

ÖZET

BİR SICAK ERİYİK EPOKSİ REÇİNE SİSTEMİ VE YAPIMI İÇİN PROSES

5

Hızla kürlenebilen, izotermal presle kürlenebilen, 150°C'de üç dakikadan kısa sürede sıcak olarak kalıptan çıkarılabilen ve Sınıf A yüzey veren ve otomotiv iç kompozit parçaların üretiminde kullanılmaya uygun olan, bir epoksi reçine bileşimi ve bir kür maddesi/katalizör pasta bileşimi içeren bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemi olup, özelliği, bahsedilen reçine sisteminin, bir birinci reçine ve bir ikinci reçine içeren bir epoksi reçine karışımı; en az bir termoplastik toklaştırıcı; en az bir UV perdeli amin ışık stabilizörü; en az bir UV soğurucu ve/veya bloklayıcı; antioksidan olarak 1,3,5-tris(4-tert.-bütil-3-hidroksi-2,6-dimetilbenzil)-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)-trion; hava salma/reoloji ajanı olarak hidrofobik islenmiş silika ve içten kalıp ayırma ajanı olarak diamino heksametildisiloksan içermesi; ve bahsedilen kür maddesi/katalizör pasta bileşiminin ise 10 µm altında partikül boyutuna sahip disiyandiamid (DICY) ve 10 µm altında parçacık boyutuna sahip sebasik dihidrazid içeren bir pasta karışımı; diüronlar veya imidazoller içeren gruptan seçilen bir hızlandırıcı; sıvı kür maddesi olarak sikloalifatik poliamin; hava salma/reoloji ajanı olarak islenmiş silika ve lif-matris yapışma destekleyici olarak silikon diamin içermesidir.

20

İSTEMLER

1. Hızla kürlenebilen, izotermal presle kürlenebilen, 150°C'de üç dakikadan kısa sürede sıcak olarak kalıptan çıkarılabilen ve Sınıf A yüzey veren ve
- 5 otomotiv iç kompozit parçaların üretiminde kullanılmaya uygun olan, bir epoksi reçine bileşimi ve bir kür maddesi/katalizör pasta bileşimi içeren bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemi olup, özelliği,
- bahsedilen epoksi reçine bileşiminin; bir birinci reçine ve bir ikinci reçine içeren bir epoksi reçine karışımı; en az bir termoplastik
 - 10 toklaştırıcı; en az bir UV perdeli amin ışık stabilizörü; en az bir UV soğurucu ve/veya bloklayıcı; antioksidan olarak 1,3,5-tris(4-tert.-bütül-3-hidroksi-2,6-dimetilbenzil)-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)-trion; bir hava salma ajanı/reoloji ajanı olarak hidrofobik islenmiş silika ve bir içten kalıp ayırma ajanı olarak diamino
 - 15 heksametildisiloksan içermesi ve
 - bahsedilen kür maddesi/katalizör pasta bileşiminin 10 µm altında parçacık boyutuna sahip disiyandiamid (DICY) ve 10 µm altında partikül boyutuna sahip sebasik dihidrazid içeren bir pasta karışımı; diüronlar veya imidazoller içeren bir gruptan seçilen bir hızlandırıcı;
 - 20 sıvı kür maddesi olarak sikloalifatik poliamin; hava salma/reoloji ajanı olarak islenmiş silika ve lif-matris yapışma destekleyici olarak silikon diamin içermesidir.
2. İstem 1'e göre bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemi olup, özelliği, birinci reçinenin fenolik novalak ve/veya bisfenol A içermesidir, burada birinci
- 25 epoksi reçinenin molekül ağırlığı, 500 atomik kütle biriminden daha az olmaktadır.
3. İstem 1'e göre bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemi olup, özelliği, ikinci reçinenin epoksi fenolik novalak ve/veya epoksi kresol novalak içermesidir, burada birinci epoksi reçinenin molekül ağırlığı 550 ila 1700 atomik kütle
- 30 birimi olmaktadır.

4. İstem 1'e göre bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemi olup, özelliği, epoksi reçine bileşiminin toplam ağırlığına göre ağırlık yüzdesi olarak %10-30 oranında birinci reçine içermesidir.
5. İstem 1'e göre bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemi olup, özelliği, epoksi reçine bileşiminin toplam ağırlığına göre ağırlık yüzdesi olarak %60-82,5 oranında ikinci reçine içermesidir.
6. İstem 1'e göre bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemi olup, özelliği, epoksi reçine bileşiminin toplam ağırlığına göre ağırlık yüzdesi olarak %2,5-5 oranında termoplastik toklaştırıcı içermesidir.
10. 7. İstem 1'e göre bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemi olup, özelliği, epoksi reçine bileşiminin toplam ağırlığına göre ağırlık yüzdesi olarak %0,7-1,5 oranında UV perdeli amin ışık stabilizörü içermesidir.
15. 8. İstem 1'e göre bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemi olup, özelliği, epoksi reçine bileşiminin toplam ağırlığına göre ağırlık yüzdesi olarak %2,5-5 oranında UV soğurucu ve/veya bloklayıcı içermesidir.
20. 9. İstem 1'e göre bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemi olup, özelliği, epoksi reçine bileşiminin toplam ağırlığına göre ağırlık yüzdesi olarak %0,1-0,5 oranında antioksidan içermesidir.
25. 10. İstem 1'e göre bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemi olup, özelliği, epoksi reçine bileşiminin toplam ağırlığına göre ağırlık yüzdesi olarak %0,1-0,5 oranında hava salma/reoloji ajanı içermesidir.
30. 11. İstem 1'e göre bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemi olup, özelliği, epoksi reçine bileşiminin toplam ağırlığına göre ağırlık yüzdesi olarak %0,25-1,25 oranında içten kalıp ayırma ajanı içermesidir.
12. İstem 1'e göre bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemi olup, özelliği, bahsedilen hızlandırıcıya ait parçacık boyutunun 10 µm altında olmasıdır.
13. İstem 1'e göre bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemi olup, özelliği, bahsedilen hızlandırıcının sıvı formda bulunmasıdır.
14. İstem 1'e göre bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemi olup, özelliği, bahsedilen ikinci reçinenin EEW değerinin, 215-220 g/eşdeğer arasında bulunmasıdır.

15. İstem 14'e göre bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemi olup, özelliği, bahsedilen ikinci reçinenin EEW değerinin, 175-188 g/eşdeğer arasında bulunmasıdır.
- 5 16. İstem 1'e göre bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemi olup, özelliği, birinci reçinenin EEW değerinin, 215-220 g/eşdeğer arasında bulunmasıdır.
17. İstem 16'ya göre bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemi olup, özelliği, birinci reçinenin EEW değerinin, 175-188 g/eşdeğer arasında bulunmasıdır.
18. İstem 1'e göre bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemi olup, özelliği, 100 Pbw epoksi reçine bileşimi ve 27 Pbw kür maddesi/katalizör pasta bileşimi 10 içermesidir.
19. İstem 1'e göre bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemi olup, özelliği, 100 Phr epoksi reçine bileşimi ve 29-36 Phr kür maddesi/katalizör pasta bileşimi içermesidir.
20. İstem 1'e göre bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemi olup, özelliği, bahsedilen kür maddesi/katalizör pasta bileşiminin, kür maddesi/katalizör pasta bileşiminin toplam ağırlığına göre ağırlık olarak %46,00 oranında sikloalifatik poliamin içermesidir.
21. İstem 1'e göre bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemi olup, özelliği, bahsedilen kür maddesi/katalizör pasta bileşiminin, kür maddesi/katalizör pasta bileşiminin toplam ağırlığına göre ağırlık olarak %0,5 oranında silikon 20 diamin içermesidir.
22. İstem 1'e göre bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemi olup, özelliği, bahsedilen pasta karışımının, kür maddesi/katalizör pasta bileşiminin toplam ağırlığına göre ağırlık olarak %14,00 disiyandiamid ve %23,00 25 sebasik dihidrazid içermesidir.
23. İstem 1'e göre bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemi olup, özelliği, bahsedilen kür maddesi/katalizör pasta bileşiminin, kür maddesi/katalizör pasta bileşiminin toplam ağırlığına göre ağırlık olarak %10,00 oranında hızlandırıcı içermesidir.
- 30 24. İstem 1'e göre bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemi olup, özelliği, bahsedilen kür maddesi/katalizör pasta bileşiminin, kür maddesi/katalizör

pasta bileşiminin toplam ağırlığına göre ağırlık olarak %6,50 oranında hava salma/reoloji katkısı içermesidir.

