

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

269 137

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 08 G 59/50,
C 08 L 63/00,
C 09 J 3/16

(21) PV 677-88.X

(22) Přihlášeno 03 02 88

(40) Zveřejněno 12 09 89

(45) Vydáno 23 09 90

(75)

Autor vynálezu

PATEV NIKOLAJ ing., PRAHA,

EDER MARTIN ing., UHERSKÉ HRADIŠTĚ

(54)

Dvousložkový epoxidový systém

(57) Řešení se týká dvousložkového epoxidového systému jehož vytvrzovací složka obsahuje kombinaci alifatického anebo cykloalifatického polyaminu s dikyandiamidem. Podstata řešení spočívá v tom, že se ku 100 hmotnostních dílů organických polyepoxidů obsahujících funkční 1,2 - epoxi-skupiny s epoxiekvivalentem 0,20 až 0,90 mol/100 g, molekulové hmotnosti 200 až 600 a jejich vzájemných kombinací majících viskozitu $1 \cdot 10^2$ až $1 \cdot 10^5$ m.Pa.s přidá složka obsahující 1 až 20 hmotnostních dílů alifatických anebo cykloalifatických polyaminů a 0,5 až 5 hmotnostních dílů dikyandiamidu. Dávkování tvrdidel je vztaženo na nízkomolekulární epoxidovou pryskyřici dianového typu s epoxiekvivalentem 0,50 mol/100 g.

Vynález se týká dvousložkového epoxidového systému, složeného jednak z organických polyepoxidů obsahující funkční 1, 2 - epoxiskupiny a jednak z tvrdidla složeného z alifatických nebo cykloalifatických polyaminů a v nich rozpuštěného dikyandiamidu.

Vynález řeší prodloužení zpracovatelnosti epoxidových kompozic vytvrzovaných kombinací alifatického nebo cykloalifatického polyaminu s dikyandiamidem při 20 °C a zlepšení teplotních a adhezních vlastností epoxidové matrice po jejím vytvrzení při teplotách od 90 °C v porovnání s epoxidovými matricemi vytvrzenými samotnými alifatickými a nebo cykloalifatickými polyaminy.

K vytvrzování epoxidových kompozic při teplotě 20 °C se používají alifatické nebo cykloalifatické polyaminy nebo jejich adukty s epoxidovými pryskyřicemi. Jedná se o technologie výroby laminátů ručním kladením, lepením nebo zaléváním, povrchových úprav a podobně. Nejčastěji používanými tvrdidly jsou dietylentiain, trietylentetraamin, cyklohexylaminopropylamin a podobně. Jejich výhodou je vysoká reaktivita při 20 °C, která může být v případě potřeby částečně snížena použitím aduktu alifatického nebo cykloalifatického polyaminu s epoxidovou pryskyřicí jako tvrdidla epoxidových kompozic. K dosažení plných vlastností se tyto kompozice po vytvrzení při 20 °C dotvrzují za zvýšených teplot při 60 °C až 120 °C.

Nevýhodou těchto dvousložkových epoxidových systémů je krátkodobá zpracovatelnost, silně exotermní průběh reakce, který například znemožňuje výrobu tlustostěnných odlitek a nízká tvarová stálost za tepla. Například laminační směs, skládající se ze 100 hmotnostních dílů nízkomolekulární epoxidové pryskyřice dianového typu s epoxiekvivalentem 0,50 mol/100 g smíšeného s 11 hmotnostními díly dietylentiainu má dobu želatinace při 20 °C podle ČSN 640 341 20 - 25 minut, maximální exotermu větší než 220 °C, po dotvrzení při 100 °C po dobu 120 minut má vytvrzená pryskyřice teplotu skelného přechodu 80 °C.

Tyto nevýhody odstraňuje epoxidový dvousložkový systém na bázi organických polyepoxidů obsahující funkční 1, 2 - epoxiskupiny, jednak dalších složek, jako jsou například urychlovače, anorganické anebo organické výztuže, tekuté kaučuky nebo jiné flexibilizátory, plniva, pigmenty, barviva, retardéry hoření, inhibitory a další pomocné látky a jednak z alifatických anebo cykloalifatických polyaminů, ve kterých je rozpuštěn dikyandiamid. Podstata vynálezu spočívá v tom, že dvousložkové epoxidové systémy se skládají ze složky A obsahující 100 hmotnostních dílů organických polyepoxidů obsahující funkční 1, 2 - epoxiskupiny s epoxiekvivalentem 0,20 - 0,90 mol/100 g, molekulové hmotnosti 200 až 600 a jejich vzájemných kombinací majících viskozitu $1 \cdot 10^2$ až $1 \cdot 10^5$ m.Pa.s. a ze složky B skládající se z 1 až 20 hmotnostních dílů alifatického anebo cykloalifatického polyaminu a z 0,5 - 5 hmotnostních dílů dikyandiamidu. Dávkování jednotlivých složek je vztaženo na nízkomolekulární nemodifikovanou epoxidovou pryskyřici dianového typu s epoxiekvivalentem 0,50 mol/100 g.

