



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

234 289

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 04 05 83
(21) (PV 3118-83)

(51) Int. