



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

258071

(11) B₁

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 19 03 86
(21) PV 1902-86.V

(51) Int. Cl.⁴

C 08 L 63/00

(40) Zveřejněno 17 12 87

(45) Vydáno 01.03.89

(75)

Autor vynálezu

BALCAR MIROSLAV ing. CSc., SEZEMICE, KLEJCH JIŘÍ,
FENCL MILOSLAV ing., KAŠKA JIŘÍ ing. CSc.,
LOHR JIŘÍ ing., MATĚJČEK ALOIS ing. CSc., PARDUBICE,
VOGEL TOMÁŠ ing., KOHOUT JOSEF ing., ÚSTÍ NA LABEM

(54)

Způsob přípravy epoxidových lisovacích hmot

Řešení se týká nového způsobu přípravy epoxidových lisovacích hmot, který spočívá v tom, že se nejprve práškové složky udržované ve vířivém pohybu impregnují složkami pojivového systému o teplotě měknutí 30 až 270 °C dávkovanými v kapalně fázi, přičemž takto získaná směs se ochladí a popřípadě upraví tepelnou expozicí. Práškové složky se mohou impregnovat společně, a to postupně jednotlivými použitými složkami pojivového systému nebo se impregnují odděleně po částech, přičemž pro každou část se použije pouze jedna ze složek pojivového systému a potom se impregnované podíly práškových složek spojí a zhomogenizují.

Vynález se týká způsobu přípravy epoxidových lisovacích hmot na bázi epoxidových pryskyřic, tvrdidel, plniv a dalších aditiv.

Příprava epoxidových lisovacích hmot může probíhat různými způsoby a je popsána v řadě monografií, jako např. Lidařík M. a kol.: Epoxidové pryskyřice, SNTL Praha 1983 a Schreiber B.: Premixy, SNTL Praha 1965 aj.

V současné době se epoxidové lisovací hmoty připravují hnětením pojivového systému s plnivem a aditivami za normální nebo zvýšené teploty na kalandrech a různých typech hnětacích strojů, které mohou pracovat diskontinuálně nebo kontinuálně (jak je uvedeno např. v sovětském autorském osvědčení č. 304 277 a v britských patentech č. 920 470, 806 188 a 885 215). Jiný způsob přípravy epoxidových lisovacích hmot spočívá v impregnaci "rovingu", který je tažen roztokem nebo taveninou pojiva v kontinuálně pracujících impregnačních strojích nebo je založen na rozemletí pevné pryskyřice, tvrdidla nebo jejich aduktů na jemné částice a jejich dokonalém smísení s ostatními surovinami (např. sovětské autorské osvědčení č. 374 354, britské pat. č.

1 361 909 a 1 362 455 a dále NSR pat. č. 2 230 653). Další způsob přípravy epoxidové lisovací hmoty, zahrnuje přípravu parciálního aduktu epoxidové pryskyřice o mol. hmotnosti 340 až 700 a aromatického diaminu do konverze epoxidových skupin 20 až 44 %, který se přidává jako kapalina do směsi sypkých složek nebo se po ochlazení mele a mísí se s pevnými podíly lisovací hmoty v pevné fázi. Vzniklé předsměsi jsou homogenizovány v tavenině a granulovány nebo mlety. Rovněž tak se epoxidové lisovací hmoty připravují homogenizací a částečnou reakcí předsměsi v dispergačním zařízení. Předsměs je připravena homogenizací směsi práškových komponent s kapalnou směsí epoxidové pryskyřice a tvrdidla.