- 5 **25.** İstem 1'e göre bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemi olup, özelliği, bahsedilen UV soğurucu ve/veya bloklayıcının, bis (1,2,2,6,6-pentametil-piperidil)sebasat ve/veya metil1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil sebasat olmasıdır.
- 26.** İstem 1'e göre bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemi olup, özelliği, bahsedilen termoplastik toklaştırıcının, modifiye PMMA blok-PBA(poli bütül akrilat)blok-PMMA blok termoplastik akrilik toklaştırıcılar olmasıdır.
- 10 **27.** İstem 1'e göre bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemi olup, özelliği, bahsedilen UV perdeli amin ışık stabilizörünün 1,6-heksandiamin, N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-polimer ile 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin; N-bütül-1-bütanamın ve N-bütül-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamin ile reaksiyon ürünleri olmasıdır.
- 15 **28.** İstem 1'e göre bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemi olup, özelliği, epoksi reçine bileşimi viskozitesinin kompleks katsayısının 150°C'de $t=0$ noktasında $\eta^* < 0,5-5$ Poise olmasıdır.
- 29.** İstem 1'e göre bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemi olup, özelliği, epoksi reçine bileşimi viskozitesinin kompleks katsayısının 150°C'de $t=300$ saniye noktasında $\eta^* > 104$ Poise olmasıdır.
- 20 **30.** İstem 1'e göre bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemi olup, özelliği, epoksi reçine bileşimi enerji kaybının 150°C'de 300 saniye sonra $\tan \delta < 0,1$ olmasıdır.
- 31.** İstem 1'e göre bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemi olup, özelliği, birinci reçinenin ikinci reçineye oranının 1:3 ila 1:9 olmasıdır.
- 25 **32.** Hızla kürlenebilen, izotermal presle kürlenebilen, 150°C'de üç dakikadan kısa sürede sıcak olarak kalıptan çıkarılabilen ve Sınıf A yüzey veren ve otomotiv iç kompozit parçaların üretiminde kullanılmaya uygun olan bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemini üretmeye yönelik bir yöntem olup,
- 30 aşağıdaki adımları içerir:

- bahsedilen epoksi reçine bileşimine ait tüm tekil bileşenlerin bir birinci hazneye eklenmesi ve karışımın 90°C'de 30 dakika karıştırılarak ısıtılması yoluyla epoksi reçine bileşiminin elde edilmesi;
 - 5 - bahsedilen kür maddesi/katalizör pasta bileşimine ait tüm tekil bileşenlerin bir ikinci hazneye eklenmesi ve bunların bir karıştırıcı ile 1000 rpm'de 15 dakika karıştırılması yoluyla bir kür maddesi/katalizör pasta bileşiminin elde edilmesi;
 - elde edilen epoksi reçine bileşiminin 65°C'de 3 saat ısıtılması;
 - 10 - ısıtılan epoksi reçinenin bir konteynere eklenmesi ve daha sonra aynı konteynere kür maddesi/katalizör pasta bileşiminin katılması;
 - sıcak eriyik epoksi reçine sistemini elde etmek üzere bunların 60°C'de 1000 rpm'de 6 dakika karıştırılması.
- 33.** İstem 32'ye göre bir yöntem olup, özelliği, kür maddesi/katalizör pasta bileşimini elde etme adımının, aşağıdaki adımları içermesidir:
- 15 - kür maddesinin bir sıvı sikloalifatik poliamin ve çift fonksiyonlu amino silikon içerisinde homojen olarak dağıtılmasıyla kür maddesi karışımının hazırlanması;
 - bunların bir karıştırıcıyla 1000 rpm'de 15 dakika karıştırılması;
 - 20 - karışıma islenmiş silika eklenmesi ve pasta kürleme bileşimini elde etmek üzere bunların bir karıştırıcıyla 1000 rpm'de 15 dakika karıştırılması.

TARİFNAME

BİR SICAK ERİYİK EPOKSİ REÇİNE SİSTEMİ VE YAPIMI İÇİN

5

PROSES

Buluşun Alanı

Mevcut buluş, hızlı kürlenebilen, izotermal sıcaklıkta presle kürlenebilen, 150°C'de
10 üç dakikadan kısa sürede sıcak olarak kalıptan çıkarılabilen ve Sınıf A (Class A)
yüzey veren ve otomotiv içi kozmetik kompozit parçaların üretiminde
kullanılmaya uygun olan bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemi ve bunun yapımına
yönelik bir işlem ile ilgilidir.

15 Önceki Teknik

Kompozit malzemelerin, örneğin otomotiv, havacılık/uzay ve denizcilik
uygulamaları gibi endüstriyel uygulamalarda kullanımı, aynı ağırlıktaki metaller ile
karşılaştırıldığında sergiledikleri daha yüksek mekanik mukavemet değerleri
sayesinde yakın yıllarda artmıştır. Mekanik mukavemetin malzeme yoğunluğuna
20 bölümüne özgül mukavemet denilir. Malzemenin özgül mukavemeti, özellikle
otomotiv, uçak, gemi ve savunma endüstrisinin parçaları için önemlidir. Ancak
kompozit malzemeler, pürüzlü gözenekli yüzey özellikleri bakımından sıkıntılıdır;
dolayısıyla beklentileri karşılayamamaktadır. Dolayısıyla ihtiyaçları karşılamak
üzere "Sınıf A" yüzey masterına ihtiyaç vardır. Otomotiv tasarımında bir Sınıf A
25 yüzeyi, yüksek etkinlik ve kaliteye sahip hatasız yüzeye sahip sınıflardan biridir.
Sınıf A yüzeyi, boyalarını kaplama ve kompozitlerin vs. yüzey kalitesini
tanımlamak için kullanılan bir muğlak terimdir. Sınıf A yüzeyleri, örneğin iğne
delikleri, çukurlar, portakal kabuğu vs. gibi yüzey kusurları sergilemezler. Bir
yüzey, gerek mat gerekse parlak olsun, Sınıf A kabul edilebilir, ancak tipik olduğu
30 üzere 90 üzerinde parlaklık değerlerine sahip yüzeylere Sınıf A yüzeyleri

denilmektedir. Yüzey pürüzlülüğü, bazı Sınıf A yüzeyleri için çok önemli bir parametredir. Çevresel şartlar (ışık, nem, kimyasallar ve ısı), gerçek yaşam kullanım şartları ve kütleme/kürleme sonrası şartlara dayanıklılığın, Sınıf A yüzeyler için, önceden belirlenmiş test uzunluklarında 2'den daha küçük ΔE renk değişimleri ile sonuçlanır olması beklenir.

Epoksi terimi, hem epoksit fonksiyonel grup için hem de fonksiyonel grubu içeren reçineler için kullanılır. Epoksi reçineler, asidik ve bazik kataliz şartları altında homo-polimerizasyon reaksiyonu verebilir veya çok fonksiyonlu epoksiler, çok fonksiyonlu primer, sekonder aminler, özel amidler, di-hidrazidler, diüronlar, poli karboksilik asitler, karboksilik asit anhidrürler, di veya poli fonksiyonel fenoller ve tioller ile tepkimeye girerek, çapraz bağlanmış polimerler verebilir. Bu ortak reaktiflere sıklıkla kür maddeleri denir ve ekzotermik reaksiyon veren ve başka grupların çapraz bağlanma reaksiyonunu katalize eden daha hızlı ortak reaktiflere ise katalizör/hızlandırıcı denir. Epoksi reçine termoset polimerler, doymamış polyester ve vinil ester termosetler ile karşılaştırıldığında, daha yüksek mekanik özelliklere, sıcaklık ve kimyasal dayanımına sahiptir. Epoksi reçineler tipik olarak boya, kaplama, lif apreleme, cam / karbon / aramid / bazalt / doğal lif ile güçlendirilmiş kompozitlerde ve yapışkanların formüllerinde kullanılır. Epoksi reçineler otomotiv endüstrisinde kendi Tg (camsı geçiş sıcaklığı) değerleri ile sınıflandırılır ve Tg < 120 °C durumuna düşük Tg, 120 °C < Tg < 180 durumuna orta Tg ve Tg > 180°C durumuna ise yüksek Tg denilir. Sıcak kalıptan çıkarılabilen prepreg malzemelerin Tg değerleri 170-180 °C'den büyüktür ve ısıl anlamda sıcak yapıştırma, sıcak boyama ve kataforez şartlarına dayanacak kadar kararlıdır.

