polimeras labiau sugeria drėgmę.

10

JAV patentuose 3 638 007, 3 792 016 ir 4 101 514, taip pat VFR patente 23 00 489 ištyrinėta galimybė panaudoti imidazolo junginius su metalais kaip Lujiso bazes polimerizacijos reakcijų katalizavimui. Šie junginiai yra termostabilūs koordinaciniai polimerai, kurie tik esant aukštai temperatūrai atskelia imidazolą, veikiantį kaip Lujiso bazę. Katalitinio veikimo nepastebėta, esant mažesnei negu 170°C temperatūrai.

15

20

Polimerizacijos reakcijų su epoksidiniais junginiais esant tokioms temperatūroms, trūkumas: susidaro pašaliniai produktai dėl žiedo trūkimo. Šie produktai blogina tinklinę polimero struktūrą ir, dėl to, turi įtakos tokioms neigiamoms savybėms, kaip susitraukimas, drėgmės sugėrimas ir t.t.

25

Naudojant pagalbines bazes, pavyksta sumažinti temperatūrą ir tokiu būdu reguliuoti reakcijos katalitinį veikimą.

30

Tačiau šios bazės turi tokius trūkumus:

-pagalbinės bazės yra brangios,

35

-pačios bazės gali reaguoti su epoksidiniais junginiais.

JAV patente 3 677 978 aprašytas imidazolo kompleksinių junginių su metalų druskomis, pavyzdžiui, CuCl_2 , CuSO_4 , NiCl_2 , CoCl_2 , turinčių 1-6 imidazolo molius vienam moliui metalo druskos, taikymas kaip latentinių katalizatorių.

Šio būdo trūkumai:

10 -aukšta gelio susidarymo temperatūra (apie 160-260°C), iššaukianti produkto nehomogeniškumą ir jo patamsėjimą iki juodos spalvos,

-netolygus polimerizuojamo mišinio tirpumas.

15 JAV patente 3 553 166 taip pat aprašytas imidazolinių kompleksų ir papildomo azotinio junginio taikymas epoksidinių dervų kietinimui. Čia taip pat apdorojimo temperatūra siekia apie 180°C.

20 Be to, yra žinomas būdas kaip pervesti imidazolus į latentinius kietintojus ir katalizatorius reaguojant jų druskoms su įvairiomis rūgštimis, pavyzdžiui, polikarbonine (JAV patentas 3 746 686), izocianurine (VFR patentas 28 11 764), fosforo (JAV patentai 3 632 427, 3 642 698, 3 635 894). Šie sprendimai iškelia tokias problemas:

-didelis imidazolinių junginių toksiškumas,

30 -anijonų buvimas sustabdo polimerizaciją reakcijai dar jai nėsibaigus,

35 -su tuo susijęs padidėjęs monomerų kiekis polimeriniame epoksido, taip pat rasojimas ir padidėjęs drėgmės sugėrimas.

Iš VFR patento 20 19 816 ir JAV patento 4 137 275 yra žinoma, kad epoksidinių junginių polimerizacijai taip pat naudojami acetilacetonatiniai kompleksai, dalyvaujant karboninių rūgščių anhidridams. Ir šiuo atveju aukšta apdorojimo temperatūra (daugiau kaip 150°C) laikytina sprendimo trūkumu. Išvardinti trūkumai dėl aukštos temperatūros nėra vieninteliai. Dėl apdorojimo aukšta temperatūra kaštai gerokai išauga ir labai riboja gaunamų produktų panaudojimo sritis.

10

VFR patente 25 25 248 aprašytas epoksidinių dervų kietintojas, pavyzdžiui, $\text{Cr}(\text{acac})_3$ (kur acac - acetilacetonatas). Šio kietintojo trūkumas yra tas, kad polimerizacijos vykdymui ir kietinimui kartu su deguoniniu oksirano tipo junginiu reakcijos mišinyje būtinas nestabilus vandenilinis junginys. Panašaus pobūdžio mišiniams būdingas ir kitas trūkumas: polimerizacija dažnai prasideda iškart pridėjus kietintojo ir todėl neįmanoma gauti stabilių polimerinių mišinių.