Nevýhoda způsobu přípravy epoxidových lisovacích hmot v dispergačních zařízeních je zřejmá zejména v případě, kdy se jako výchozích komponent používá kapalných pryskyřic nebo kapalných tvrdidel. Uvedený pojivový systém zalepuje dávkovací zařízení eventuálně lopatky nebo šnek dispergačního zařízení. Tím se stává vytlačovaný produkt nehomogenní a vlastnosti lisovací hmoty nereprodukovatelné. Příprava lisovacích hmot pouhým smícháním pevných komponent má nevýhodu v nedokonalé homogenitě produktu zapříčiněné homogenizací složek pouze v pevné fázi. Další nevýhodou tohoto způsobu přípravy je obtížná zpracovatelnost výsledné hmoty v důsledku její nízké sypné hmotnosti. Nevýhodou přípravy epoxidových lisovacích hmot z předsměsi získané impregnací pevných komponent kapalnými složkami pojivového systému, je nebezpečí slepování předsměsi a v důsledku toho i obtížná manipulace s předsměsí, zejména při dávkování do dispergačního zařízení. Způsob přípravy přes parciální adukt je spojen s rizikem vzniku gelu a s obtížností reprodukovatelné přípravy parciálního aduktu do požadovaného stupně konverze.

Výše uvedené nedostatky odstraňuje předložený vynález, jehož předmětem je způsob přípravy epoxidových lisovacích hmot na bázi epoxidových pryskyřic, tvrdidel, plniv a dalších aditiv, zejména pigmentů, barviv, změkčovadel, stabilizátorů, separátorů, retardérů hoření a katalyzátorů. Podstata způsobu přípravy těchto lisovacích hmot spočívá v tom, že se nejprve práškové složky udržované ve vířivém pohybu impregnují složkami pojivového systému o teplotě měknutí 30 až 270 °C ze skupiny zahrnující epoxidové pryskyřice, tvrdidla a jejich vzájemné adukty, dávkovanými v kapalně fázi, přičemž teplota impregnovaných práškových složek je nižší než teplota měknutí použitých impregnujících složek. Takto získaná směs se pak ochladí na teplotu pod 30 °C, popřípadě ještě upraví tepelnou expozicí při teplotách do 80 °C buď v pevném stavu, nebo v tavenině za případné homogenizace do dosažení viskozity vzniklé lisovací hmoty při 120 °C pod 50 MPa . s. Práškové složky se impregnují společně, a to postupně jednotlivými použitými složkami pojivového systému nebo se impregnují odděleně po částech, přičemž pro každou část se použije pouze jedna ze složek pojivového systému, a pak se impregnované podíly práškových složek spojí a zhomogenizují.

Výhoda nového způsobu přípravy epoxidových lisovacích hmot podle předloženého vynálezu spočívá v tom, že lisovací hmota získaná vysrážením pojivového systému, resp. jeho nenareagovaných složek nebo aduktů na plnivu je stabilní a lze ji dlouhodobě skladovat za běžných teplotních podmínek, neboť jednotlivé reakční komponenty jsou fázově odděleny. Získaná hmota má dále dostatečně vysokou sypanou hmotnost nezbytnou pro další zpracování. Další výhodou tohoto způsobu přípravy epoxidových lisovacích hmot z na-impregnovaných plniv homogenizací a částečnou reakcí v tavenině, je získání dokonale zhomogenizované lisovací hmoty, jejíž příprava je usnadněna tím, že do hnětacího zařízení jsou dávkovány v podstatě pouze sypké suroviny, s nimiž

je jednak snadná manipulace, jednak je možno naimpregnovaná plniva připravovat do zásoby v důsledku zmíněné stability při normální teplotě.

Předmět vynálezu je dále doložen následujícími příklady provedení.