Výhodou dvousložkového systému podle vynálezu je možnost nastavení potřebné doby zpracovatelnosti při 20 °C v širokých mezích daná zvoleným poměrem alifatického nebo cykloalifatického polyaminu k dikyandiamidu. Výhodou je také výborná rozpustnost dikyandiamidu v alifatických anebo cykloalifatických polyaminech skýtající možnost přípravy epoxidové kompozice s podílem dikyandiamidu s molekulární velikostí částic. Vzhledem k známé špatné rozpustnosti dikyandiamidu byla dosud jeho dispergace v epoxidových pryskyřicích problémem. Další výhodou je rychlé dotvrzení kompozic při teplotách od 90 °C do 180 °C po dobu 200 - 10 minut dané synergickým účinkem kombinace dikyandiamid - vhodný urychlovač. Jako urychlovač může být použit například substituovaný imidazol, substituovaná monomočovina, substituovaná bismočovina, tetrametyltiuramdisulfid a podobně. Výhodou systémů podle vynálezu v porovnání s dvousložkovými epoxidovými systémy vytvrzovanými pouze alifatickými nebo cykloalifatickými polyaminy je i ve vyšší teplotě skelného přechodu a zlepšení adheze k jiným materiálům zásluhou dikyandiamidu. Například epoxidový dvousložkový systém skládající se ze 100 hmotnostních dílů nemodifiko-

vané epoxidové pryskyřice dianového typu s epoxiekvivalentem 0,50 mol/100 g, 4,2 hmotnostních dílů diethylentriaminu, 2,3 hmotnostních dílů dikyandiamidu a 2,8 hmotnostních dílů substituované bismočoviny má dobu želatínace podle ČSN 64 0341 při 25 °C delší než 90 minut. Po 120 minutách při 20 °C se kompozice vytvrdí při 125 °C po dobu 30 minut. Vytvrzená kompozice má teplotu skelného přechodu 125 °C.

Dvousložkový epoxidový systém se připraví tak, že ve složce A obsahující epoxidovou pryskyřici se rozpustí při 20 °C nebo za zvýšených teplot, zvolené množství urychlovače a přidají další složky, jako například inhibitor, pigmenty, barviva, flexibilizátory a podobně. Složka B obsahuje alifatický nebo cykloalifatický polyamin, ve kterém se rozpustí zvolené množství dikyandiamidu, popřípadě ještě urychlovač dikyandiamidu.

Jako příklady provedení vynálezu uvádíme dva typické dvousložkové epoxidové systémy použitelné v praxi.

Příklad č. 1 - Epoxidový gel-coat k výrobě kompozitových forem

1. Použije se dvousložkový epoxidový systém, skládající se ze složky A a B v poměru A : B - 100 : 5,3, kde složka A se skládá z:

100,0 hmotnostních dílů nemodifikované epoxidové pryskyřice dianového typu s epoxiekvivalentem 0,50 mol/100 g, například obchodního označení ChS-Epoxy 15, výrobce Spolek pro chemickou a hutní výrobu,
18,0 hmotnostních dílů mastku,
2,8 hmotnostních dílů isomerní směsi substituované bismočoviny obsahující 80 hmotnostních dílů 2,4 tolylenbis (N', N'- dimetylmčovinu) a 20 hmotnostních dílů 2,6-tolylen bis(N', N'- dimetylmčovinu)
2,2 hmotnostních dílů Versálové modře BC, výrobce Sdružení pro odbyt dehtových barviv,
0,2 hmotnostních dílů komplex fluoridu boritého s monoethylaminem.

B se skládá z:

100,0 hmotnostních dílů diethylentriaminu
55,0 hmotnostních dílů dikyandiamidu.

Postup přípravy složky A a B uvedeného epoxidového gel-coatu je následující:

Složka A) - nejprve se smísí 100 hmotnostními díly uvedené epoxidové pryskyřice s 2,8 hmotnostními díly substituované bismočoviny a 0,2 hmotnostními díly komplexu fluoridu boritého s monoethylaminem. Směs se zahřeje na 70 °C a udržuje se za míchání do rozpuštění urychlovače a inhibitoru. Systém se přefiltruje a přidá se za míchání při 70 °C 18,0 hmotnostních dílů mastku a 2,2 hmotnostních dílů Versálové modře BC. Složka A se odplyní za vakua.

Složka B) - smísí se 100,0 hmotnostních dílů diethylentriaminu s 55,0 hmotnostních dílů dikyandiaminu. Směs se zahřeje na 30 až 50 °C. Po rozpuštění dikyandiamidu se složka B přefiltruje.

