



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

212437

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 03 02 78
(21) (PV 737-78)

(32) (31)(33) Právo přednosti od 03 02 77
(MU-578) Maďarská lidová republika

(40) Zveřejněno 31 08 81

(45) Vydáno 15 07 84

(51) Int. Cl.³
C 08 G 59/58
C 08 L 63/02

(75) PAPP KÁROLY, CSILLAG LÁSZLÓ dr., BUDAPEŠŤ, DOKTOR KÁROLY, LENINVÁROS,
Autor vynálezu KELEMEN FRANCESKA KATALIN, BUDAPEŠŤ (MLR)

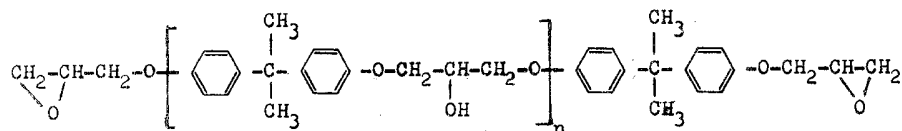
(54) Způsob výroby rychle tvrditelné epoxidové komposice pro vstřikové lití

Účelem vynálezu je rychlejší vytvrzování epoxidových pryskyřic.

Uvedeného účelu se dosáhne tím, že k nemodifikované, kapalné epoxidové pryskyřici se jako síťovadlo typu anhydridu kyseliny ftalové přidá anhydrid kyseliny methylhexahydroftalové a jako urychlovač typu terciárních aminů se přidá 2,4,6-tri-(dimethylaminomethyl)fenol. Síťovadla se použije v množství 70 až 80 dílů hmotnostních, urychlovače se použijí 0,3 až 3 díly hmotnostní, vztaženo na 100 dílů hmotnostních epoxidové pryskyřice.

Vynález se týká způsobu výroby rychle tvrditelné epoxidové komposice pro vstřikové lití. U způsobu podle vynálezu se k nemodifikované, kapalně epoxidové pryskyřici dávají jako síťovadlo derivát anhydridu kyseliny ftalové, jako urychlovač terciární amin, dále anorganická plnidla a popřípadě pigmenty.

Je známo, že při výrobě epoxidových pryskyřic na bázi dianu a epichlorhydrinu teoreticky reaguje 1 mol difenylpropanu v přítomnosti alkálií se 2 moly epichlorhydrinu, přičemž vzniká chlorid sodný a voda. Pryskyřice je diepoxidem, který jako koncové skupiny na konci molekulového řetězce obsahuje vysokereaktivní epoxidové skupiny. Řetězec má strukturu polyetheru, který po stranách řetězce nese alkoholické hydroxylové skupiny. Strukturu těchto pryskyřic je možno znázornit následujícím vzorcem:



Délka části nacházející se v závorkách odpovídá polymeračnímu stupni n a závisí na molovém poměru výchozích složek jakož i na parametrech reakce. Část mimo závorek je diandiglycidylether, který je možno považovat za "monomer" pryskyřice.

Velký počet různých, v praxi používaných epoxidových pryskyřic - jak kapalných, tak i pevných - jsou polymery diandiglycidyletheru o různém stupni polymerace.

Procesy probíhající při zpracovávání epoxidových pryskyřic jsou v první řadě chemické, poněvadž konečné tvarování je spojeno s procesem zesíťení, kterým se pryskyřice mění v nerozpustný a netavitelný produkt. Zesíťovací proces probíhá účinkem prostorových síťovadel. To jsou látky, které jsou schopné reagovat s reaktivními epoxidovými skupinami pryskyřice. Zesíťovací prostředky používané v praxi je možno dělit v následné skupiny:

1. anhydridy polykarboxylových kyselin,
2. sloučeniny obsahující aktivní vodík, nejčastěji polyaminy (ale i polyalkoholy, polykarboxylové kyseliny a polythioly),
3. katalyzátory (Lewisovy kyseliny a báze).

Tyto tři skupiny sloučenin tvoří prostorovou síť, přirozeně různého typu vazby a to ovlivňuje vlastnosti vytvrzené pryskyřice.

Na styčných bodech prostorové sítě se vytváří následující typy vazeb:



Z anhydridů polykarboxylových kyselin se nejčastěji používají anhydrid kyseliny ftalové, anhydrid kyseliny maleinové, anhydrid kyseliny tetrahydroftalové a anhydrid kyseliny hexahydroftalové, méně se používají anhydrid kyseliny hexachlorendomethylen-tetrahydroftalové (krátce označený HET-anhydrid), adukt kyseliny methylcyklopentadienmaleinové (krátce označený methylnadikyanhydrid), anhydrid kyseliny methyltetrahydroftalové atd.