Příklad 1

V míchacím zařízení na práškové suroviny je zhomogenizováno 176 hmot. dílů práškového kysličníku křemičitého "Komsil", 593 hmot. dílů velmi jemně mletého vápence, 3,4 hmot. dílu sazí "Nigros FEF" a 6,8 hmot. dílu stearamu zinečnatého. K takto připravené směsi práškových komponent je v rychlomíchacím zařízení, ve kterém jsou pevné podíly udržovány ve vířivém pohybu, nejprve dávkováno při teplotě 90 °C 32 hmot. dílů 4,4'-diaminodifenylmethanu obsahujícího 15 % hmot. pryskyřičných produktů kondenzace anilínu a formaldehydu. Po impregnaci pevných složek tvrdidlem je při teplotě 80 °C směs dále impregnována 190 hmot. díly stabilního aduktu připraveného ze 176 hmot. dílů epoxidové pryskyřice o molekulové hmotnosti 350 a 14 hmot. dílů 4,4'-diaminodifenylmethanu. Vzniklá prášková hmota se dávkuje do kontinuálního hnětače, ve kterém se udržuje teplota 60 °C. Kompozice vytlačovaná z hnětače se ochladí na 23 °C, mele na velikost zrna cca 5 mm a 24 hodin temperuje při 23 °C.

Příklad 2

Při teplotě 140 °C jsou připraveny dva stabilní adukty nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o molekulové hmotnosti 350 a 4,4'-diaminodifenylmethanu tak, že je jednak ke 152 hmot. dílům epoxidové pryskyřice dávkováno 7,6 hmot. dílu 4,4'-diaminodifenylmethanu, jednak ke 46 hmot. dílům

4,4'-diaminodifenylmethanu je dávkováno 35 hmot. dílů epoxidové pryskyřice. Ke směsi obsahující 756 hmot. dílů taveného mletého křemene, 3 hmot. díly stearanu zinečnatého a 0,012 hmot. dílu sazí "Organus 100", udržované v rozvířeném stavu v rychlomíchacím zařízení je nejprve soustavou trysek dávkován při 100 °C adukt aminu s epoxidovou pryskyřicí a po té při 80 °C adukt epoxidové pryskyřice s aminem. Takto je připravena stabilní epoxidová lisovací hmota s možností dlouhodobého skladování při teplotách do 25 °C.

Příklad 3

Při teplotě 130 °C jsou připraveny dva adukty, první, reakcí 171,6 hmot. dílu epoxidové pryskyřice o molekulové hmotnosti 350 s 20,6 hmot. dílů 4,4'-diaminodifenylmethanu a druhý, reakcí 38,2 hmot. dílu 4,4'-diaminodifenylmethanu s 35,7 hmot. dílů epoxidové pryskyřice o molekulové hmotnosti 350. První adukt vytemperovaný na 120 °C je dávkován ve fluidničním zařízení, ve kterém je pevná fáze udržována ve vznosu, do 511 hmot. dílů směsi práškových podílů sestávající z 464 hmot. dílů velmi jemně mleté břidlice, 3,2 hmot. dílu stearanu zinečnatého a 43,8 hmot. dílu kysličníku křemičitého - siloxidu. Druhý adukt je dávkován za stejných podmínek ke 223 hmot. dílům směsi sypkých složek, sestávající z 202,8 hmot. dílu velmi jemně mleté břidlice, 1,4 hmot. dílu stearanu zinečnatého a 18,8 hmot. dílu siloxidu. Vzniklé sypké směsi jsou smíchány a při 30 °C tepelně exponovány.

Příklad 4

K 330 hmot. dílům sypké směsi sestávající z 252 hmot. dílů jemně mletého vápence, 75 hmot. dílů kysličníku křemičitého "Komsil" a 3 hmot. dílů stearanu zinečnatého udr-

žované v míchacím zařízení ve vířivém pohybu je dávkováno při 100 °C nejprve 37 hmot. dílů 4,4'-diaminodifenylmethanu a poté 100 hmot. dílů epoxynovolakové pryskyřice EN 15 s obsahem epoxidových skupin 0,517 ekv./100 g a teplotou měknutí 35 °C. Vzniklá sypká směs je při 70 °C homogenizována ve šnekovém hnětači a kompozice granulována.