Pek çok otomotiv kompozit malzemelerine yönelik prepreg kompozit malzemelerin üretimini hedefleyen tercih edilir tekniklerden biri, izotermal hızlı pres kürelemedir. Prepreg, en yüksek lif/reçine değerlerinden birine sahiptir ki bu durum özgül mukavemeti daha da artırır. Prepreg malzemeler ve otomotiv endüstrisi için prepreg malzeme ile üretilen kompozit parçalar kompozit veya başka parçalar Sınıf A yüzeyi gerektirir ve kompozit parça üretim sürelerinin ise son ürünün takt zamanına

yakın veya eşit olması gerekir. Takt süresi, bir birimin üretiminin başlangıcı ve sonraki birimin üretiminin başlangıcı arasındaki ortalama süredir ve bu üretim başlangıçları, müşterinin talep ettiği hıza karşılık gelecek şekilde ayarlanır. Otomotiv endüstrisi için hızlı kürlenme, Sınıf A gibi bir başka muğlak terimdir, ancak bu terim otomotiv endüstrisinde hususi taşıtlara yönelik takt süresi ile sınırlıdır ve tipik takt süresi 0.5 ve 2 dakika arasında bulunur. Otomotiv endüstrisindeki hızlı kür ihtiyacı, 5 dakikadan daha kısa olan kürlenme süresidir ve 3 dakikadan daha az olması daha iyidir ve 1-2 dakikalık takt sürelerine eşit olması en iyisidir. Epoksi reçine teknolojisinin güncel seviyesi, Sınıf A yüzey üretilebilen sıcak eriyik preprege yönelik kürlenme süresini, 3 dakikadan daha kısa sürede kürlenemeyecekleri şekilde sınırlandırmaktadır. Kalıpların soğutulması ve geri ısıtılması zaman alıcı prosesler olduğundan ve proses hızı daha önemli görüldüğünde bu durum, kompozit parçaları daha az tercih edilir kılar ve daha kısa bir takt süresi için bu aşamalarda harcanan zamanın kısaltılması önemlidir. Proses hızına verilen önem arttıkça, izotermal presli kürlenme, hızlı kürlenme ve kür sıcaklıklarında kalıptan sıcak olarak çıkarılabilme, otomotiv endüstrisindeki kompozit parça üretimi için daha önemli faktörler haline gelir.

Otomotiv endüstrisindeki kompozit parçalara yönelik bir başka zaman alıcı proses, Sınıf A yüzeylerindeki durumdan daha azdır ve genellikle parça detaylarında istenmeyen kayıplarla sonuçlanan ilave zaman alıcı yüzey işlemleri gerektirir. Dahası kompozit parçalar özel işlem gerektirir ve rutin otomotiv parçaları gibi işlenemezler. Bu durum kompozit parçaları, genel otomotiv uygulamaları için daha az tercih edilir hale getirir. Örneğin otomotiv parçaları, sıcak yapıştırma yapıştırma ve kataforez gibi sıcak proseslere maruz kalır. Önceki tekniğin düşük $T_g \leq 120^\circ\text{C}$ ve orta $T_g 120 - 150^\circ\text{C}$ değerleri sergileyen geleneksel prepreg malzemeleri, bu şartlara dayanamaz. Sonuç olarak geleneksel pres ile kürlenmiş prepreg malzemeleri, otomotiv uygulamaları için uygun değildir.

Önceki teknikte, sıcak eriyik epoksi prepreg uygulamaları, ayrıca Kimyasal B evreleme ve solvent içeren prepreg uygulamaları için bazı görsel prepreg reçine

sistemleri mevcuttur. Sınıf A yüzeyleri için, Sınıf A yüzeyi veren prepreg reçinelerin parametreleri belirli prepreleme/çevrim reoloji profili, %2'den daha az boşluk içeriği, yüksek lif ıslanması, ısı, nem, kimyasallar ve suya direnci olarak tanımlanır. Ancak önceki teknikte açıklanan bu sistemler ve yöntemler, Sınıf A yüzeyleri veren hızlı kompresyon kalıptan çıkarılabilen sıcak eriyik epoksi prepreg reçinelerin gerekli viskozite, yüzey, kür ekzotermi, son Tg, kürlenme hızı, çevresel dayanım, ısı dayanımı, UV dayanımı, yapışkanlık ve dökümlülük parametrelerini tamamen/yeterince tanımlamaz, önerilen sistemler gerek yüzey kalitesinde gerekse proses hızı veya son derece kısa raf ömürleri bakımından kendi dezavantajlarına sahiptir. Otomotiv iç kompozit parçalarında kullanılan otomotiv parçaları, OAA tekniği (tercihen pres) ile kürlenebilen, 3 dakikadan kısa sürede kürlenene, sıcak olarak kalıptan çıkarılabilen, kataforez ve sıcak yapıştırma prosesi için uygun yüksek Tg değerlerine sahip olan, Sınıf A yüzeyi veren, çevresel, kimyasal ve UV altında kararlı epoksi prepreg reçineleri gerektirir, açıklanan metotlar bu gerekliliklerin biri veya ikisinden daha azını karşılar. Sıcak eriyik reçine prepreg uygulama, pres kalıplama, Sınıf A yüzeyi özellikleri, hem prepreg üretimi hem de kompozit parça üretimi için çok kesin bir viskozite profili gerektirir. Dolayısıyla, otomotiv iç kompozit parçaların üretimi için kullanılacak sıcak eriyik epoksi reçine prepreg olarak kullanılacak olan, tam olarak tanımlanmış reçine bileşimine ve bu bileşimin parametrelerine yönelik bir ihtiyaç vardır.

Buluşun Kısa Açıklaması

25

Hızla kürlenebilen, izotermal sıcaklıkta presle kürlenebilen, 150°C'de üç dakikadan kısa sürede sıcak olarak kalıptan çıkarılabilen ve Sınıf A yüzey veren ve otomotiv iç kompozit kozmetik parçaların üretiminde kullanılmaya uygun olan, bir epoksi reçine bileşimi ve bir kür maddesi/katalizör pasta bileşimi içeren bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemi sağlanmaktadır. Buna göre bahsedilen reçine sistemi, bir birinci reçine ve bir ikinci reçine içeren bir epoksi reçine karışımı; en az bir

termoplastik toklaştırıcı; en az bir UV perdeli amin ışık stabilizörü; en az bir UV soğurucu ve/veya bloklayıcı; antioksidan olarak 1,3,5-tris(4-tert.-bütil-3-hidroksi-2,6-dimetilbenzil)-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)-trion; hava salma/reoloji ajanı olarak hidrofobik islenmiş silika (“fumed silica”) ve iç kalıp ayırma ajanı olarak diamino heksametildisiloksan içeren bahsedilen epoksi reçine bileşimini; ve 10 µm altında partikül boyutuna sahip disiyandiamid (DICY) ve 10 µm altında parçacık boyutuna sahip sebasik dihidrazid içeren bir pasta karışımı; diüronlar veya imidazoller içeren gruptan seçilen bir hızlandırıcı; sıvı kür maddesi olarak sikloalifatik poliamin; hava salınım/akış biçimi ajanı olarak islenmiş silika (“fumed silica”) ve lif-matris yapışma destekleyici olarak silikon diamin içeren bahsedilen kür maddesi/katalizör pasta bileşimini içerir.

Hızla kürlenebilen, izotermal presle kürlenebilen, 150°C'de üç dakikadan kısa sürede sıcak olarak kalıptan çıkarılabilen ve Sınıf A yüzey veren ve otomotiv iç kompozit parçaların üretiminde kullanılmaya uygun olan bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemini üretmeye yönelik bir yöntem: bahsedilen epoksi reçine bileşimine ait tüm tekil bileşenlerin bir birinci hazneye eklenmesi ve karışımın 90°C'de 30 dakika karıştırılarak ısıtılması yoluyla epoksi reçine bileşiminin elde edilmesi; bahsedilen kür maddesi/katalizör pasta bileşimine ait tüm tekil bileşenlerin bir ikinci hazneye eklenmesi ve bunların bir mikser ile tercihen 1000 rpm'de tercihen 15 dakika karıştırılması yoluyla bir kür maddesi/katalizör pasta bileşiminin elde edilmesi; elde edilen epoksi reçine bileşiminin 65°C'de 3 saat ısıtılması; ısıtılan epoksi reçinenin bir konteynere eklenmesi ve daha sonra aynı konteynere kür maddesi/katalizör pasta bileşiminin katılması; ve sıcak eriyik epoksi reçine sistemini elde etmek üzere bunların 60°C'de 1000 rpm'de 6 dakika karıştırılması adımlarını içerir.

Böylece, kesin olarak tanımlanmış bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemi ve bunun için bir üretim yöntemi sağlanır. Bu parametreler sayesinde reçine sistemi, otomotiv iç kompozit parçaların üretimi için kullanılacak sıcak eriyik epoksi reçine prepeg olarak kullanılır. Dahası bahsedilen epoksi reçine sistemi, hızlı kürlleme ihtiyacını

da karşılar.

Buluşun Amacı

- 5 Mevcut buluşun amaçlarından biri, otomotiv endüstrisinin hızlı kürlenme (kürlenme süresi 5 dakikadan kısadır ve 3 dakikadan kısa olması daha iyidir ve 1-2 dakikalık takt sürelerine eşit olması ise en iyisidir) ihtiyacını karşılayan bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemi sağlamaktır.
- 10 Mevcut buluşun amaçlarından biri, izotermal pres kürlenme ve sıcak kalıptan çıkarma için optimize edilmiş olan bir sıcak eriyik prepregin kullanımı ve bu prepreg izotermal pres kürlenme ve kürlenme sıcaklığında sıcak kalıptan çıkarma ile kompozit parçaların üretimidir.
- 15 Mevcut buluşun bir başka amacı, hızlı pres kürlenme ile Sınıf A kompozit yüzey kalitesi verebilen bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemi sağlamaktır.

Mevcut buluşun bir diğer amacı, 3 dakikadan daha kısa hızlı pres kürlenmesi sergileyen ve buna rağmen Sınıf A yüzeyleri verebilen sıcak eriyik epoksi reçine sisteminin bir üretim metodunu sağlamaktır.