Síťovadla polyaminového typu se mohou rozdělit ve dvě velké skupiny: v alifatické a aromatické aminy.

Z alifatických aminů se nejvíce používají diethylentriamin, triethylentetramin, tetraethylenpentamin, hexamethylendiamin a dikyandiamid, z aromatických aminů metafenylendiamin, diaminodifenylmethan a diaminodifenylsulfon.

Katalyzátory se nyní používají jako samostatná síťovadla jen ve výjimečných případech (například bortrifluorid a jeho komplexy), používají se však spíše jako urychlovače v zesíťovacích kompozicích (například terciární aminy).

Srovnají-li se navzájem obě skupiny síťovadel - anhydridy a aminy -, je možno konstatovat:

1. Produkty získané zesíťováním anhydridy vykazují lepší termomechanické vlastnosti než produkty zesíťované aminy, avšak okolnost, že reakce anhydridů probíhají při 150 až 200 °C, omezuje rozsah jejich použití. Jsou sice anhydridová eutektika, která působí zesíťování již při teplotě místnosti, ale tyto reakce probíhají pomalu, což znamená v praxi nevýhodu, od které se v některých případech odpomáhá přidávkou urychlovacích katalyzátorů.

2. Alifatické aminy se vyznačují reaktivností. Z tohoto důvodu jsou reagensy používanými všeobecně k vytvrzování při normální teplotě. Tato mimořádně velká technická výhoda má však naproti tomu nevýhodu, která spočívá v tom, že produkty získané zesíťováním aminy vykazují poměrně malou tvarovou stálost za tepla podle Martense.

3. Zesíťování aromatickými aminy se provádí při 150 až 200 °C. Získané produkty mají velmi dobrou tepelnou stálost a odolnost proti korozi.

Při zesíťování aminy se tvoří nové sekundární alkoholické OH-skupiny, které v důsledku své polarizity zvyšují adhesivní vlastnosti.

Z mnoha oblastí používání produktů epoxidových pryskyřic je jednou z nejdůležitějších elektroprůmysl, kde se epoxidové pryskyřice zvláště osvědčily kvůli své výborné elektrické izolační schopnosti, individuálně přizpůsobitelné zpracovatelnosti, malé smrštitelnosti a dobrým mechanickým vlastnostem. Různé epoxidové kompozice jsou známy a chráněny jako izolační a odlévací materiál pro vinutí a kabelové koncovky, jako konstrukční materiál pro rozdělovače, transformátory, pro měniče proudu a napětí, zhasací komory, podpěrné izolátory.

V posledních letech byl pro výrobu odlitků z epoxidových pryskyřic poznán nový způsob, při kterém kompozice vlitá do formy gelovává a zesíťuje za tlaku. Dalším racionální vývojem této metody je způsob, při kterém se tvarování provádí pomocí upraveného stroje pro vstříkové lití ve velmi krátkých časových cyklech. Tento způsob se označuje jako automatický způsob gelovávání za tlaku (ADG). Tento způsob umožňuje sériovou výrobu tvarových těles, poněvadž časový cyklus je řádově v minutách a výrobní náklady jsou podstatně nižší. Tyto způsoby byly vyvinuty například podniky CIBAGEIGY a BAYER A. G.

Podstatný rozdíl mezi způsobem gelovávání za tlaku a dříve používaným odléváním při tlaku atmosférickém spočívá v tom, že při prvním je teplota formy vyšší než teplota, která vzniká reakčním teplem exotermní zesíťovací reakce; v důsledku toho postupuje zesíťovací proces zvenku dovnitř, od pláště formy ke středu odlitku. Tato okolnost spolu s tlakem

umožňují dodávat další materiál, čímž se objemová kontrakce způsobená smršťováním vyrovnává a mohou se vyrábět rozměrově přesné odlitky. Mimo to tlak při zesíťování zabráňuje vzniku bublin.