2. Složka A a B se smísí v hmotnostním poměru 100 : 5,3. Směs je zpracovatelná při 20 °C 60 minut štětcem nebo stěrkou. Po 90 až 120 minutách se zvýší teplota například na 130 °C a udržuje se 60 minut.

3. Gel-coat vytvrzený podle bodu 2. má tyto mechanické vlastnosti:

	20 °C	80 °C
teplota zkoušení		
mez pevnosti v ohybu /MPa/	70	57
modul pružnosti z ohybu /GPa/	3,6	2,9
rázová houževnatost /kJ/m ² /	4,2	-

Teplota skelného přechodu gel-coatu - vyhodnoceno ze závislosti modulu pružnosti tříbodového ohybu na teplotě jako inflexní bod přechodové oblasti sklo-kaučuk je 130 °C

Příklad č. 2 - Laminační směs

1. Použije se dvousložkový epoxidový systém, skládající se ze složky A : B v poměru A : B - 100 : 10, kde složka A se skládá ze 100,0 hmotnostních dílů nemodifikované epoxidové pryskyřice dianového typu s epoxiekvivalentem 0,50 mol/100 g, například obchodního označení ChS-Epoxy 15, výrobce Spolek pro chemickou a hutní výrobu 25,0 hmotnostních dílů diglycidylanilínu s epoxiekvivalentem 0,87 mol/100 g, výrobce VÚSPL Pardubice
B se skládá ze 100,0 hmotnostních dílů diethylentriaminu 27,0 hmotnostních dílů dikyandiamidu 55,0 hmotnostních dílů 1-ethylkyano-2-metylimidazolu viskozity 150 mPas při 25 °C, obchodního označení Calpur, výrobce Poznaň Polsko
Postup přípravy složky A a B uvedeného epoxidového laminačního systému je následující.
Složka A - smísí se 100,0 hmotnostních dílů ChS-Epoxy 15 s 25 hmotnostními díly diglycidylanilínu. Směs se zhomogenizuje.
Složka B - smísí se 100,0 hmotnostních dílů diethylentriaminu s 27 hmotnostními díly dikyandiamidu a 55 hmotnostních dílů 1-ethylkyano-2-metylimidazolu. Směs se zahřeje na 30 až 50 °C. Po rozpuštění dikyandiamidu se složka B přefiltruje.
2. Složka A a B se smísí v hmotnostním poměru 100 : 10. Laminační směs je zpracovatelná 60 minut při teplotě 20 °C. Po zgelování epoxidové laminační směsi při 20 °C se teplota zvýší například na 100 °C a udržuje se po dobu 60 minut.
3. Laminační systém připravený a vytvrzený podle bodu 2. vykazuje teplotu skelného přechodu 120 °C. T_g je vyhodnoceno z průběhu modulu pružnosti z tříbodového ohybu na teplotě jako inflexní bod přechodové oblasti sklo-kaučuk.

Dvousložkové epoxidové systémy podle vynálezu jsou zejména vhodné jako gel-coaty při výrobě kompozitových forem, jako laminační a zalévací systémy. Jejich použití je vhodné při aplikacích, kde je výhodná prodloužená zpracovatelnost, snížená exoterma při vytvrzování při 20 °C, zvýšení adhezních vlastností a teplotní odolnost po dotvrzení vzhledem k obsahu rozpuštěného dikyandiamidu.

Dvousložkové epoxidové systémy podle vynálezu jsou použitelné jako dvousložková epoxidová lepidla, laminační směsi pro kontaktní laminaci, k odlévání a k přípravě epoxidových gel-coatů.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Dvousložkový epoxidový systém na bázi jednak organických polyepoxidů obsahujících 1,2 - epoxiskupiny, jednak dalších složek, jako jsou například organická rozpouštědla včetně reaktivních rozpouštědel, anorganické anebo organické výztuže, reaktivní kapalně kaučuky nebo jiné flexibilizátory, plniva, nadouvadla, inhibitory, urychlovače, barviva, retardéry hoření a další pomocné látky a jednak tvrdidla sestávající z alifatických nebo cykloalifatických polyaminů a dikyandiamidu, vyznačující se tím, že složka A se skládá ze 100 hmotnostních dílů organických polyepoxidů obsahujících 1,2 - epoxiskupiny s epoxiekvivalentem 0,20 až 0,90 mol/100 g, molekulové hmotnosti 200 až 600 a jejich vzájemných kombinací majících viskozitu $1 \cdot 10^2$ až $1 \cdot 10^5$ m.Pa.s a ze složky B skládající se z 1 až 20 hmotnostních dílů alifatických nebo cykloalifatických polyamidů a z 0,5 až 5 hmotnostních dílů dikyandiamidu, přičemž dávkování jednotlivých složek je vztaženo na nízkomolekulární nemodifikovanou pryskyřici dianového typu s epoxiekvivalentem 0,50 mol/100 g.