



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

251 735

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 22 08 85
(21) PV 6045-85

(51) Int. Cl.⁴

C 08 L 63/02

(40) Zveřejněno 18 12 86
(45) Vydáno 01 10 88

(75)
Autor vynálezu

BALCAR MIROSLAV ing.CSc., FENCL MILOSLAV ing.,
MATĚJČEK ALOIS ing.CSc., KAŠKA JIŘÍ ing. CSc.,
KLEJCH JIŘÍ, PARDUBICE, KOHOUT JOSEF ing., ÚSTÍ NAD LABEM,
KREJCAR EMIL RNDr., PARDUBICE

(54)

Způsob přípravy epoxidových lisovacích hmot

Lisovací hmoty na bázi nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic, 4,4'-diaminodifenylmethanu jako tvrdidla, práškových plniv, aditiv a případně pigmentů se připravuje reakcí epoxidové pryskyřice dianového typu o molekulové hmotnosti 340 až 700 se 4,4'-diaminodifenylmethanem v poměru 0,22 až 0,27 molu 4,4'-diaminodifenylmethanu na 1 mol epoxidové skupiny při teplotě 25 až 100 °C za vzniku parciálního esteru, který se buď přidává jako kapalina do směsi sypkých složek nebo se prudce ochladí za vzniku pevné hmoty, která se rozemele a pak zhomogenizuje s ostatními sypkými složkami. Připravený premix se dokonale v tavěnině zhomogenizuje při teplotě 30 až 100 °C. Získá se tak kompozice, která se buď ihned ochladí a pak rozemele nebo se nejdříve granuluje a pak ochladí, případně se před mletím nebo po granulaci podrobí temperaci při teplotě 15 až 40 °C po dobu 10 až 100 h.

251 735

Vynález se týká způsobu přípravy epoxidových lisovacích hmot na bázi nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic, 4,4'-diaminodifenylmethanu jako tvrdidla, práškových plniv, aditiv a popřípadě pigmentů.

V současné době je příprava epoxidových lisovacích hmot popsána v řadě publikací (např. Lidařík M. a kol.: Epoxidové pryskyřice, SNTL Praha 1983, dále japonský pat. č. 5 8138 727 a 5 8076 420). Použití aminů k vytvrzování lisovacích hmot je např. uvedeno v autorském osvědčení SSSR č. 304 277 a 374 354. Západoněmecký patent č. 2 230653 chrání složení kompozice pro lisovací hmoty a při jejich formulaci uvádí použití současně dvou aduktů epoxidové pryskyřice a 4,4'-diaminodifenylmethanu s rozdílnou kvalitou. Tyto adukty se používají ve formě pevných látek. Pro přípravu lisovacích hmot se tyto adukty míchají s ostatními aditivy na kulovém mlýnu. První z těchto aduktů má zbytkový obsah epoxidových skupin 56 %, přičemž jsou vysyceny všechny reaktivní vodíky použitého aminu. Druhý adukt pak má zreagovány epoxyskupiny na 100 % a má zbytkové reaktivní vodíky v $-NH_2$ skupinách použitého aminu.

Tento způsob přípravy má nevýhodu v nedokonalé homogenitě produktu zapříčiněné homogenizací jednotlivých složek pouze v pevné fázi.