Mevcut buluşun amaçlarından bir başkası, yüksek Tg değerine sahip olan (DSC ve DMA Tan δ ölçümüne göre 170 °C ve üzeri) ve kataforez, sıcak bağlanma ve sıcak kaplama uygulama şartlarına dayanmaya yeterli olan bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemidir.

Sekillerin Kısa Açıklaması

- Şekil 1;** pres kürlenme işlemine yönelik bir parametre grafiğini gösterir.
- Şekil 2;** Örnek 4'ün DMA kürlenme yönteminin bir grafiğini gösterir.
- 30 **Şekil 3;** Örnek 4'ün DMA kürlenme testi sonuçlarının bir grafiğini gösterir.

Buluşun Detaylı Açıklaması

Kompozit malzemelerin, örneğin otomotiv, havacılık/uzay ve denizcilik uygulamaları gibi endüstriyel uygulamalarda kullanımı, aynı ağırlıktaki metaller ile karşılaştırıldığında sergiledikleri daha yüksek mekanik mukavemet değerleri sayesinde yakın yıllarda artmıştır. Otomotiv endüstrisi için hızlı kürlenme önemlidir. Otomotiv endüstrisindeki hızlı kür ihtiyacı, 5 dakikadan daha kısa olan kürlenme süresidir ve 3 dakikadan daha az olması daha iyidir ve 1-2 dakikalık takt sürelerine eşit olması en iyisidir. Epoksi reçine teknolojisinin güncel seviyesi, Sınıf A yüzey üretilen sıcak eriyik preprege yönelik kürlenme süresini, 3 dakikadan daha kısa sürede kürlenemeyecekleri şekilde sınırlandırmaktadır. Ayrıca Sınıf A yüzeyleri, genellikle parça detaylarında istenmeyen kayıplarla sonuçlanan ilave zaman alıcı yüzey işlemleri gerektirir. Dahası kompozit parçalar özel işlem gerektirir ve rutin otomotiv parçaları ile işlenemez. Bu durum kompozit parçaları, genel otomotiv uygulamaları için daha az arzu edilebilir hale getirir. Önceki teknikte, sıcak eriyik epoksi prepreg uygulamaları için bazı görsel prepreg reçine sistemleri mevcuttur. Ancak önceki teknikte açıklanan bu sistemler ve metotlar, Sınıf A yüzeyleri veren hızlı kompresyon kalıptan çıkarılabilen sıcak eriyik epoksi prepreg reçinelerin gerekli viskozite, yüzey, kür ekzotermi, son Tg, kürlenme hızı, çevresel dayanım, ısı dayanımı, UV dayanımı, yapışkanlık ve dökümlülük parametrelerini tamamen/yeterince tanımlamaz, önerilen sistemler gerek yüzey kalitesinde gerekse proses hızı veya son derece kısa raf ömürleri bakımından kendi dezavantajlarına sahiptir. Dolayısıyla, otomotiv iç kompozit parçaların üretimi için kullanılacak sıcak eriyik epoksi reçine prepreg olarak kullanılacak olan, tam olarak tanımlanmış reçine bileşimine ve bu bileşimin parametrelerine yönelik bir ihtiyaç vardır. Dolayısıyla mevcut buluşla, hızla kürlenebilen, izotermal presle kürlenebilen, 150°C'de üç dakikadan kısa sürede sıcak olarak kalıptan çıkarılabilen ve Sınıf A yüzey veren ve otomotiv iç kompozit parçaların üretiminde kullanılmaya uygun olan bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemi ve bunun yapımına yönelik prosesler sağlanmaktadır.

Hızla kürlenebilen, izotermal presle kürlenebilen, 150°C'de üç dakikadan kısa sürede sıcak olarak kalıptan çıkarılabilen ve Sınıf A yüzey veren ve otomotiv iç kompozit parçaların üretiminde kullanılmaya uygun olan bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemi bir epoksi reçine bileşimi ve bir kür maddesi/katalizör pasta bileşimi içerir. Bahsedilen epoksi reçine bileşimi bir birinci reçine ve bir ikinci reçine içeren bir karışım; en az bir termoplastik toklaştırıcı (toplam bileşimin tercihen ağırlıkça %2,5-5'i oranında); en az bir UV perdeli amin ışık stabilizörü (toplam bileşimin tercihen ağırlıkça %0,70-1,5'i oranında); en az bir UV soğurucu ve/veya bloklayıcı (toplam bileşimin tercihen ağırlıkça %2,5-5'i oranında); antioksidan olarak 1,3,5-tris(4-tert.-bütil-3-hidroksi-2,6-dimetilbenzil)-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)-trion (toplam bileşimin tercihen ağırlıkça %0,1-0,5'i oranında); bir hava salma ajanı/reoloji ajanı olarak hidrofobik islenmiş silika (toplam bileşimin tercihen ağırlıkça %0,1-0,5'i oranında) ve bir içten kalıp ayırma ajanı olarak diamino heksametildisiloksan (toplam bileşimin tercihen ağırlıkça %0,25-1,25'i oranında) içerir. Bahsedilen kür maddesi/katalizör pasta bileşimi ise 10 µm altında parçacık boyutuna sahip disiyandiamid (DICY) ve 10 µm altında partikül boyutuna sahip bir sebasik dihidrazid içeren bir pasta karışımı; diüronlar veya imidazoller içeren (10 µm altında parçacık boyutunda veya sıvı formda) (tercihen fonksiyonelleştirilmiş diüron ve/veya N'-(3,4-diklorofenil)-N,N-dimetilüre) gruptan seçilen bir hızlandırıcı içerir. Bahsedilen kür maddesi/katalizör pasta bileşimi ayrıca sıvı kür maddesi olarak sikloalifatik poliamin; bir hava salma/reoloji ajanı olarak islenmiş silika ve bir lif-matris yapışma destekleyici olarak silikon diammin içerir.

Mevcut buluşun bir yapılanmasına göre birinci reçine fenolik novalak ve/veya bisfenol A içerir ve birinci epoksi reçinenin molekül ağırlığı ise 500 atomik kütle biriminden (AMU, *atomic mass unit*) daha az olur. İkinci reçine ise epoksi fenolik novalak ve/veya epoksi kresol novalak içerir ve birinci epoksi reçinenin molekül ağırlığı 550 - 1700 atomik kütle birimi (AMU, *atomic mass unit*) arasında bulunur.

Mevcut buluşun bir yapılanmasına göre epoksi reçine bileşimi tercihen epoksi reçine bileşiminin toplam ağırlığına göre ağırlık yüzdesi olarak %10-30 kadar

9081.138

birinci reçine içerir. Epoksi reçine bileşimi tercihen epoksi reçine bileşiminin toplam ağırlığına göre ağırlık yüzdesi olarak %60-82,5 kadar ikinci reçine içerir.

5 Mevcut buluşun bir yapılanmasına göre sıcak eriyik epoksi reçine sistemi 100 Pbw epoksi reçine bileşimi ve 27 Pbw kür maddesi/katalizör pasta bileşimi içerir. Sıcak eriyik epoksi reçine sistemi ayrıca tercihen 100 Phr epoksi reçine bileşimi ve 29-36 Phr kür maddesi/katalizör pasta bileşimi içerir.

10 Mevcut buluşun alternatif bir yapılanmasına göre bahsedilen kür maddesi/katalizör pasta bileşimi, kür maddesi/katalizör pasta bileşiminin toplam ağırlığına göre ağırlık yüzdesi olarak %46,00 sikloalifatik poliamin; %0,5 silikon diamin; %14,00 oranında, 10 µm altında parçacık boyutuna sahip disiyandiamid; %23,00 oranında, 10 µm altında parçacık boyutuna sahip sebasik dihidrazid; %10,00 diüronlar ve %6,50 Sprenat D17 içerir.

15 Mevcut buluşun bir yapılanmasına göre ikinci reçinenin hızlı kürlenmeye yönelik EEW değeri tercihen 215-220 g/eşdeğer, daha fazla tercih edildiği haliyle 175-188 g/eşdeğer arasında bulunur. 1200 ila 1700 veya daha iyi olarak 550 ila 700 atomik kütle birimine karşılık gelen ortalama molekül ağırlığı.

20 Mevcut buluşun bir yapılanmasına göre düşük molekül ağırlıklı epoksi fenolik novalak, bisfenol A epoksi, birinci reçinenin hızlı kürlenmeye yönelik EEW değeri tercihen 215-220 g/eşdeğer, daha fazla tercih edildiği haliyle 175-188 g/eşdeğer arasında bulunur. Ortalama molekül ağırlığı 500 atomik kütle biriminin altındadır.

25 Mevcut buluşun bir yapılanmasına göre, bu buluşta tarif edilen hızlı kür maddesi/katalizör pasta bileşimi için sikloalifatik poliaminin AHEW (amin hidrojen eşdeğer ağırlık) değeri, kür ekzoterm limitlerini karşılamak üzere tercihen 50 ve 70 g/eşdeğer arasında, daha fazla tercih edildiği haliyle 55 ve 65 g/eşdeğer
30 arasında bulunur.