20

JAV patente 4 473 674 epoksidinių dervų kietintojo komponentu naudojamas taip pat $\text{Co}(\text{III})$ -acetilacetonatas. Kadangi acetilacetonatas naudojamas kartu su tirpikliu, aromatiniu diaminu ir fenilnovolaku, tirpiklis išsiskiria ir derva sukietėja tik atitinkamai pakėlus temperatūrą. Firmoje stadijoje pakėlus temperatūrą ir išlaikius vakuume 45-55 min. pašalinamos dujos. Po to temperatūra, esant normaliam slėgiui, keliama kelias valandas iki kietėjimo temperatūros, po to dar 2-3 valandas kietinama papildomai 175-177°C temperatūroje. Produkto kokybė nepablogėja.

25

30

VFR A-2 334 467 aprašyti acetilacetonatinio tipo katalizatoriai, panaudoti epoksidinėms dervoms kietinti, yra labai brangūs, todėl jų gamyba nerentabili (tai seka iš duotos nuorodos 1 pavyzdžio). Be to, atskiri

35

komponentai reaguoja vienas su kitu nestechiometriškai, todėl gaunamo kietintojo kokybė nevienoda. Galima padaryti išvadą, kad šie kietintojai tinka tik spaustuviniams dažams ir dangoms, tačiau iš jų negalima gauti aukštos kokybės produktų.

Taip pat buvo bandyta sumažinti pirminių aminių, kurie jau seniau yra žinomi kaip epoksidinių dervų kietintojai, reaktingumą sudarant jų kompleksus. Tačiau iš lentelės 1 duomenų seka, kad atitinkami diaminokompleksai, žinomi iš CH-A 629 230, pasižymi aukšta temperatūrinio šuolio pradžia (120°C) ir labai ilgu po to vykstančio kietėjimo periodu (3 val), vykstančiu esant net gana aukštai temperatūrai.

JAV patente A 3 310 602 aprašyti aromatinių aminių kompleksai yra latentiniai kietintojai. Greitam ir ekonomiškam dervos kietinimui temperatūra turi būti pakelta iki 150°C, o tai vėl sąlygoja jau aukščiau aprašytus trūkumus. Tą patį galima pasakyti apie aminofenolinius kompleksus, kurie žinomi iš JAV patento A 3 367 913, kurie sukieta tik pasiekus apie 150°C.

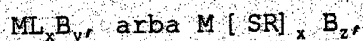
Vienas pagrindinių imidazolų, kaip katalizatorių, trūkumų yra tas, kad jie, tiek tiesiogiai, tiek junginių pavidalu panaudoti, sukelia labai greitą polimero kietėjimo reakciją. Dervos masė dėl to vienu metu yra dviejose būsenose: nesusiūtoje ir visiškai susiūtoje. Tuo pagrįstas epoksidinių dervų naudojimas kaip formuojamos ir sluoksninės medžiagos, pasižyminčios optimaliu gelio susidarymo laiku, kuris kinta priklausomai nuo naudojamo imidazolo darinio; tačiau idėjus katalizatorių, nebegalima įterpti lėto preliminarinio kietėjimo stadijos prieš sukietajant visai masei, ir dėl to nelieta vietos atskirai technologinei stadijai, pavyzdžiui, justavimui, derinant klijuojamas detales.

Šio išradimo tikslu yra epoksidinių junginių polimerizacijos būdas esant Lujiso bazėms, norint gauti ekonomiškai naudingas, ekologiškai švarias ir netoksiškas, pasižyminčias optimaliais gelių susidarymo periodais, epoksidines dervas metalo kompleksų pagrindu.