Výše uvedenou nevýhodu odstraňuje předložený vynález, jehož předmětem je způsob přípravy epoxidových lisovacích hmot na bázi nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic, 4,4'-diaminodifenylmethanu jako tvrdidla, práškových plniv, aditiv a popřípadě pigmentů. Podstata tohoto vynálezu spočívá v tom, že se nejprve připraví reakcí epoxidové pryskyřice dianového typu s mol. hmotností 340 až 700 se 4,4'-diaminodifenylmethanem v poměru 0,22 až 0,27 molu 4,4'-diaminodifenylmethanu na 1 mol epoxidové skupiny pryskyřice při teplotě 25 až 100 °C do konverze epoxidových skupin 20 až 44 % parciální adukt. Ten se pak buď přidává jako kapalina při teplotě 30 až 80 °C do směsi sypkých složek, udržované ve vířivém pohybu, rychlostí 0,01 až 1,0 hmot. díl aduktu na 1 hmot. díl sypkých složek za 1 minutu, nebo se prudce ochladí na teplotu 15 až 25 °C za vzniku pevné hmoty, která se rozele na velikost částic do 5 mm a pak zhomogenizuje s ostatními sypkými složkami, přičemž konečný hmot. poměr aduktu a směsi sypkých složek musí být v rozmezí 0,2 : 1 až 1 : 1. Vzniklý premix se dokonale v tavenině zhomogenizuje při teplotě 30 až 100 °C, čímž se získá kompozice, která se buď ihned ochladí na teplotu 15 až 20 °C a pak rozele na velikost částic do 5 mm, nebo se nejdříve granulje na velikost částic do 10 mm a pak ochladí na teplotu 15 až 20 °C, případně se před mletím nebo po granulaci podrobí temperaci při teplotě 15 až 40 °C po dobu 10 až 100 h.

Předložený vynález má řadu výhod. Především použití tohoto aduktu pro přípravu lisovacích hmot je výhodné z toho důvodu, že v této jediné složce jsou konvertovány epoxidové skupiny už do té míry, že při běžném skladování lisovací hmoty do 25 °C se průběh další reakce epoxidových skupiny zpomalí a nedochází k lokálnímu ohřátí reakčním teplem v kompozici a tedy i prudkému zvýšení konverze epoxidových skupin až k úplnému zesítnění kompozice ještě před vlastním lisováním. Další výhodou uvedeného způsobu přípravy lisovacích hmot je to, že parciální adukt je možno použít jednak ve formě kapalné

a jednak ve formě pevné a dále že dochází k homogenizaci a další reakci v kontinuálním hnětiči, takže vystupující kompozice a tedy i lisovací hmota je jednotnější ve svých finálních vlastnostech než ta, která je připravena např. podle citovaného západoněmeckého patentu. Předností přípravy parciálního aduktu je zároveň i to, že ve formě pevné látky je ho možno připravit do zásoby a při teplotě do 20 °C ho uchovávat po dobu max. šesti měsíců.

Obecný postup přípravy spočívá v tom, že se připraví pouze jeden typ parciálního aduktu nízkomolekulární epoxidové pryskyřice vzniklé kondenzací dianu a epichlorhydrinu o střední molekulové hmotnosti do 400, obsahu epoxyskupin 0,45 až 0,53 ekv/100 g a 4,4'-diaminodifenylmethanu reakcí při 25 až 100 °C v poměru 0,22 až 0,27 molu ppužitého aminu na 1 mol epoxidové skupiny a do konverze epoxidových skupin aduktu 20 až 44 %. Konverze epoxidových skupin je závislá na reakční teplotě a reakční době, která je v rozmezí 10 minut až 24 hodin. Tato závislost je znázorněna grafem na obr. 1, kde křivka č. 1 vyjadřuje závislost konverze na reakční době měřené při teplotě 100 °C, další křivky č. 2 při teplotě 80 °C, křivka č. 3 při teplotě 60 °C, křivka č. 4 při teplotě 40 °C a křivka č. 5 při teplotě 25 °C. V závislosti na konverzi epoxidových skupin má parciální adukt různou teplotu skelného přechodu, jak je zřejmé z obr. č. 2.