Mevcut buluşun bir başka yapılanmasına göre bahsedilen UV soğurucu ve/veya bloklayıcı ile bis (1,2,2,6,6-pentametil-piperidil)sebasatsebasat ve/veya metil 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil sebasatsebasat kastedilir. UV perdeli amin ışık stabilizörü tercihen 1,6-heksandiamin, N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-
5 polimer ile 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin olur ve N-bütül-1-bütanamin ve N-bütül-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamin ile reaksiyon ürünleri tercih edilir. Epoksi reçineler, sararma ve hatta UV soğurma durumunda kimyasal olarak ayrışma eğilimi gösterir. UV soğurucular ve bloklayıcılar, epoksi reçine sistemini ve karbon elyafı korumak için gereklidir.

10

Mevcut buluşun bir yapılanmasına göre bahsedilen antioksidan olarak 1,3,5-tris(4-tert-bütül-3-hidroksi-2,6-dimetilbenzil)-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)-trion kullanılır. Antioksidan, UV soğurucu ve/veya bloklayıcı katkı ile başka sinerjistik etkiler için kullanılır. Amin grupları, zaman içerisinde havadaki oksijen ile
15 reaksiyona girerek ve ayrıca kür şartları altında sıcak havaya maruz kalarak sararma eğilimine girer. Bu problemi önlemek amacıyla antioksidan kullanılır. Diğer taraftan içten kalıp ayırma ajanı olarak tercihen diamino heksametildisiloksan (CAS Numarası: 107-46-0) kullanılır. İçten kalıp ayırma ajanı, kalıbın ayrılmasını kolaylaştırmak için kullanılır.

20

Mevcut buluşun bir yapılanmasına göre bahsedilen termoplastik toklaştırıcı olarak tercihen PMMA blok-PBA (poli bütül akrilat)blok-PMMA blok termoplastik akrilik toklaştırıcılar (tercihen yüksek polarite ile modifiye edilmiş olanları) kullanılır. Termoplastik toklaştırıcı ajanlar mevcut buluşta tercihen kullanılır, çünkü bunlar
25 reçinenin saydamlığını etkilemez. Termoplastik toklaştırıcı ayrıca soğuk kalıptan ayrılma davranışını, yüzey kalitesini iyileştirir ve reçinenin viskozitesini artırır. Dahası hidrofobik isli silika, hava salma/reoloji ajanı olarak kullanılır. Bahsedilen ajanın en düşük miktarı, toplam epoksi reçine bileşimi ağırlığının %0,5'inden %2'si kadarına karşılık gelir, ancak katmanlar arası özellikleri etkilemeyecek şekilde
30 kullanılır ki bu durum epoksi reçinede %0,1'e karşılık gelir.

Mevcut buluşun bir yapılanmasına göre epoksi reçine bileşimi, hava salma/reoloji ajanı olarak hidrofobik islenmiş silika içerir. Bahsedilen ajanın sıcak eriyik epoksi reçinelerde kullanılmasının sebebi, reçinelerin düşük sıcaklıklarda çok yüksek viskozite, ancak prepreg üretim sıcaklıklarında ve ayrıca kalıplama sıcaklıklarında çok düşük viskoziteler göstermelerinin beklenmesidir.

Mevcut buluşa göre kür maddesi/katalizör pasta bileşimi, birbirleri içinde çözünmeyen katı ve sıvılar içerir viskozitenin bu karışımlarda artması gerekir dolayısıyla %0 ila 6,5 oranında dimetildiklorosilan amin hidrojen eşdeğer ağırlığı) kullanılır.

Mevcut buluşun bir yapılanmasına göre bahsedilen epoksi reçine bileşimi tercihen sıvı silikon diamin içerir. Bu madde lif-matris yapışmasını, çizilme direncini ve ozmoz direncini desteklemek için kullanılır. İçten kalıp ayırma ajanı olarak da kullanılır. Bahsedilen epoksi reçine bileşimi %1'den daha az (toplam bileşimin ağırlığı) sıvı silikon diamin içerir, çünkü silikon içeren katkı boyanabilirliği yüksek yüzdelerde olumsuz yönde etkiler.

Mevcut buluşun bir yapılanmasına göre Chemtrend-Zyvax Chemlease IC25 (patentli kimyasal) içten kalıp ayırma ajanı olarak kullanılır, BASF Chimasorb 2020 (1,6-heksandiamin, N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-polimer ile 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin, N-bütül-1-bütanamın ve N-bütül-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamin ile reaksiyon ürünleri, CAS: 192268-64-7) ve/veya BASF Tinuvin 770 DF (CAS: 41556-26-7 EC: 255-437-1 bis (1,2,2,6,6-pentametil-piperidil)sebasat, CAS: 82919-37-7 EC: 280-060-4 metil 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil sebasat) tercihen hem UV perdeli amin ışık stabilizörü olarak hem de UV soğurucu olarak kullanılır Sonox 3114 (1,3,5-tris(4-tert.-bütül-3-hidroksi-2,6-dimetilbenzil)-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)-trion) tercihen antioksidan olarak kullanılır, Acrylic Arkema Nanostrength M52N (yüksek polarite ile modifiye edilmiş PMMA blok-PBA(poli bütül akrilat)blok-PMMA blok termoplastik akrilik toklaştırıcı) tercihen toklaştırıcı olarak kullanılır, BYK A 530 ürünü hava salma

katkısı olarak kullanılır, Evonik Degussa Spernat D17 (CAS No: 68611-44-9, Silane, diklorodimetil-, silika ile reaksiyon ürünleri) reoloji katkı, köpüklenme önleyici ve/veya topaklanma önleyici ajan olarak kullanılır ve TEGOMER® A-Si 2322 (sıvı silikon diamin) ise tercihen lif-matris yapışma destekleyici, çizilme engelleyici ve/veya içten kalıp ayırma ajanı olarak kullanılır.

Tablo 1, buluş konusu epoksi reçine bileşiminin bir temsili formülasyonunu gösterir.

Kimyasalların tipi	Ağırlık % min	Ağırlık % maks	EEW g/ekv Min	EEW g/ekv Maks
Düşük m.a. epoksi fenol novalak ve/veya bisfenol A	10	30	145	195
Yüksek m.a. epoksi fenolik novalak ve/veya epoksi kresol novalak	82,5	60	175	235
Termoplastik toklaştırıcı	2,5	5	-	-
UV perdeli amin ışık stabilizörü	0,70	1,5	-	-
UV soğurucu	2,5	5	-	-
Antioksidan	0,1	0,25	-	-
Hava salma/reoloji ajanı	0,1	0,5	-	-
İçten kalıp ayırma	0,25	1,25	-	-
Hava salma/reoloji katkısı	0	0,5	-	-

Tablo 1

10

Mevcut buluşun bir yapılanmasına göre, epoksi reçine bileşiminin kürlenme reolojisi, aşağıdaki gibidir. Epoksi reçine bileşimi viskozitesinin kompleks katsayısı 150°C'de t=0 noktasında tercihen $\eta^* < 0,5-5$ Poise seviyesindedir. Epoksi reçine bileşimi viskozitesinin kompleks katsayısı 150°C'de t=300 saniye noktasında tercihen $\eta^* > 104$ Poise seviyesindedir. Epoksi reçine bileşiminin enerji kaybı 150°C'de 300 saniye sonra $\tan \delta < 0,1$ 'dir.

15

Mevcut buluşun bir yapılanmasına göre epoksi reçine, birinci reçine ve ikinci reçinenin bir karışımıdır ve birinci reçinenin ikinci reçineye oranı 1:3 ila 1:9'dur

20

tarif edilen reoloji profili gerekliliklerini karşılamak amacıyla pres kürleme şartları, sıcak eriyik prepreg uygulamaları, Sınıf A yüzeyi bu reçine bileşimi buluşta:

5 Tablo 2, hızla kürlenebilen, izotermal presle kürlenebilen, sıcak kalıptan çıkarılabilen sıcak eriyik epoksi için kullanılmaya uygun bir epoksi reçine bileşimine yönelik ideal viskozite profilini gösterir.