Šiuo išradimu keliamas tikslas buvo sukurti epoksidinių junginių polimerizacijos būdą, naudojant Lujiso bazes kaip iniciatorių latentiškai inicijuojant polimerizaciją termiškai atskeliant iniciatorių nuo komplekso, esant žemesnei kaip 140°C temperatūrai, pavyzdžiui, esant ne žemesnei temperatūrai kaip 50°C.

Šis tikslas pasiektas taikant epoksidinių junginių polimerizacijos būdą pagal išradimo formulės 1-5 punktus, taikant epoksidinių junginių mišinius, kurie polimerizuojami pagal siūlomą būdą, remiantis 6 ir 7 punktais, taip pat taikant siūlomas priemones pagal 8-12 punktus.

Sutinkamas su išradimu, tikslas pasiektas epoksidinių junginių polimerizacijos būdu taikant reakciją, katalizuojamą Lujiso bazės, būtent: i 100 epoksidinio junginio svorio dalių maišant pridedama 0,01-50, patartina 1-10 svorio dalių metalo kompleksinio junginio, kurio bendra formulė yra tokia:



kurioje

M - metalo jonas iš periodinės elementų sistemos II arba III pagrindinės grupės arba pogrupio,

L - chelatuojantis ligandas, priklausantis dioksimų grupei, alfa- ir beta-oksikarboniliniams junginiams arba nolitizuojamiems 1,3-diketonams,

SR - rūgštinė neorganinės rūgšties liekana,

B - Lujiso bazė,

x - natūrinis skaičius nuo 1 iki 8,

y - natūrinis skaičius nuo 1 iki 5,

5 z - natūrinis skaičius nuo 7 iki 8,

su sąlyga, kad Lujiso bazė nėra polivalentinis fenolio junginys.

10 Siūlomas būdas leidžia naudoti bet koki epoksidinį junginį, turintį ne mažiau kaip dvi epoksidines jungtis.

15 Tinkamesni epoksidiniai junginiai yra glicidilo ir polifenolių eteriai, pavyzdžiui, epoksidinti novolakai arba epichlorhidrino reakcijos su bisfenoliu A arba bisfenoliu B produktai. Tokių epoksidinių dervų epoksidinis ekvivalentas siekia 160-500. Aukščiau nurodytus polifunkcinius epoksidinius junginius (ši

20 sąvoka apima ir epoksidines dervas) galima polimerizuoti atskirai arba sumaišius vieną su kitu, tirpiklis nebūtinas. Šiuos junginius galima naudoti mišiniuose su monoepoksidais, kurie veikia kaip reaktingi tirpikliai.

25 Iš metalų (M) galima naudoti visų metalų jonus, tačiau tinkamesni naudoti yra periodinės sistemos II ir III grupių bei pogrupių elementai.

30 Tinkamesni yra kobalto, nikelio, geležies, cinko ir mangano jonai.

Ligandai (L) - tai chelatuojuojantys ligandai - organiniai junginiai, turintys ne mažiau kaip 2 elektronų donorines atomines grupes. Pavyzdys: dioksimai, alfa-

35 ir beta-oksikarboniliniai junginiai arba enolizuojami 1,3-diketonai.

Tinkamesni chelatuojantys ligandai yra acetilacetonas, benzoilacetonas arba dipivaloilmetanas.

- 5 Rūgštine liekana (SR) gali būti bet kurios neorganinės rūgšties liekana.

- 10 Lujiso baze (B) siūlomuose metalokompleksiniuose junginiuose gali būti naudojamos visos nukleofilinės molekulės arba jonai, turintys laisvą elektronų porą. Galimi tokie pavyzdžiai: piridino arba imidazolo junginiai, eteriai, tarp jų ir cikliniai (tetrahidrofuranas), alkoholiai, ketonai, tioeteriai arba merkaptanai, išskyrus fenolinius junginius.

