



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

251 736

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 22 08 85
(21) PV 6046-85

(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., SEZEMICE, FENCIL MILOSLAV ing.,
LOHR JIŘÍ ing., MATĚJČEK ALOIS ing. CSc.,
MRÁZEK JAROSLAV ing., KAŠKA JIŘÍ ing. CSc., PARDUBICE,
KOHOUT JOSEF ing., ÚSTÍ NAD LABEM, ZÁHOROVSKE SVATOSLAV ing., PARDUBICE

(54)

Způsob přípravy epoxidových lisovacích hmot

Způsob přípravy epoxidových lisovacích hmot na bázi epoxidových pryskyřic, tvrdidel typu aromatických diaminů, práškových plniv, aditiv a popřípadě pigmentů, spočívající v tom, že se nejprve do předem zhomogenizované směsi sypkých složek dává při teplotě 30 až 100 °C kapalná směs epoxidové pryskyřice dianového typu o molekulové hmotnosti 340 až 450 a tvrdidla v poměru 0,225 až 0,325 molu tvrdidla na 1 mol epoxidové skupiny pryskyřice rychlostí 0,01 až 1,0 hmot. díl kapalné směsi na 1 hmot. díl sypkých složek za 1 minutu, a to tak, aby konečný poměr směsi pryskyřice s tvrdidlem a sypkých složek byl v rozmezí 0,2 : 1 až 1 : 1. Takto vzniklý premix po případné teplotě se zhomogenizuje v tavenině při teplotě 20 až 100 °C. Získaná kompozice se buď ochladí a pak mele, nebo se granuluje a pak se ochladí, přičemž se před mletím nebo granulací případně podrobí další teplotě. Rovněž se může ze zhomogenizované směsi práškových složek před započítáním dávkování kapalně směsi epoxidové pryskyřice a tvrdidla oddělit podíl představující 5 až 25 % hmot. celkového množství práškových složek a tento podíl se přidá k homogenizovanému premixu po ukončeném dávkování uvedené kapalné směsi.

Vynález se týká způsobu přípravy lisovacích hmot na bázi nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic, tvrdidel typu aromatických diaminů, dále pak práškových plniv, aditiv a popřípadě pigmentů. Uvedený způsob se týká kontinuálního zpracování směsi na výslednou lisovací hmotu.

Lisovací hmoty se připravují různým způsobem. Při suchém způsobu se míchají všechny komponenty lisovací hmoty nejdříve v suchém stavu, přičemž se vychází z pevných vysokomolekulárních epoxidových pryskyřic, které se před homogenizací všech komponent melou. Tato směs suchých komponent se pak homogenizuje při zvýšené teplotě buď diskontinuálně, nebo kontinuálně na válcových strojích (tzv. Raschigův postup), nebo na šnekových vytlačovacích strojích (tzv. Brennerův postup). V případě, kdy se používá kapalných pryskyřic nebo kapalných tvrdidel a tyto se dávkují do vytlačovacích šnekových strojů, dochází k zalepování ústí dávkovacího přívodu eventuálně k nalepování na šnek. Tím se stává produkt vycházející z vytlačovacího stroje nehomogenní a vlastnosti výsledné lisovací hmoty nereprodukovatelné. Uvedenou problematiku řeší japonské pat. č. 7 8023 336 a 4 6084 200 a patent západoněmecký č. 2 230 653.

Výše uvedené nedostatky odstraňuje předložený vynález jehož předmětem je způsob přípravy epoxidových lisovacích

hmot na bázi nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic, tvrdidel typu aromatických diaminů, práškových plniv, aditiv a popřípadě pigmentů. Podstata tohoto vynálezu spočívá v tom, že se nejdříve do předem zhomogenizované směsi sypkých složek udržované ve vířivém pohybu dávkuje při teplotě 30 až 100 °C kapalná směs epoxidové pryskyřice dianového typu o molekulové hmotnosti 340 až 450 a tvrdidla v poměru 0,225 až 0,325 molu tvrdidla na 1 mol epoxidové skupiny pryskyřice rychlostí 0,01 až 1,0 hmot. díl kapalně směsi na 1 hmot. díl sypkých složek za 1 minutu, a to tak, aby konečný hmot. poměr směsi pryskyřice s tvrdidlem a sypkých složek byl v rozmezí 0,2 : 1 až 1 : 1. Takto vzniklý premix se po případné temperaci při teplotě 20 až 40 °C po dobu 1 až 24 h zhomogenizuje při teplotě 20 až 100 °C a získaná kompozice se buď ochladí během 1 až 5 minut na teplotu 15 až 20 °C a pak mele na velikost částic do 5 mm, nebo se granuluje na velikost částic do 10 mm a pak ochladí na teplotu 15 až 20 °C, přičemž před mletím nebo po granulaci se případně podrobí další temperaci při teplotě 15 až 40 °C po dobu 10 až 100 h. Zhomogenizované směsi práškových složek se před započítáním dávkování kapalně směsi epoxidové pryskyřice a tvrdidla oddělí podíl představující 5 až 25 % hmot. celkového množství práškových složek a tento podíl se přidá k homogenizovanému premixu po ukončeném dávkování uvedené kapalně směsi.