Příklad 5

Ke 284 hmot. dílům zhomogenizované směsi práškových surovin o složení 180 hmot. dílů břidličné moučky, 100 hmot. dílů mletého taveného křemene a 4 hmot. dílů stearanu zinečnatého, se v rychlomíchacím zařízení, které udržuje pevné podíly ve vířivém pohybu dávkuje 20 hmot. dílů 4,4'-diaminodifenylmethanu vyhřátého na 90 °C a poté při 75 °C 100 hmot. dílů epoxidové pryskyřice o molekulové hmotnosti 800 s obsahem epoxidových skupin 0,211 ekv./100g. Vzniklá sypká směs je při 70 °C homogenizována ve šnekovém hnětiči a kompozice ochlazená na 20 °C a rozemleta na velikost zrna 5 mm.

Příklad 6

Nejprve se připraví adukt ze 100 hmot. dílů epoxidové pryskyřice o molekulové hmotnosti 350 a obsahu epoxidových skupin 0,51 ekv./100 g ohřáté na 140 °C postupným přidáváním 18 hmot. dílů roztaveného tvrdidla 4,4'-diaminodifenylsulfonu při teplotě 180 °C. Vzniklým aduktem je impregnována v rychlomíchacím zařízení ve vířivém pohybu udržovaná prášková směs sestávající z 285 hmot. dílů mletého taveného křemene a 4 hmot. dílů stearanu zinečnatého. Poté se stejným způsobem směs impregnuje aduktem připraveným ze 14,6 hmot. dílu 4,4'-diaminodifenylsulfonu při 180 °C za

postupného přidávání 4,4 hmot. dílu stejné epoxidové pryskyřice jako v případě prvního aduktu. Získaná lisovací hmota vykazuje extrémně pomalé stárnutí při teplotách kolem 20 °C.

Příklad 7

K 614 hmot. dílům shomogenizované směsi práškových a vláknitých aditiv o složení 445 hmot. dílů skleněných vláken 6 mm, 149 hmot. dílů sráženého uhličitanu vápenatého, 9,9 hmot. dílu titanové běloby "Anatas", 6,3 hmot. dílu kysličníku železitého a 3,8 hmot. dílu stearanu zinečnatého, se v rychlomíchacím zařízení, kde jsou pevné podíly udržovány v rozvířeném stavu, dávkuje postupně 66,8 hmot. dílu 4,4'-diaminodifenylmethanu a poté 319,2 hmot. dílu aduktu připraveného z 297 hmot. dílů epoxidové pryskyřice o molekulové hmotnosti 370 a obsahu epoxidových skupin 0,52 ekv./100 g a z 22,2 hmot. dílu 4,4'-diaminodifenylmethanu. Vzniklá sypká směs je v roztaveném stavu homogenizována v dispergačním zařízení vyhřátém na 60 °C a impregnovaná hmota je ochlazená a tlakem rozdružena na jednotlivá vlákna.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy epoxidových lisovacích hmot na bázi epoxidových pryskyřic, tvrdidel, plniv a dalších aditiv, zejména pigmentů, barviv, změkčovadel, stabilizátorů, separátorů, retardérů hoření a katalyzátorů, vyznačující se tím, že se nejprve práškové složky udržované ve vířivém pohybu impregnují složením pojivového systému o teplotě měknutí 30 až 270 °C ze skupiny zahrnující epoxidové pryskyřice, tvrdidla a jejich vzájemné adukty, dávkovanými v kapalně fázi, přičemž teplota impregnovaných práškových složek je nižší než teplota měknutí použitých impregnujících složek, a takto získaná směs se pak ochladí na teplotu pod 30 °C a popřípadě ještě upraví tepelnou expozicí při teplotách do 80 °C buď v pevném stavu, nebo v tavenině za případné homogenizace do dosažení viskozity vzniklé lisovací hmoty při 120 °C pod 50 MPa . s.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že práškové složky se impregnují společně, a to postupně jednotlivými použitými složkami pojivového systému.
3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že práškové složky se impregnují odděleně po částech, přičemž pro každou část se použije pouze jedna ze složek pojivového systému, a pak se impregnované podíly práškových složek spojí a zhomogenizují.