- 15 Lujiso bazėmis kompleksiniuose junginiuose, kurių formulė yra ML_nB_y , gali būti ir CH-rūgštiniai junginiai, t.y. junginiai, turintys judrų protoną. Tokių CH-rūgščių Lujiso bazių pavyzdžiu gali būti CH-rūgštiniai piridiniai, malono rūgšties dinitrilai arba
20 diesteriai, acetoacto rūgšties esteris, cianacto rūgšties esteris arba nitrometanas.

- 25 Metalų kationai, naudojami metalų kompleksiniuose junginiuose, keičiasi krūviais per ligandus, taip pat per jonines Lujiso bazes. Suprantama, kad tuo atveju, kai komplekso sudėtyje yra Lujiso bazės, skaičius ligandų, turinčių krūvį, sumažėja.

- 30 Kitas būdas gauti siūlomus kompleksus yra sujungti CH-rūgštines Lujiso bazes su metalo chelatu per azoto ir/arba deguonies ir/arba sieros ir/arba fosforo atomus arba per vandenilines jungtis.

- 35 Šie metalų kompleksiniai junginiai gaunami žinomais būdais, reaguojant atitinkamoms metalų druskoms su pageidaujamais ligandais ir Lujiso bazėmis.

Ypač tinkami metalų kompleksiniams junginiams gauti yra tokie metalų kompleksai:

- 5 bis(acetilacetonat)-kobaltas-II-diimidazolas,
- bis(acetilacetonat)-nikelis-II-diimidazolas,
- bis(acetilacetonat)-cinkas-II-diimidazolas,
- bis(acetilacetonat)-manganas-II-diimidazolas,
- bis(acetilacetonat)-geležis-II-diimidazolas,
- 10 bis(acetilacetonat)-kobaltas-II-
- didimetilimidazolas,
- bis(acetilacetonat)-kobaltas-II-dibenzimidazolas,
- bis(acetat)-kobaltas-II-diimidazolas,
- bis(2-etilheksanat)-kobaltas-II-diimidazolas,
- bis(salicilaldehid)-kobaltas-II-diimidazolas.

15

Kompleksus sumaišo su epoksidiniais junginiais esant žemesnei nei inicijavimo temperatūrai, tinkamesnė yra temperatūra nuo kambario temperatūros iki 50°C.

- 20 Tokiu būdu gauti mišiniai nurodytose temperatūros ribose nesukietėja ir juos galima panaudoti kaip formuojamas ar liejamas mases, klijuojančius mišinius arba prepregus.

- 25 Epoksidiniai junginiai kietinami tiekiant energiją; tuo metu temperatūra pakyla virš inicijavimo temperatūros.

Energiją galima tiekti šilumos, šviesos, mikrobangų, įvairaus spinduliavimo, lazerinių spindulių ir

30

kitokiame pavidale.

Siūlomo išradimo pagrindiniai pranašumai yra tokie:

- 35 -užtikrinama galimybė ištirpinti metalo kompleksinį junginį polimerizuojamame epoksidiniame junginyje arba polimerizuojamų epoksidinių junginių mišinyje esant temperatūrai,

kuri yra žemesnė už polimerizacijos inicijavimo temperatūra,

5 -tuo užtikrinamas gaunamos polimerinės masės homogeniškumas,

10 -yra galimybė gauti skaidrias polimerines mases (pavyzdžiui, ligandų naudojant benzoilacetonatą arba dipivaloilmetaną), arba dažytas (naudojant rūgščių anijonus, pavyzdžiui, sulfatus, nitratus, halogenidus, fosfatus ir t.t.),

15 -nebereikia naudoti tirpiklio Lujiso bazių reaktingumui sumažinti,

-nebereikia papildomų operacijų tirpikliui pašalinti,

20 -dėl to nelieta galimybių susidaryti polimere susitraukimo ertmėms, kurios blogina jo savybes,

-dėl to išvengiama padidinto drėgmės sugėrimo,

25 -nelieta toksiško imidazolinių junginių poveikio, kurie šiuo atveju veikia kaip polimerizacijos iniciatoriai,

30 -metalo ir Lujiso bazės junginio skilimo reakcija vykdoma aukštesnėje nei kambario temperatūroje, tinkamesnė yra temperatūra nuo 50 iki 140°C,

35 -atsiranda galimybė saugoti ir formuoti vadinamąsias "vienkomponentines sistemas", į kurių sudėtį įeina monomerai ir metalo kompleksas, neribotą laiką, esant žemesnei nei polimerizacijos inicijavimo temperatūrai bei galimybė sukietinti

šias sistemas tik pasiekus polimerizacijos
inicijavimo temperatūrą.