Použití výše uvedeného parciálního aduktu pro přípravu lisovacích hmot spočívá ve dvojím způsobu. Jednak je to použítí ve formě kapalné, jednak ve formě pevné hmoty. Ve formě kapalné, tj. ve formě taveniny, se tento parciální adukt dávákuje rychlostí 0,01 až 1 hmot. díl parciálního aduktu na 1 hmot. díl sypkých složek do směsi sypkých složek při teplotě 30 až 80 °C. Směs sypkých složek je udržována po dobu dávkování ve vířivém pohybu (konečný hmotový poměr aduktu a směsi sypkých složek je v rozmezí 0,2 : 1 až 1 : 1). Jako sypká aditiva se používají např. mletý vápenec, mletá břidlice, mletý živec, mletý křemen, kaolinit, kysličníky železa,

chromu, hliníku, titanu, antimonu, mleté sklo, skleněná vlákna, parafin, kyselina stearová, stearáty a oktoáty vápenaté, hlinité, zinečnaté a cínaté, saze, organické pigmenty. Tak vznikne z parciálního aduktu a těchto sypkých aditiv premix, tj. systém kulových nebo nepravidelných částic o velikosti do 10 mm. Tento premix se dávkuje rychlostí 0,05 až 1,0 kg premixu za minutu, vztaženo na pracovní objem hnětiče, do kontinuálního hnětiče, kde při teplotě 30 až 100 °C probíhá homogenizace a další konverze epoxidových skupin až do hodnoty 50 až 60 %. Z hnětiče vychází kompozice lisovací hmoty, která se buď ochladí na teplotu 15 až 20 °C a pak mele na velikost částic max. 5 mm, nebo se granulují a pak chladí na teplotu 15 až 20 °C. Při teplotě do 20 °C je kompozice stálá v obsahu epoxidových skupin během šesti měsíců.

Při použití parciálního aduktu v pevném stavu se tento po dosažení konverze epoxidových skupin 40 až 44 % prudce ochladí na vodou chlazených tácech nebo na vodou chlazeném ocelovém pásu na teplotu 15 až 25 °C. Potom se drtí a mele na velikost částic max. 5 mm. Takto rozemletý parciální adukt se v míchacích zařízeních pro sypké hmoty míchá se sypkými aditivy, a to ve hmotovém poměru 0,2 : 1 až 1 : 1. Tato směs se pak dávkuje rychlostí 0,05 až 1,0 kg za minutu, vztaženo na pracovní objem hnětiče, do kontinuálního hnětiče, kde při teplotě 30 až 100 °C probíhá homogenizace a další konverze epoxidových skupin až do hodnoty 50 až 60 %. Další zpracování kompozice je shodné s výše uvedeným zpracováním premixu.

Dále je předmět vynálezu doložen příklady provedení.

Kompozice připravené uvedenými postupy jsou zpracovatelné přetlačováním do hodnot viskozity při 120 °C cca 0,1 až 0,2 MPa.s. Doba skladování odpovídající dosažení této viskozity je při teplotách okolo 5 °C, 80 až 120 dní. Vlastní lisování se provádí při teplotě 135 až 170 °C a tlaku 5 až 30 MPa, lisovací doba činí 80 až 120 s + 20 s

na každý mm tloušťky výlisku.

251 735

Příklad 1

Do reaktoru se naváží 18 hmot. dílů epoxidové pryskyřice dianového typu o střední molekulové hmotnosti 350 a obsah epoxidových skupin 0,53 ekv/100 g a vyhřeje se na 30 °C. Do reaktoru se pak naváží 4,7 hmot. dílů roztaveného 4,4'-diaminodifenylmethanu v poměru gramekvivalentů diaminu a gramekvivalentů epoxidových skupin 0,25 : 1, čímž teplota v reaktoru stoupne na 45 °C a na této teplotě se za míchání udržuje po dobu 3 h, přičemž konverze epoxidových skupin dosáhne 35 %. Při této hodnotě se počne parciální adukt dávkovat rychlostí 0,2 hmot. dílů na 1 hmot. díl do systému sypkých aditiv. Tato se po dobu dávkování parciálního aduktu udržuje ve vířivém pohybu v rychlomíchacím zařízení pro sypké hmoty. Celkové množství těchto aditiv je 77,3 hmot. dílů (55 hmot. dílů mletého vápence, 20 hmot. dílů mletého křemene, 1,5 hmot. dílů versalové modři, 0,8 hmot. dílů stearanu vápenatého). Po skončeném dávkování parciálního aduktu vzniklý premix ve formě systému kulových i nepravidelných částic o velikosti do 10 mm se počne dávkovat do kontinuálního hnětiče rychlostí 0,5 kg premixu za minutu, vztaženo na litr pracovního objemu. Hnětič pracuje při teplotě 65 až 70 °C. Vycházející kompozice se granuluje a chladí na teplotu 20 °C.