	20 °C	40 °C	50 °C	65 °C	75 °C
Viskozite kompleks katsayısı η^* (Poise)	10 ⁶ ila 2x10 ⁶	1000 ila 2x10 ⁴	1000 ila 2x10 ⁴	50 ila 500	40 ila 60
Kayıp modülü G'' (Pa)	10 ⁶ Pa ila 10 ⁷ Pa	-	-	-	-
Depolama modülü G' (Pa)	0,2x10 ⁶ Pa ila 4x10 ⁶ Pa	-	-	-	-
Orta yapışkanlık için G' (Pa)	-	-	100 ila 2000	-	-
İyi sarılabilirlik ve yapışkanlık	-	-	$0.9 \leq G'/\eta^*$ (Pa /Pa s) ≤ 2.0	-	-
Enerji kaybı	-	-	$\tan \delta \gg 5$	-	-

Tablo 2

10 Mevcut buluşun bir yapılanmasına göre 10 µm altında parçacık boyutuna sahip DICY (tercihen Alzchem Dyhard 100S) ve 10 µm altında parçacık boyutuna sahip sebasik dihidrazid bu buluşta saydam epoksi matrisi için, UV ve hava şartlarına daha iyi dayanım için bir kür maddesi karışımı olarak kullanılır. Hızlandırıcı olarak,

10 µm partikül boyutu altında veya sıvı formda diüronlar (tercihen UR 200 veya UR500) veya imidazoller (tercihen EM-I 4, ya da DYHARD® Fluid AC11) kullanılır. Bahsedilen maddelerde sıvı kür maddesi sikloalifatik poliamin (tercihen Aradur® 40) içinde dağıtılır. Kür maddesi süspansiyonunu stabilize etmek ve
5 topaklanmayı önlemek amacıyla islenmiş silika (tercihen toplam ağırlığın %7,5'i) kullanılır (tercihen Evonik Spernat D17). Lif-matris yapışma destekleyici olarak di amino ile sonlanmış silikonlar, örneğin TEGOMER® A-Si 2322 kullanılır. Di amino ile sonlanan silikonlar aynı zamanda çizilmeye karşı dayanım için ve içten kalıp ayırma ajanı ve karışımın daha da stabilize edilmesi için kullanılır.

10

Hızla kürlenebilen, izotermal presle kürlenebilen, 150°C'de üç dakikadan kısa sürede sıcak olarak kalıptan çıkarılabilen ve Sınıf A yüzey veren ve otomotiv iç kompozit parçaların üretiminde kullanılmaya uygun olan bir sıcak eriyik epoksi reçine sistemini üretmeye yönelik bir yöntem, aşağıdaki adımları içerir:

15

- bahsedilen epoksi reçine bileşimine ait tüm tekil bileşenlerin bir birinci hazneye eklenmesi ve karışımın 90°C'de 30 dakika karıştırılarak ısıtılması yoluyla epoksi reçine bileşiminin elde edilmesi;

- bahsedilen kür maddesi/katalizör pasta bileşimine ait tüm tekil bileşenlerin bir ikinci hazneye eklenmesi ve bunların bir mikser ile tercihen 1000 rpm'de
20 tercihen 15 dakika karıştırılması yoluyla bir kür maddesi/katalizör pasta bileşiminin elde edilmesi;

- elde edilen epoksi reçine bileşiminin 65°C'de 3 saat ısıtılması;

- ısıtılan epoksi reçinenin bir konteynere eklenmesi ve daha sonra aynı konteynere kür maddesi/katalizör pasta bileşiminin katılması;

25

- sıcak eriyik epoksi reçine sistemini elde etmek üzere bunların 60°C'de 1000 rpm'de 6 dakika karıştırılması.

Bu buluşta açıklanan yöntemin bir başka yapılanmasında, sıvı veya kristalli katı/tuz formda olmayan epoksi reçine bileşimi bileşenleri, örneğin yüksek molekül ağırlıklı
30 epoksiler, UV katkıları, antioksidan ve termoplastik toklaştırıcılar, sıcak eriyik epoksi reçine sistemi hazırlanmadan önce kendi erime sıcaklıklarında 3 saat eritilir.

Bu buluşta açıklanan yöntemin bir başka yapılanmasında, kür maddesi/katalizör pasta bileşiminin elde edilmesi adımı, kür maddesinin bir sıvı sikloalifatik poliamin ve çift fonksiyonlu amino silikon içerisinde homojen şekilde dağıtılması yoluyla
5 kür maddesi karışımının hazırlanması; bunların bir mikser ile 1000 rpm'de 15 dakika karıştırılması; karışıma islenmiş silika eklenmesi ve pasta formundaki kür bileşimini elde etmek için bunların bir karıştırıcı ile 1000 rpm'de tercihen 15 dakika karıştırılması adımlarını içerir.

10 **Örnek 1:**

Örnek 1'in epoksi reçine bileşimi, tablo 4 içerisinde verilir. Örnek 1 kapsamındaki epoksi reçine bileşiminin hazırlanması; epoksi reçine hazırlanmadan önce sıvı veya kristalli katı/tuz formda olmayan tekli bileşenlerin (EPN 1138, Toughener M52N,
15 Cimassorb 2020, Tinuvin 770DF ve Antiox SONOX 3114) kendi erime sıcaklıklarında 3 saat eritilmesi, erimiş olanlar da dâhil olmak üzere tüm tekil bileşenlerin bir çözünme haznesine eklenmesi ve Örnek 1'in epoksi reçine formülasyonunu elde etmek üzere karıştırılarak 90° C'de 30 dakika ısıtılması adımlarını içerir.

20

Mevcut buluşun bir alternatif yapılanmasına göre Chemtrend-Zyvax Chemlease IC25 (patentli kimyasal) içten kalıp ayırma ajanı olarak kullanılır, BASF Chimasorb 2020 (1,6-heksandiamin, N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-polimer ile 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin, N-bütül-1-bütanamın ve N-bütül-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamin ile reaksiyon ürünleri, CAS: 192268-64-7) ve/veya
25 BASF Tinuvin 770 DF (CAS: 41556-26-7 EC: 255-437-1 bis (1,2,2,6,6-pentametil-piperidil)sebasat, CAS: 82919-37-7 EC: 280-060-4 metil 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil sebasat) tercihen UV katkısı olarak kullanılır, Sonox 3114 (CAS-Numarası: 40601-76- 1,3,5-tris(4-tert.-bütül-3-hidroksi-2,6-dimetilbenzil)-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)-trion) tercihen antioksidan olarak kullanılır, Acrylic
30 Arkema Nanostrength M52N (yüksek polarite ile modifiye edilmiş PMMA blok-

PBA(poli bütül akrilat)blok-PMMA blok termoplastik akrilik toklaştırıcı) tercihen toklaştırıcı olarak kullanılır, BYK A 530 ürünü hava salma katkısı olarak kullanılır, Evonik Degussa Spernat D17 (CAS No: 68611-44-9, Silane, diklorodimetil-, silika ile reaksiyon ürünleri) reoloji katkısı, köpüklenme önleyici ve/veya topaklanma önleyici ajan olarak kullanılır ve TEGOMER® A-Si 2322 (sıvı silikon diamin) ise tercihen lif-matris yapışma destekleyici, çizilme engelleyici ve/veya içten kalıp ayırma ajanı olarak kullanılır.

Reçine bileşimi	Kimyasalın kimliği	Kimyasalların tipi	Ağırlık %
EPN 1183	CAS: 28064-14-4 epoksi fenol novalak	Düşük m.a. epoksi fenol novalak	21
EPN 1138	CAS: 28064-14-4 epoksi fenol novalak	Yüksek m.a. epoksi fenol novalak	62
Toklaştırıcı M52N	Acrylic Arkema Nanostrength M52N (yüksek polarite ile modifiye edilmiş PMMA blok-PBA(poli bütül akrilat)blok-PMMA blok termoplastik akrilik toklaştırıcı	Termoplastik toklaştırıcı	5
Chimassorb 2020	1,6-Heksandiamin, N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-polimer ile 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin; N-bütül-1-bütanamin ve N-bütül-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamin ile reaksiyon ürünleri tercih edilir, CAS: 192268-64-7	UV perdeli amin ışık stabilizörü	1,5
Tinuvin 770 DF	CAS: 41556-26-7 EC: 255-437-1 bis (1,2,2,6,6-pentametil-piperidil)sebasat, CAS: 82919-37-7 EC: 280-060-4 metil 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil sebasat	UV soğurucu	7
Antiox SONOX 3114	CAS numarası: 40601-76- 1,3,5-tris(4-tert.-bütül-3-hidroksi-2,6-dimetilbenzil)-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)-trion	Antioksidan	0,5
Airrel BYK A 530	CAS No: 68611-44-9, Silan, diklorodimetil-, silika ile reaksiyon ürünleri	Hava salma/reoloji ajanı	1
Intrel IC25	patentli kimyasal	İçten kalıp ayırma	0,25
Sipernat D17	CAS No: 68611-44-9, Silan, diklorodimetil-, silika ile reaksiyon ürünleri	Hava salma/reoloji katkısı	1,75
Toplam			100

Tablo 4

Reometre parametreleri

Paralel levha 2mm aralık ve 25mm levhalar

Kesme gerilmesi (titreşimli)

5 Genlik $\tau = 3$ Pa

Frekans $f = 1$ Hz

$T = 25-180$ °C doğrusal

Yukarıdaki gibi ayarlı parametreler ile reometre sonuçları:

80°C'deki viskozite, 27 Poise

10

Örnek 2:

Örnek 2'nin kür maddesi/katalizör pasta bileşimi, tablo 5 içerisinde verilir. Örnek 2

kapsamındaki epoksi reçine bileşiminin hazırlanması; kür maddesinin %46'lık bir

kısma bir sıvı sikloalifatik poliamin ve %0,5 çift fonksiyonlu amino silikon ile

15 homojen şekilde dağıtılması ve bunların bir karıştırıcıda tercihen 1000 rpm'de

tercihen 15 dakika karıştırılması yoluyla %23 sebasik dihidrazid, %14

disiyandiamid ve %10 hızlandırıcı içeren bir kür maddesi karışımının hazırlanması;

karışıma %0,25 ila 7,5 (tercihen %6,5) islenmiş silika viskozite değiştirici %6,5

20 eklenmesi ve kür maddesi/katalizör pasta bileşimini elde etmek üzere bunların bir

karıştırıcı ile tercihen 1000 rpm'de tercihen 15 dakika karıştırılması adımlarını

içerir.