5 Metalo kompleksus su polimerizuojamais junginiais
galima naudoti su priedais arba be priedų, pavyzdžiui,
kietintojų, tai reiškia, kad polimerinių mišinių sudėti
galima keisti plačiose ribose.

10 Polimerizacijos pradžia, t.y. inicijavimo temperatūrą,
nulemia pasirenkami ligandai, Lujiso bazės ir rūgščių
liekanų jonai. Kompleksų su anijonais reakcija
prasideda esant žemesnėms temperatūroms nei kompleksų
su chelatiniais ligandais. Be to, naudojant pakeistas
15 Lujiso bazes, pavyzdžiui, alkilintus imidazolus,
polimerizacijos inicijavimo temperatūra būna žemesnė,
nei naudojant nepakeistą imidazolą.

20 Tinkamai parenkant kompleksų sudėti iš atitinkamų
ligandų, Lujiso bazių ir metalų galima keisti
polimerizacijos inicijavimo temperatūrą plačiose
ribose.

Netikėta yra tai, kad iniciatoriaus reakcija su
polimerizuojamu junginiu vyksta esant gerokai žemesnei
25 temperatūrai, nei to galima būtų laukti pagal
literatūroje žinomas kompleksų skilimo temperatūras.

Be to, pasirodė, kad polimerizuojant epoksidinius
junginius su siūlomais metalų kompleksais pasiekiami ne
30 vien optimalūs gelio susidarymo laikai, bet pavyksta
taip pat sumažinti vandens ir acetono absorbciją,
lyginant su įprastinių Lujiso bazių (tokių, kaip
imidazolas) panaudojimu.

35 Kiti siūlomo būdo pranašumai yra tokie: polimerizacijos
reakcijai tinkamesnė yra 50-140°C temperatūra,
atsiranda galimybė saugoti ir formuoti vadinamas

- *vienkomponentines sistemas* neribotą laiką esant žemesnei nei polimerizacijos inicijavimo temperatūrai bei galimybė sukietinti šias sistemas tik pasiekus polimerizacijos inicijavimo temperatūrą; nepastebimas
- 5 imidazolo junginiams būdingas toksiškumas, kurie šiuo atveju veikia kaip iniciatoriai.

- Siūlomas sprendimas įgalina gaminti ekonomiškai naudingas, nepavojingas aplinkai ir netoksiškas
- 10 latentines, pasižyminčias optimaliu gelio susidarymo laiku epoksidines dervas metalo kompleksinių junginių pagrindu.

- Šiuose mišiniuose 100 svorio dalių epoksidinio junginio
- 15 tenka 0,01-50 svorio dalių (geriau 1-10 sv. dalių) metalo kompleksinio junginio, kurio bendra formulė:



- 20 kurioje

- M - metalo jonas iš periodinės elementų sistemos II arba III pagrindinės grupės arba pogrupio,
- L - chelatuojantis ligandas priklausantis dioksilų
- 25 grupei, alfa - ir beta-oksikarboniliniams junginiams arba enolizuojamiems 1,3-diketonams,
- SR - rūgštinė neorganinės rūgšties liekana,
- B - Lujiso bazė,
- x - natūrinis skaičius nuo 1 iki 8,
- 30 y - natūrinis skaičius nuo 1 iki 5,
- z - natūrinis skaičius nuo 7 iki 8,

su sąlyga, kad Lujiso bazė nėra polivažentinis fenolinis junginys.