Výhoda způsobu přípravy lisovacích hmot podle předloženého vynálezu spočívá v tom, že homogenizace výchozích surovin probíhá ve třech stupních. Nejprve se homogenizují v kapalném stavu pryskyřice a tvrdidlo, pak se tento reakční systém dávkuje do aditiv, která se udržují ve vířivém stavu. Tím vzniknou částice převážně nepravidelného tvaru, v nichž jsou aditiva už smočena komponentami reakčního systému, a třetí stupeň homogenizace kompozice probíhá za zvýšené teploty a zvýšeného mechanického namáhání ve vytlačovacím hnětáku. Tak se docílí rovnoměrného rozdělení všech složek kompozice v celé hmotě, která hněták opouští. Tím jsou

zaručeny stejnoměrné vlastnosti výsledné kompozice. Úprava tekutosti kompozice se provádí pak pomocí její dlouhodobé teploty.

Způsob podle uvedeného vynálezu umožňuje spolehlivou přípravu lisovacích hmot z nízkomolekulárních, tedy za normální teploty kapalných epoxidových pryskyřic o molekulové hmotnosti a obsahu epoxidových skupin 0,45 až 0,53 ekv/100 g. Použité nízkomolekulární epoxidové pryskyřice se získávají kondenzací epichlorhydrinu a diolů, jako je např. 2,2'-bis-p-hydroxydifenylpropan. Vyrábí se např. pod označením CHS Epoxy 110, CHS Epoxy 15, Epikote 826, CY-205 (Ciba-Geigy), EP 140 (Reichhold), Araldit EP-140.

Další složkou reakčního systému jsou tvrdidla. Používají se aromatické diaminy nebo jejich směsi, jejichž aromatická jádra jsou substituována na methanu či ethanu, příp. od nich odvozených derivátů, nebo jsou to deriváty sulfoxidů, např. 4,4'-diaminodifenylmethan, 2,4'-diaminodifenylmethan, 2,4'-diaminostilben, 2,2'-diaminostilben, 4,4'-diamino-3 methyl-difenylmethan, 5,4'-diamino-2 methyl-difenylmethan, 6,4'-diamino-3 methyl-difenylmethan, 4,4'-diamino-3,3'-dimethyl-difenylmethan, 6,6'-diamino-3,3'-dimethyl-difenylmethan, 4,6'-diamino-3,3'-dimethyl-difenylmethan, 5,5'-diamino-3,3' dimethyl-difenylmethan, 4,4'-diamino-3,5,3'5'-tetramethyl-difenylmethan, 3,3'-diamino-4,4' diethyl-difenylmethan, 4,4'-diamino-3,3' dimethoxydifenylmethan, ethylendifenylamin, 4,4'-diaminodifenyl-dimethylmethan, 4,4'-diamino-3,3'dimethyl-difenyldimethylmethan, 4,4'-diaminodifenyl-methylethylenmethan, 4,4'-diamino-trifenylnmethan, 4,4'-diamino-3,3'dimethyltrifenylnmethan, 4,4'-diamino-difenylsulfon, 3,3'-diamino-difenylsulfon, 3,7-diamino-thioxanthen-S-dioxid, diaminodixylylsulfon, diaminotolylxylylsulfon, 3,3'-diamino-4 methyl-difenylsulfon, 3,3'-diamino-4,4'-dimethyl-difenylsulfon.