Kür maddesi/katalizör pasta bileşimi	Kimyasalın kimliği	Kimyasalların tipi	Ağırlıkça Yüzde (%)
Aradur® 40	Sıvı kür maddesi	CAS Numarası: 6864-37-5 , 4,4'-Metilenbis(2-metilsikloheksilamin)	%46,00
TEGOMER® A-Si 2322	lif-matris yapışma destekleyici, çizilme önleyici ve/veya içten	Aminoalkil fonksiyonel polidimetilsiloksan	%0,5

	kalıp ayırma ajanı		
Dyhard 100S	Katı kür maddesi	CAS: 461-58-5, disiyandiamid	%14,00
Sebasik dihidrazid parçacık boyutu <10µm	Katı kür maddesi	CAS: 925-83-7, sebasik dihidrazid	%23,00
UR 200	Hızlandırıcı	CAS: 330-54-1 , fonksiyonelleştirilmiş diüron, N'-(3,4-dillorofenil)-N,N-dimetilüre	%10,00
Sipernat D17	Hava salma/reoloji katkısı	(CAS No: 68611-44-9, silan, diklorodimetil-, silika ile reaksiyon ürünleri)	%6,50
Toplam			%100,00

Tablo 5**Örnek 3:**

Örnek 3, Örnek 1'in epoksi reçine bileşimini ve Örnek 2'nin kür maddesi/katalizör pasta bileşimini içeren bir sıcak eriyik prepreg uygulama reçine sistemidir. Pvw değerleri, tablo 6 içerisinde verilir. Bahsedilen örnek, epoksi reçine bileşiminin 65 °C'de 3 saat ısıtılması; ısıtılan epoksi reçinenin bir konteynere eklenmesi ve daha sonra bu konteynere kür maddesi/katalizör pasta bileşiminin eklenmesi; bunların tercihen 60° C'de tercihen 1000 rpm'de tercihen 6 dakika karıştırılması yoluyla hazırlanmıştır.

10

Reçine bileşeni	Pbw
Epoksi Örnek 1	100
Kür maddesi/katalizör Örnek 2	27

Tablo 6

Reometre parametreleri

Paralel levha 2mm aralık ve 25mm levhalar

Kesme gerilmesi (titreşimli)

15 Genlik tau = 3 Pa

Frekans f = 1 Hz

T = 25-180 °C doğrusal

9081.138

Reometre sonuçları,

50°C, 1330 Poise

60°C, 340 Poise

70°C, 110 Poise

5 80°C, 60 Poise

90°C, 25 Poise

İzotermal reoloji

- Sıcaklıkta izotermal kürleme
- 10 • Deney 60 saniye veya kompleks viskozitesi 10^4 Poise değerine (jelleşme süresi) ulaşırsa daha kısa sürer

Reoloji kür döngüsü

1. 50C'den 160C'ye, 1,33C/dk hız,
- 15 2. 160C 5 dakika izotermal veya kompleks viskozitesi 10^4 Poise değerine (jelleşme süresi) ulaşırsa daha kısa

Örnek 3 reçine karışımının reçine banyo sıcaklığı 60 ve 70 °C, reçine emprenyeleme sıcaklıkları 70 ve 80 °C ve çeşitli kürlenme sıcaklıkları 120, 140,

20 150 °C'deki izotermal reoloji sonuçları.

	İzotermal Sıcaklıklı Reoloji Çalışmaları					
Örnek 3	60°C	70°C	80°C	120°C	140°C	150°C
Başlangıç Viskozitesi	210 Poise	68 Poise	28 Poise	6 Poise	4 Poise	1,2 Poise
Viskozitede %20'lik artış için geçen süre	18,1 dakika	14,6 dakika	11,6 dakika	3,9 dakika	3,3 dakika	3,1 dakika
Viskozitenin çift katına çıkması için geçen süre	>60 dakika	>60 dakika	31,8 dakika	5,8 dakika	3,5 dakika	3,2 dakika

9081.138

104 viskozitedeki süre	>60 dakika	>60 dakika	42,2 dakika	6,6 dakika	4,2 dakika	3,8 dakika
------------------------------	------------	---------------	----------------	---------------	---------------	---------------

Reçine banyosu, emprenyeme ve kürlenme adımlarının etkisini simüle etmek üzere Örnek % reçine karışımının çeşitli sürelerde ve sıcaklıklardaki reoloji kürlenme deneyi sonuçları

Sıcaklık Rampası Deneyi Örnek 3					
1/saniye	Poise olarak Viskozite				Saniye olarak süre
50°C $0.9 \leq G'/\eta^* \leq 2$	65°C 50 ila 500	75°C 40-60 (t=0- 30)	85°C 10- 25	150°C $\eta^* < 0,5$	süre 150°C t=0- $\eta^* = 10^4$ Poise
1,2	203	58	18	1,2	228

5

70°C'ye kadar film uygulaması için uygundur, ancak 80°C'de kalış süresi 10 dakika ile sınırlıdır. Ayrıca örneğin reometre kürlenmesi, reçine sistemlerine ait reoloji profilinin iki kademeli sıcak eriyik prepreg uygulaması ve Sınıf A yüzey veren pres kalıplama için ideal olduğunu gösterir.

10

Örnek 3'ün hızlı kürlenme özellikleri, tavsiye edilen kürlenme sıcaklıklarında reometre ve sıcak levhalı jelleşme sürelerinde test edilmiştir ve tipik olduğu üzere kürlenme süresi bu sıcaklıkta jelleşme süresinin iki katıdır. Örnek 3, 150°C'de 3 dakikada kürlenir.

Başlangıç Karışım Viskozitesi	70°C'de [Pas]	68
Jelleşme süresi (sıcak levha)	150°C'de [sn]	186
Jelleşme süresi (reometre)	150°C'de [sn]	228

15

Örnek 3'ün kürlenmiş matris özellikleri (80 °C'de 30 dakika → 150 °C'de 60 dakika kürlenme) test edilmiştir.

Camsı Geçiş Sıcaklığı (DSC ile Tg) [°C]	O.s.'dan 150°C'ye artış (10C/dk) 150 °C'de 5 dk 150'den 210°C'ye (10C/dk)	163
--	---	-----

	İzotermal pres 160 °C'de, kalıp o.s.'de Kalıbın 160 °C'ye ulaşması beklenir 160 °C'de 5 dk 160'den 210°C'ye (10C/dk)	168
	İzotermal pres 180 °C'de, kalıp o.s.'de Kalıbın 180 °C'ye ulaşması beklenir 180 °C'de 5 dk 180'den 210°C'ye (10C/dk) 210 °C'de kür sonrası 30 dk	170
	o.s.'dan 210°C'ye, 210°C'de 5 dk, 100°C'ye soğutma	175
Tg DMA 1Hz, 3°C/dk	E' başlangıcı	166
	Tanδ maksimumu	181
	E'' maksimumu	172
Çekme testi	Çekme dayanımı (MPa)	61
	Çekme modülü (MPa)	3007
	Maksimumdaki uzama (%)	1,6
Basınç Testi	Sıkışma dayanımı (MPa)	116
	Maksimumdaki sıkışma gerilmesi (%)	4
Esneme testi	Esneme dayanımı (MPa)	120
	Esneme modülü (MPa)	3500
	Maksimumdaki uzama (%)	4
Kırılma özellikleri bükülme kertik testi	Kırılma tokluğu K1C, [MPa√m]	1,2
	Kırılma enerjisi G1C, [J/m ²]	370

Örnek 4:

Örnek 3, %56 prepreg lifi üzerinde %44 reçine olarak 245 gsm Toray T300 3K karbon dengeli kumaş üzerine kaplanır Kupon testleri için Örnek 4'ün prepregine pres kütleme parametreleri uygulanır ve testin detayları aşağıda verilir ve pres kütleme parametre grafiği şekil 1 içerisinde gösterilir.

10 Rampa hızı: Konsolide prepregler 150 °C'de önceden ısıtılmış kalıba yüklenir

Kür döngüsü: 150 °C ±5°C'de 5 dakika, 30 bar levha basıncı

Soğutma: Kürlenen parçalar soğutma yapılmadan kalıptan çıkarılır (sıcak kalıptan alma).