35

Siūlomi mišiniai dėka savo savybių, pridėjus, esant būtinumui, žinomų priedų ir užpildų, gali būti

naudojami klijuojančių ir sandarinančių masių gaminimui. Juos galima naudoti kaip rišančias ir formuojamas mases; pavyzdžiui, stambių formuotų detalių gamybai, kurioms kietėjant neturi atsirasti įtempimų.

5

Nepaisant jonų, esančių metalų kompleksiniuose junginiuose, epoksidinės dervos, polimerizuotos pagal siūlomą būdą, pasižymi puikiomis dielektrinėmis savybėmis. Todėl siūlomus mišinius galima naudoti

10 aukštos kokybės spausdintų plokščių gamyboje ir kaip rišančią medžiagą liejamoms masėms, pavyzdžiui, elektrotechnikoje ir elektronikoje.

15

Be to, juos galima panaudoti labai atsparių rišančių medžiagų gamyboje, kadangi žema polimerizacijos temperatūra užtikrina medžiagų sujungimą be vidinių įtempimų.

Pavyzdžiai

20

Žemiau išradimas iliustruojamas įvairiais pavyzdžiais:

25

Kiekvienu atveju 1 molis epoksidinio junginio esant kambario temperatūrai sumaišomas su 0,05 molio metalo

komplekso.

100 gramų mišinio sunaudojama nustatyti gelio susidarymo laiką (metodika DIN 16945, pastr.6.3, Būdas A).

30

Dalis mišinio nupilama ir polimerizuojami pavyzdžiai, kuriuose nustatoma drėgmės ir acetono absorbcija.

35

Mišinio likutis laikomas kambario temperatūroje. Išlaikius daugiau nei 6 mėnesius, polimerizacijos požymių nepastebėta.

Bandymų rezultatai pateikti lentelėje, kurioje

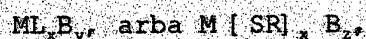
LENTELĒ

Nr.	Epoksijunginys	Metalo kompleksas	Temp. (°C)	Gelio susid. laikas (min) ir būvis	Absorbcija		Tg (°C)
					vanduo %	acetonas %	
1	Bisfenolo-A diglicidilo eteris	Co(benzoilacetonat) 2I ₂	90 100 120	gelis nesusidaro 10 - kietas 8 - kietas	0.5	1.2	
2	N,N,N'-tetra- glicidildiamino- difenilmetanas	Co(benzoilacetonat) 2I ₂	80 100 120	gelis nesusidaro 15 - kietas 4 - kietas	0.2	0.3	
3	Bisfenolo-A diglicidilo eteris	Co(benzoilacetonat) ₂ MI ₂ +0,3 mol diamino- difenilmetano	100 120	3 val. 13 - kietas	0.3	0.35	
4	Bisfenolo-A diglicidilo eteris	I ₂ CoSO ₄	50 60 70	20 11 2	nenatūta		

Nr.	Epoksi junginys	Metalo kompleksas	Temp. (°C)	Gelio susid. laikas (min) ir būvis	Absorb- ija	Tg (°C)
					vanduo % acetonas %	
5	Bisfenolo-A diglicidilo eteris	I ₈ CoCl ₂	70 80 90	45 28 1	namatuota	
6	Bisfenolo-A diglicidilo eteris	Co(acetilacetona) ₂ I ₂	RT 90 100 120	gelis nesušidaro 145 - kietas 10 - kietas 6 - kietas	0.5 1.2	164
7	Bisfenolo-A diglicidilo eteris	Ni(acetilacetona) ₂ I ₂	RT 80 100 120	gelis nesušidaro 165 - kietas 12 - kietas 6 - kietas	0.2 0.3	159
8	Bisfenolo-A diglicidilo eteris	Co(acetat) ₂ I ₂	RT 60 80 90	gelis nesušidaro 90 - kietas 20 - kietas 2 - kietas	0.3 0.35	153