S příchodem automatického gelovatění za tlaku pomocí strojů pro vstřikové lití byly poznány komposice epoxidových pryskyřic, které jsou vhodné k provádění jmenovaného způsobu. Epoxidové komposice vyvinuté dosud k tomuto účelu znamenají technický pokrok, poněvadž umožňují krátké časové cykly potřebné pro sériovou výrobu. U tvarového tělesa těžké 5 až 10 kg činí například při 180 °C a tlaku 0,3 až 0,5 MPa časový cyklus 12 až 14 minut. U těchto komposic však je nevýhodné, že jimi není možno izolovat vinutí, jejichž izolace se v tomto rozsahu teplot již porušuje. Tato vinutí náležejí obyčejně do tepelné třídy F, tj. jejich odolnost vůči teplu je maximálně do 155 °C. Při vytvrzování při nižší teplotě je však časový cyklus podstatně delší.

Cílem vynálezu je vypracování způsobu výroby epoxidových komposic, které se vytvrzují značně rychleji než komposice známé.

Vynález spočívá na poznatku, že se stanoveného cíle dosáhne, když se k nemodifikované, kapalně epoxidové pryskyřici přidá speciální síťovadlo typu anhydridu kyseliny ftalové a speciální urychlovač typu terciárních aminů.

Předmětem vynálezu je tedy způsob výroby rychle tvrditelné epoxidové komposice pro vstřikové lití, při kterém se k nemodifikované kapalně epoxidové pryskyřici přidávají síťovadlo typu anhydridu kyseliny ftalové a urychlovač typu terciárních aminů, jakož i anorganická plnidla a popřípadě pigmenty. Podle vynálezu se jako síťovadlo typu anhydridu kyseliny ftalové použije 70 až 80 dílů hmotnostních anhydridu kyseliny methylhexahydroftalové a jako urychlovače typu terciárních aminů se použijí 0,3 až 3 díly hmotnostní 2,4,6-tri-(dimethylaminomethyl)fenolu, vztaženo na 100 dílů hmotnostních epoxidové pryskyřice.

Pryskyřičná komposice vyrobená způsobem podle vynálezu má všechny výhody již známých a pro daný účel používaných komposic: skladovatelnost, dobu zpracovatelnosti 8 hodin, plnitelnost plnidly (100 až 400 %), po úplném vytvrzení výborné elektrické a chemické vlastnosti.

Mimo tyto vlastnosti má epoxidová komposice vyrobená podle vynálezu výhodu v tom, že se 4- až 5krát rychleji vytvrzuje než komposice dosud známé. Tvarové těleso těžké 5 až 10 kg například tuhne při 165 °C a 0,3 až 0,5 MPa tlaku během 2 až 3 minut. Použitá pryskyřice je čistá dianepichlorhydrinová pryskyřice, komposice proto neobsahuje žádné složky, které by snižovaly mechanické a elektrické vlastnosti, jakož i chemickou stálost epoxidové pryskyřice.

Způsob podle vynálezu se blíže vysvětluje uvedenými příklady.

P ř í k l a d 1

Výroba podpěrných izolátorů pro 10 kV.

350 hmot. dílů křemenné moučky (0000) se v sušárně při 160 °C suší 12 hodin. Polovina křemenné moučky a 100 hmot. dílů kapalně epoxidové pryskyřice (epoxidové číslo 180 až 190, viskozita 0,12 až 0,2 Pa.s./25 °C) a 1 hmot. díl kysličníku železa se dá do mísiče předehřátého na 70 °C. Druhá polovina křemenné moučky se smíchá se 70 hmot. díly anhydridu kyseliny methylhexahydroftalové a dá se rovněž do mísiče. Míchání se provádí ve vakuu a trvá 1,5 až 2 hodiny. Při míchání pryskyřice s křemennou moučkou se vakuum upraví na 1 330⁻¹ Pa, zatím co míchání síťovadla s křemennou moučkou se provádí při 133 až 266 Pa.

Homogenní směs se převede do druhého mísiče rovněž zahřátého na 70 °C, kde se ke směsi přidají 3 hmot. díly 2,4,6-tri-(dimethylaminomethyl)fenolu. Směs se míchá 10 minut při 665 Pa a potom se plní do tlakové nádrže, kde je teplota místnosti.