Kür sonrası döngü: 150 °C \pm 5°C'de fırında 6 saat

- 5 Örnek 4'ün prepreği ile pres kür döngüsü 150°C 7 bar izotermal şartlarına göre üretilen presle kürlenmiş kompozit parçaların özellikleri:

0° Gerilme	Mukavemet (MPa)	600
	Modül (MPa)	67
	Poisson oranı (en düşük karelere uydurma)	0.049
	Poisson oranı (Chord)	0.049
0° Esneme	Mukavemet (MPa)	800
	Modül (MPa)	52
Kısa kiriş (ILSS)	Mukavemet (MPa)	68
	Modül (MPa)	605
Düzlemsel kesilmede	Mukavemet %5 (MPa)	80
	Maks. mukavemet (MPa)	120
	Modül (MPa)	3200
Tg (°C) (DMA)	E' başlangıcı	172
	Tan δ maksimumu	185
	E'' maksimumu	178
DSC Tg (°C)	Sapma noktası	173

- Örnek 4'ün sıcak kalıptan çıkarılabilirliği DMA ile test edilmiştir. Kürlenmemiş prepreğlerin DMA kürlenme çalışmaları, presle doğru kürlenme parametrelerini belirlemek, kürlenme şartları/süresini, sıcak kalıptan çıkarılabilme ve ayrıca Tg gelişimini kontrol etmek için yapılır. Prepreğlerin DMA kürlenmesi, pres kürlenme simülasyonu için özellikle uygundur. Tg gelişimi ve TDS uygunluğu, Örnek 4'e ait prepreğin kürlenme şartlarının DMA ile çalışılmasını önermiştir. Ayrıca prepreg 85 dakika 250 °C'ye maruz bırakılmış ve böylece Tg'nin azalıp azalmadığını görmek üzere kataforez etkileri simüle edilmiştir. DMA testleri esnasında Tg değeri 5°C'den fazla etkilenmemiş ve dolayısıyla bu prepreğin kataforezde, başka sıcak kaplama ve sıcak yapıştırma uygulamalarında kullanılması güvenlidir. Örnek 4'e yönelik DMA kürlenme yöntemi grafiği, şekil 2 içerisinde verilir. Ayrıca şekil 3, Örnek 4'ün DMA kürlenme testi sonuçlarını gösteren bir grafiktir.

Örnek 4'ün kürlenme sonuçları tablosu

Ts	t	f	D	x	G'	G''	Tan delta
[-C]	[s]	[Hz]	[N]	[mm]	[MPa]	[MPa]	[]
182,69	4673,00	1,00	34,99	2,48	72,33	8,36	0,12
181,42	14264,00	1,00	35,01	2,58	69,10	8,45	0,12
184,45	23653,00	1,00	35,02	2,66	66,94	8,08	0,12
177,71	26769,00	1,00	35,00	2,46	72,76	8,59	0,12

5

Tek tabakalı Örnek 4'ün oda sıcaklığı depolama modülü yaklaşık 165Mpa seviyesindedir, 150C'de 5 dakika kürlenmeden sonra depolama modülü 116Mpa seviyesindedir 150C'de kendi oda sıcaklığı mukavemetinin %70'i ve bu prepreg sıcak olarak kalıptan çıkarılabilir.

10

Örnek 4'ün DMA sonuçları:

$\text{Tan } \delta \text{ Tg} - \text{Tkür} = 35 \text{ } ^\circ\text{C} > 15 \text{ } ^\circ\text{C}$

$\text{Tan } \delta_{\text{fark}} = \text{Tan } \delta_{\text{soğutma}} - \text{Tan } \delta_{\text{ısıtma}} (182,69 - 181,42) = 1,27 \text{ } ^\circ\text{C} < 5 \text{ } ^\circ\text{C}$

15

Kür sıcaklığında 5 dakika sonraki depolama modülü deney sonunda izotermal/depolama modülü (oda sıcaklığına soğutmadan sonra) $(116/165) = 0,7 > 0,65$

Örnek 5,

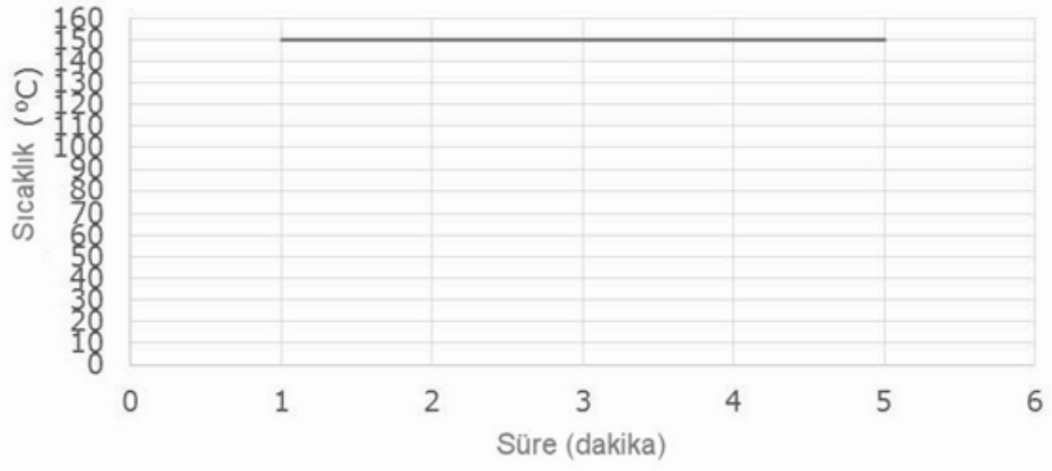
20

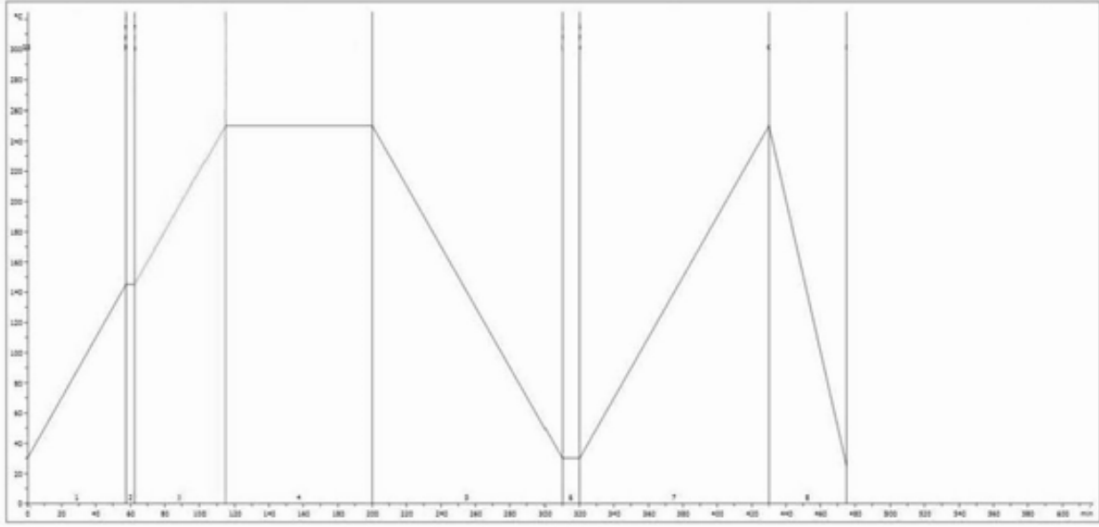
Isı stabilite testi Örnek 1 ve Örnek 2 içerisinde gerçekleştirilir ve böylece bir otomotiv parçasının üretim prosesi esnasında maruz kaldığı çeşitli şartlardaki stabilite izlenir. Prepreg uygulamalarında kullanılan epoksi reçineler genellikle kürlenmede 120 °C ila 180 °C, kürlenme sonrasında 100°C ila 200 °C, kataforezde 60 25 ila 250 °C ve sıcak yapıştırırmada 200 ve 300 °C gibi yüksek sıcaklıklara maruz kalır bu sıcaklıkta kürlenmiş prepreg parçalarının N₂ ve O₂ altında ağırlığının %5'ini kaybetmemesi gerekir.

Örnek 1 ve Örnek 2'nin N₂ ve O₂ altında %2, %5, %10, %50'de TGA ağırlık kaybı ve kül içeriği tablosu

	Örnek 1		Örnek 2	
	N2	O2	N2	O2
%2,000 kayıp	25°C	250°C	150°C	150°C
%5,000 kayıp	270°C	280°C	210°C	208°C
%10,00 kayıp	300°C	300°C	230°C	234°C
%50,00 kayıp	420°C	470°C	300°C	295°C
Kül	%14	%0,1	%6,7	%6

- 5 Örnek 3'e ait reçine sisteminin alt bileşenleri hem O₂ hem de N₂ altında TGA ile incelenir, reçine sistemleri 210 °C'ye kadar stabildir (%5 ağırlık kayıpları). Bu stabilite, Örnek 3'ün reçine sisteminin sıcak işleme yöntemlerinde, yani işlem şartları 210°C'ye varan sıcaklıklara yer veren kütleme, ardıl kütleme, sıcak kaplama ve sıcak yapıştırma proseslerinde kullanılmak için güvenli olduğunu gösterir.

**Şekil 1**



Şekil 2