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Epoksijunginių polimerizacijos su metalo kompleksais būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad 100 svorio dalių epoksijunginio tiekiant energiją sumaišo su 0,01-50 svorio dalių metalo kompleksinio junginio, kurio bendra formulė



10

kurioje

15

M - metalo jonas iš periodinės elementų sistemos II arba III pagrindinės grupės arba pogrupio,

L - chelatuojantis ligandas priklausantis dioksimų grupei, alfa- ir beta-oksikarboniliniams junginiams arba enolizuojamiems 1,3-diketonams,

SR - rūgštinė neorganinės rūgšties liekana,

B - Lujiso bazė,

20

x - natūrinis skaičius nuo 1 iki 8,

y - natūrinis skaičius nuo 1 iki 5,

z - natūrinis skaičius nuo 7 iki 8,

25

su sąlyga, kad Lujiso bazė nėra polivalentinis fenolio junginys.

30

2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad naudoja metalokompleksinį junginį, turinti kaip ligandus benzoilacetonatą, acetilacetoną arba dipivaloilmetaną.

35

3. Būdas pagal vieną iš 1-2 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad naudoja metalo kompleksinį junginį, kaip metalo jonus turinti kobalto, nikelio, geležies, cinko arba mangano jonus.

4. Būdas pagal vieną iš 1-3 punktų, b e s i s k i r i a
n t i s tuo, kad naudoja metalo kompleksinį junginį,
kuris kaip Lujiso bazę turi piridiną, imidazolą,
tetrahidrofuraną, alkoholi, ketoną, tioeterį arba
5 merkaptaną.

5. Būdas pagal vieną iš 1-4 punktų, b e s i s k i r i a n-
t i s tuo, kad naudoja metalo kompleksinį junginį,
kuris kaip Lujiso bazę turi CH-rūgštini piridiną,
10 malono rūgšties diesterį arba dinitrilą, acetilacto
rūgšties esterį, cianoacto rūgšties esterį arba
nitrometaną.

6. Epoksijunginių ir Lujiso bazių mišiniai, b e s i s k
15 i r i a n t y s tuo, kad jie turi 100 svorio dalių vieno
arba kelių epoksijunginių ir 0,01-50 svorio dalių
metalų kompleksinio junginio, kurių bendra formulė

20 ML_xB_y , arba $M[SR]_x B_z$,

kurioje

25 M - metalo jonas iš periodinės elementų sistemos
II arba III pagrindinės grupės arba pogrupio,
L - chelatuojantis ligandas, priklausantis
dioksimų grupei, alfa- ir beta-oksikarboniliniams
junginiams arba enolizuojamiems 1,3-diketonams,
SR - rūgštinė neorganinės rūgšties liekana,
B - Lujiso bazė,
30 x - natūrinis skaičius nuo 1 iki 8,
y - natūrinis skaičius nuo 1 iki 5,
z - natūrinis skaičius nuo 7 iki 8,

35 su sąlyga, kad Lujiso bazė nėra polivalentinis fenolio
junginys.

7. Mišiniai pagal 6 punktą, b e s i s k i r i a n t y s tuo, kad 100 svorio dalių epoksidinio junginio tenka 1-10 svorio dalių metalokompleksinio junginio.
- 5 8. Mišinių pagal 6 arba 7 punktą panaudojimas klijuojančių arba sandarinančių masių gamybai.
9. Mišinių pagal 6 arba 7 punktą panaudojimas kaip rišančių medžiagų formuojamose masėse.
- 10 10. Mišinių pagal 6 arba 7 punktą panaudojimas kaip rišančių medžiagų aukštos kokybės liejamoms masėms, kurios naudojamos elektrotechnikoje ir elektronikoje.
- 15 11. Mišinių pagal 6 arba 7 punktą panaudojimas spausdintų plokščių gamybai.
12. Mišinių pagal 6 arba 7 punktą panaudojimas didelio atrsparumo rišančių medžiagų gamybai.