Příklad 2

Do reaktoru se naváží 80,8 hmot. dílů epoxidové pryskyřice dianového typu o střední molekulové hmotnosti 700 a obsahu epoxidových skupin 0,50/100 g, vyhřeje se na 70 °C a potom se do reaktoru naváží 19,2 hmot. dílů taveniny 4,4'-diaminodifenylmethanu. (Poměr gramekvivalentů aminu a epoxidových skupin je 0,24 : 1). Reakční směs se udržuje za míchání na 70 °C. Po 30 minutách se dosáhne konverze epoxidových skupin 40 % a reakční směs se vypustí na vodu

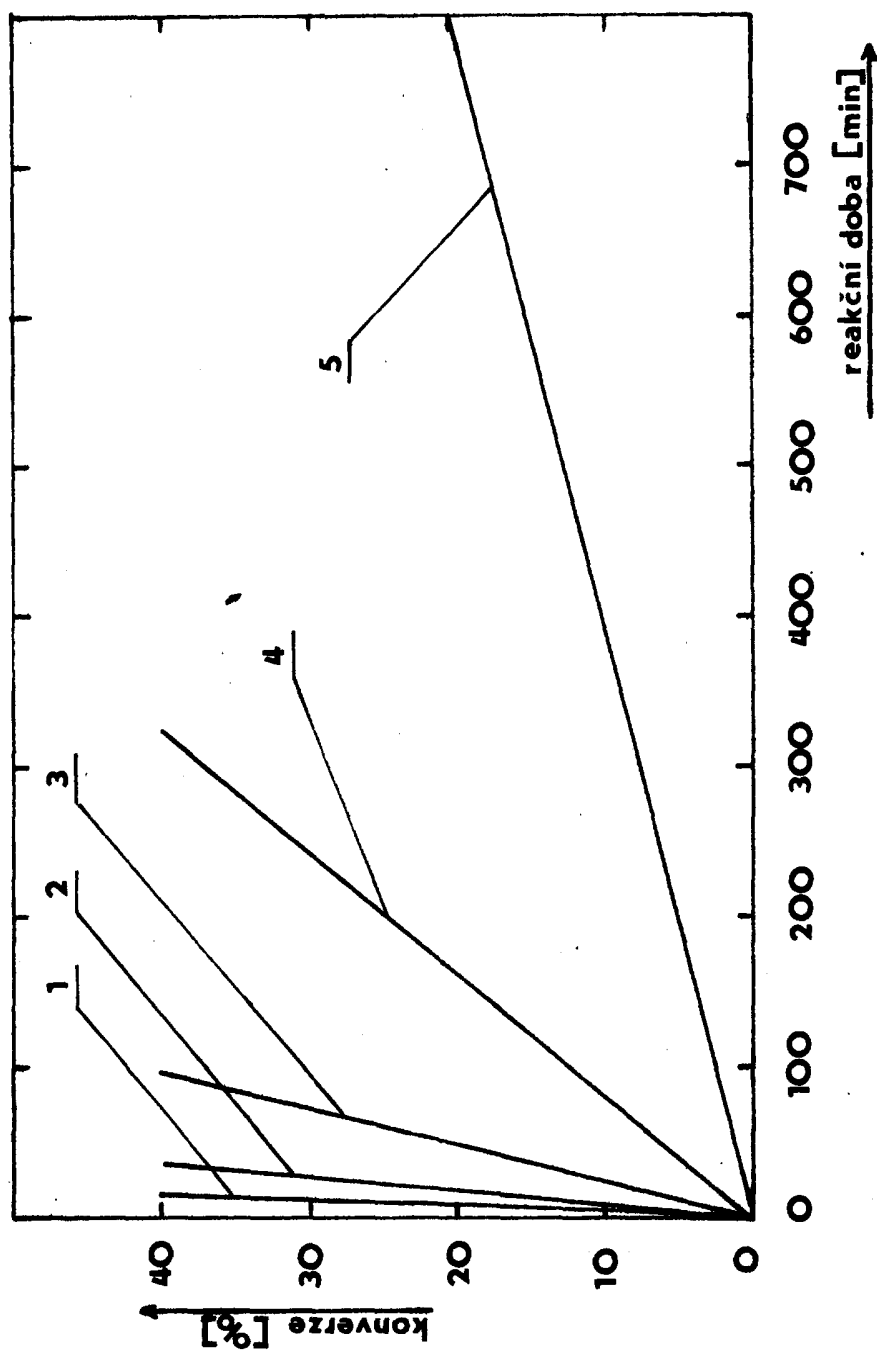
chlazený táč, kde během dalších 5 minut dosáhne teploty 25 °C. Konverze během této operace stoupne o další 4 %. Takto získaný parciální adukt je pevná hmota o teplotě skelného přechodu 41 °C. Po jejím rozdrčení na velikost částic do 5 mm se naváží 35 hmot. dílů tohoto parciálního aduktu a přidá se k 65 hmot. dílům sypkých aditiv (poměr 0,538 : 1) a směs se míchá v konusové míchačce sypkých hmot. Složení sypkých aditiv je následující: 45 hmot. dílů skleněných vláken, 15 hmot. dílů kaolinitu, 4,5 hmot. dílů kysličníku titaničitého a 0,5 hmot. dílů kyseliny stearové). Po homogenizaci se tato směs sypkých látek dávkuje do kontinuálního hnětiče rychlostí 0,1 kg směsi za minutu, vztaženo na 1 litr pracovního objemu hnětiče. Hnětič pracuje při teplotě 50 °C. Vycházející kompozice se chladí na ocelovém vodou chlazeném pásu na teplotu 20 °C a pak mele na velikost částic do 5 mm.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