Molární poměr diaminu a epoxidové pryskyřice se pohybuje od 0,225 molů do 0,325 molů diaminu na 1 mol epoxidové skupiny. Tyto dvě složky se po smíchání v kapalném stavu dávkuje do předem zhomogenizované směsi, sypkých aditiv, jež se při tomto dávkování udržují ve vířivém pohybu. Toto dávkování se provádí rychlostí 0,01 až 1,0 hmot. díl kapalně směsi na 1 hmot. díl sypkých složek za 1 minutu. Dávkování směsi epoxidové pryskyřice a tvrdidla se provádí buď do celé navážky aditiv, nebo se před dávkováním oddělí 5 až 25 hmot. dílů zhomogenizovaných aditiv a tento oddělený podíl se k premixu přidá za míchání po skončeném dávkování kapalně směsi. Teplota, při které se toto dávkování pryskyřice a tvrdidla provádí, se pohybuje od 30 do 100 °C. Konečný hmotnostní poměr mezi reakčním systémem a aditivem je 0,2 : 1 až 1 : 1.

Ze sypkých aditiv se používají plniva, pigmenty, urychlovače a separátory. Jako plniva se používají např. mletý vápenec, mletý kysličník křemičitý, mletý čedič, mletý živec, mletá břidlice, mletý baryt, skleněné vlákno, aerosil. Z pigmentů se používají např. saze, kysličníky železa, kadmia, chromu, titanu a některé organické pigmenty, jako např. versalová modř, jako urychlovače se používají převážně anhydridy dikarboxylových kyselin, jako např. ftalanhydrid, anhydrid kyseliny tetrahydroftalové, dianhydrid kyseliny pyromellitové, tetrachlorftalanhydrid, jako separátory se používají převážně stearát zinečnatý a oktoát cínatý.

Výsledkem tohoto postupu je to, že sypká aditiva se spojí se složkami reakčního systému a vytvoří premix kulových nebo nepravidelných částic o velikosti 1 až 10 mm. Tento premix se buď temperuje 1 až 24 hodin při teplotě 25 až 40 °C, nebo se ihned dávkuje rychlostí 1 až 0,06 kg premixu za minutu, vztaženo na pracovní objem hnětiče, do kontinuálního hnětiče, kde se zahřívá na teplotu 20 až 100 °C, přičemž se intenzívně hněte a promíchává. Vzniklá kompozice se na výstupu z hnětiče buď chladí na teplotu 15 až 20 °C

během 1 až 5 minut a pak mele na velikost částic do 5 mm, nebo se granuluje na velikost granulí maximálně 10 mm a teprve potom se ochladí. V případě potřeby úpravy tokových vlastností vzniklé kompozice se tato po výstupu z hnětiče nebo po granulaci temperují po dobu 10 až 100 hodin při teplotě 15 až 40 °C.

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 + 2 s na každý mm tloušťky výlisku.

Předmět vynálezu je dále doložen příklady provedení.

Příklad 1

K 77,84 hmot. dílu práškových aditiv (590 hmot. dílu jemně mletý vápenec, 17,5 hmot. dílu mletého kysličníku křemičitého, 0,68 hmot. dílu stearanu zinečnatého, 0,34 hmot. dílu saze "Organus 100" a 0,26 hmot. dílu tetrahydroftalanhydridu) se v rychlomíchacím zařízení, kde se aditiva udržují ve vířivém stavu, dávkuje směs 17,56 hmot. dílu epoxidové pryskyřice dianového typu o střední mol.hmotnosti 350 a obsahu epoxidových skupin 0,51 ekv/100 g a 4,6 hmot. dílu 4,4'-diaminodifenylmethanu při 40 °C (poměr 0,26 : 1 v molech diaminu a epoxidových skupin) rychlostí 0,1 hmot. dílu této směsi na 1 hmot. díl aditiv za minutu. Po skončení homogenizace se vzniklý premix dávkuje do kontinuálního hnětiče, kde se teplota udržuje na 30 °C. Rychlost dávkování 0,24 kg premixu za minutu, vztaženo na jeden litr pracovního objemu šnekového hnětiče. Kompozice vystupující z hnětiče se zchladí na 20 °C. Potom se při této teplotě skladuje dalších 24 h, načež se drtí a mele na velikost zrna 3 mm.