Podpěrné izolátory se po tlakové způsobu gelovatění (ADG) vyrábějí ve stroji pro vstřikové lití upraveném pro tyto účely. Obě poloviny formy se upevní na pneumaticky pracující pohyblivé desky stroje. Desky a forma mají teplotu 170 až 180 °C. Hotové vložky se vloží do formy a pohyblivé desky, popřípadě poloviny formy se pohybují pomocí pneumatického pístu. Odlévací hlava, která je s tlakovou nádrží spojena ohebnou hadicí, se pomocí pneumatického pístu přitlačí k licímu otvoru formy. Druhým pneumatickým pístem se vstupní otvor materiálu licí hlavy otevře a tlakem 0,3 až 0,5 MPa vyvíjeným na materiál v tlakové nádrží se do formy natlačí asi 10 kg směsi. První vytvrzování trvá 2 až 3 minuty. Během této doby se udržuje tlak v tlakové nádrží. Po uplynutí doby prvního vytvrzování se uzavře vstupní otvor materiálu, licí hlava se odpojí od formy, forma se otevře a podpěrný izolátor se vyjme. Podpěrný izolátor se zbaví otřepu a při 110 °C se dále vytvrzuje 10 až 12 hodin. Potom se výrobek ochladí.

Použije-li se za stejných technologických podmínek směs dosud obvyklá pro tento účel, trvá první vytvrzování 8 až 10 minut.

P ř í k l a d 2

Výroba měniče proudu pro 24 kV.

Pracuje se způsobem popsaným v příkladu 1, ve formě napojené na speciální stroj je však uloženo vinutí předehřáté na 130 °C. Forma má teplotu 140 °C, první vytvrzovací doba je 15 až 20 minut. Pracovní úkony jsou jako v příkladu 1, lisuje se však 18 kg materiálu.

Při výrobě stejného výrobku ze známých směsí by první vytvrzování trvalo 40 až 45 minut.

V příkladě 3 jsou uvedeny výsledky srovnávacích pokusů, v nichž byla použita kompozice podle vynálezu a jako srovnávací materiál systém Araldit-pryskyřice pro vstřikové lití o označení "CY 225/HY 225". "Araldit CY 225" je epoxidová pryskyřice na bázi bisfenolu A, "tvrdidlo HY 225" je kapalně anhydridové tvrdidlo, které rovněž obsahuje urychlovač. "CY 225/HY 225" je výrobek firmy CIBA-GEIGY (Švýcarsko) a je nejlepší ze známých epoxidových pryskyřic pro vstřikové lití. Při pokusech byla sledována doba gelovatění, tvarová stálost za tepla, pevnost v tlaku a v ohybu. Výsledky jsou uvedeny níže

P ř í k l a d 3

1a. Doba gelovatění (zjišťováno ve zkumavce metodou "táhnutí na vlákno" při 80 °C).

kompozice podle vynálezu	22 min
CY 225/HY 225	3 h 50 min

1b. Doba gelovatění metodou podle Smith-Gogh při 152 °C.

kompozice podle vynálezu	1 min 8 s
CY 225/HY 225	4 min 30 s

Na přiloženém obrázku je znázorněna změna gelovatění obou látek při 80 °C. Měření bylo uskutečněno pomocí Hopplerova-reoviskoizometru. Na ose x je čas v min a na ose y je

viskozita v Pa.s. Křivka 1 se vztahuje na viskozitu při gelovatění komposice CY 225 a křivka 2 patří komposici podle vynálezu. Z průběhu obou křivek je vidět, že u komposice podle vynálezu stoupá viskozita mnohem rychleji než u druhé komposice, z čehož lze usuzovat na větší rychlost zesíťování u komposice podle vynálezu.

2. Tvarová stálost za tepla podle Martense

komposice podle vynálezu	115 °C
CY 225/HY 225	90 °C

3. Pevnost v tlaku (podle MSZ 7453)

komposice podle vynálezu	1 721,8 MPa
CY 225/HY 225	1 415,2 MPa

4. Pevnost v ohybu (podle MSZ 1422), MPa

	25 °C	60 °C	90 °C	120 °C
komposice podle vynálezu	129,9	120,0	87,7	64,0
CY 225/HY 225	121,0	107,0	68,4	16,9

Výše uvedené hodnoty prokazují vyšší účinek způsobu podle vynálezu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby rychle tvrditelné epoxidové komposice pro vstřikové lití, při kterém se k nemodifikované kapalně epoxidové pryskyřici přidávají síťovadlo typu anhydridu kyseliny ftalové a urychlovač typu terciárních aminů, jakož i anorganická plnidla a popřípadě pigmenty, vyznačující se tím, že se jako síťovadlo typu anhydridu kyseliny ftalové použije 70 až 80 dílů hmotnostních anhydridu kyseliny methylhexahydroftalové a jako urychlovače typu terciárních aminů 0,3 až 3 díly hmotnostní 2,4,6-tri-(dimethylaminomethyl)fenolu, vztaženo na 100 dílů hmotnostních epoxidové pryskyřice.

1 list výkresů

212437