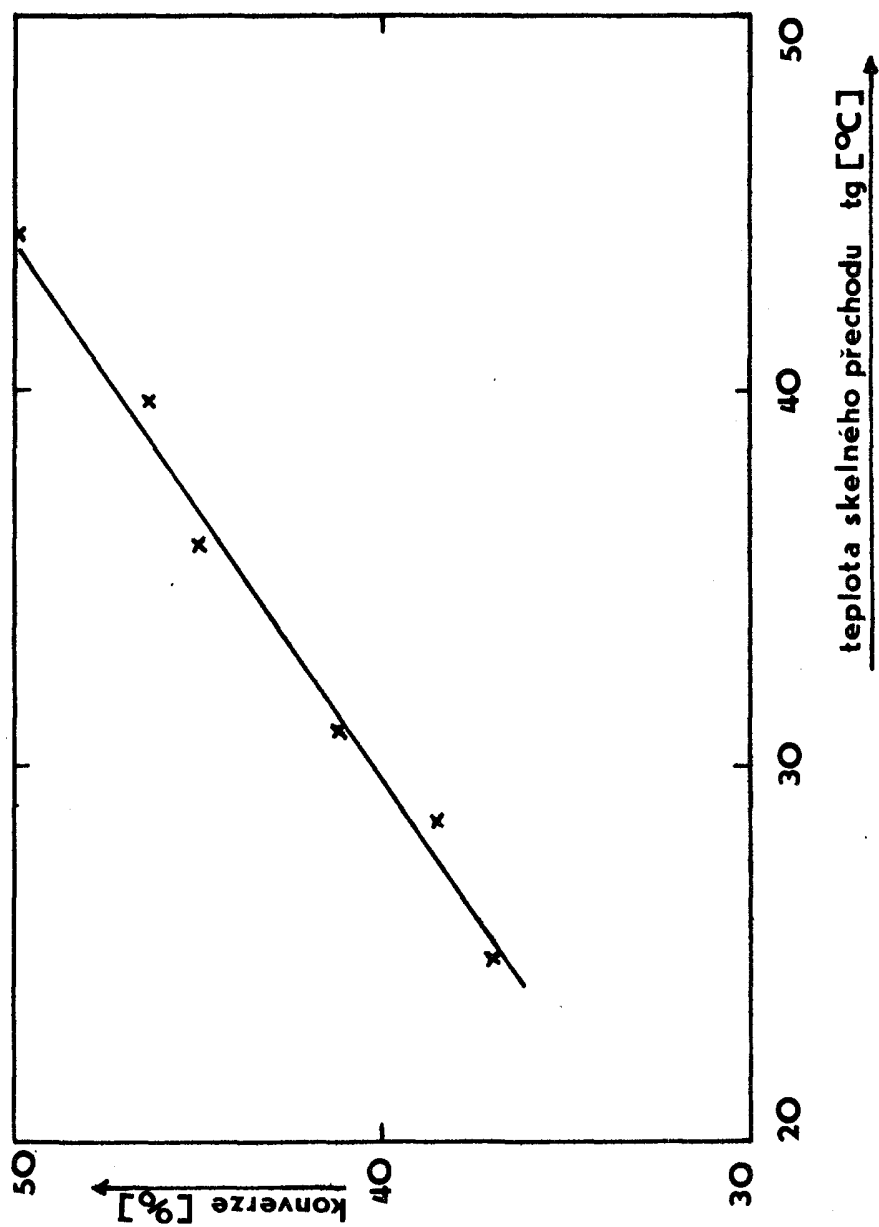
251 735

Způsob přípravy epoxidových lisovacích hmot na bázi nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic, 4,4'-diaminodifenylmethanu jako tvrdidla, práškových plniv, aditiv a případě pigmentů, vyznačující se tím, že se nejprve připraví reakcí epoxidové pryskyřice dianového typu s molekulovou hmotností 340 až 700 se 4,4'-diaminodifenylmethanem v poměru 0,22 až 0,27 molu 4,4'-diaminodifenylmethanu na 1 mol epoxidové skupiny pryskyřice při teplotě 25 až 100 °C do konverze epoxidových skupin 20 až 44 % parciální adukt, který se pak buď přidává jako kapalina při teplotě 30 až 80 °C do směsi sypkých složek, udržované ve vířivém pohybu, rychlostí 0,01 až 1,0 hmot. díl aduktu na 1 hmot. díl sypkých složek za 1 minutu, nebo se prudce ochladí na teplotu 15 až 25 °C za vzniku pevné hmoty, která se rozemele na velikost částic do 5 mm a pak zhomogenizuje s ostatními sypkými složkami, přičemž konečný hmot. poměr aduktu a směsi sypkých složek musí být v rozmezí 0,2 : 1 až 1 : 1, a takto vzniklý premix se dokonale v tavenině zhomogenizuje při teplotě 30 až 100 °C, čímž se získá kompozice, která se buď ihned ochladí na teplotu 15 až 20 °C a pak rozemele na velikost částic do 5 mm, nebo se nejdříve granuluje na velikost částic do 10 mm a pak ochladí na teplotu 15 až 20 °C, případně se před mletím nebo po granulaci podrobí temperaci při teplotě 15 až 40 °C po dobu 10 až 100 h.

2 výkresy



Obr. 1



Obr. 2