Příklad 2

251 736

65,5 hmot. dílu práškových aditiv (40 hmot. dílů jemně mleté břidlice, 15 hmot. dílů mletého vápence, 8 hmot. dílů kysličníku titaničitého, 2 hmot. díly aerosilu a 0,5 hmot. dílu oktoátu cínatého) se v míchacím zařízení opatřeném pře-
padovými lopatkami homogenizuje, načež se z této směsi
práškových aditiv odebere 15 hmot. dílů, což představuje
cca 23 % násady. K hlavní části práškových aditiv, která
zůstala v míchacím zařízení, se během dalšího míchání dáv-
kuje směs 27,73 hmot. dílů epoxidové pryskyřice o střední
molekulové hmotnosti 400 a obsahu epoxidových skupin 0,47
ekv/100 g a 6,77 hmot. dílů 4,4'-diamino-3,3'-dimethyldifenyl-
methanu při 60 °C (poměr 0,25 : 1 v molech diaminu a epoxi-
dových skupin). Rychlost dávkování této směsi je 0,2 hmot.
dílů této směsi na 1 hmot. díl aditiva za minutu. Po skončení
tohoto dávkování se za míchání přidá předtím odebraná část
směsi práškových aditiv a pokračuje se 15 min. v míchání
vzniklého premixu. Potom se premix temperuje při teplotě 30 °C
po dobu 12 h. Potom se premix dává rychlostí 0,1 kg
premixu za minutu vztaženo na 1 litr pracovního objemu šne-
kového hnětiče, přičemž se teplota hnětiče udržuje na 60 °C.
Kompozice vystupující z hnětiče se vede do granulátoru, kde
se granuluje na velikost cca 10 mm a potom se chladí na tep-
lotu 20 °C.

Příklad 3

K 60 hmot. dílům práškových aditiv (40 hmot. dílů skle-
něných vláken, 15 hmot. dílů mletého křemene, 4 hmot. díly
aerosilu, 0,5 hmot. dílů stearanu zinečnatého, 0,5 hmot.
dílů versalové modři) se v rychlomíchacím zařízení, kde se
aditiva udržují v rozvířeném stavu, dává směs 28,69 hmot.
dílů epoxidové pryskyřice dianového typu (střední molekulové
hmotnosti 340 a obsahu epoxidových skupin 0,53 ekv/100 g)
a 11,31 hmot. dílů směsi 4,4'-diaminodifenylsulfonu a 3,3'-

diamino-difenylsulfonu v molárním poměru 1 : 1 a to při teplotě 80 °C (poměr 0,3 : 1 v molech diaminu a epoxidových skupin). Rychlost dávkování této směsi je 0,08 hmot. dílů směsi na 1 hmot. díl aditiv za 1 minutu. Vzniklý premix ve formě nepravidelných částic velikosti do 10 mm se pak dávkuje do kontinuálního hnětacího vytlačovacího stroje rychlostí 0,5 kg premixu za minutu na 1 litr pracovního objemu šnekového hnětiče, přičemž se teplota hnětiče udržuje při 70 °C. Kompozice, která je vytlačována z hnětiče, se ochladí na teplotu 25 °C, při které je udržována dalších 48 hodin, načež se mele na velikost zrna max. 5 mm.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

251 736

1. Způsob přípravy epoxidových lisovacích hmot na bázi nízkomolekulárních pryskyřic, tvrdidel typu aromatických diaminů, práškových plniv, aditiv a popřípadě pigmentů, vyznačující se tím, že se nejdříve do předem zhomogenizované směsi sypkých složek, udržované ve vířivém pohybu, dávkuje při teplotě 30 až 100 °C kapalná směs epoxidové pryskyřice dianového typu o molekulové hmotnosti 340 až 450 a tvrdidla v poměru 0,225 až 0,325 molu tvrdidla na 1 mol epoxidové skupiny pryskyřice rychlostí 0,01 až 1,0 hmot. díl kapalně směsi na 1 hmot. díl sypkých složek za 1 minutu, a to tak, aby konečný hmot. poměr směsi pryskyřice s tvrdidlem a sypkých složek byl v rozmezí 0,2 : 1 až 1 : 1, načež takto vzniklý premix se po případné temperaci při teplotě 20 až 40 °C po dobu 1 až 24 h zhomogenizuje v tavenivě při teplotě 20 až 100 °C a získaná kompozice se buď ochladí během 1 až 5 minut na teplotu 15 až 20 °C a pak mele na velikost částic do 5 mm, nebo se granuluje na velikost částic do 10 mm a pak ochladí na teplotu 15 až 20 °C, přičemž před mletím nebo po granulaci se případně podrobí další temperaci při teplotě 15 až 40 °C po dobu 10 až 100 h.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že zhomogenizované směsi práškových složek se před započítím dávkování kapalně směsi epoxidové pryskyřice a tvrdidla oddělí podíl představující 5 až 25 % hmot. celkového množství práškových složek a tento podíl se přidá k homogenizovanému premixu po ukončeném dávkování uvedené kapalně směsi.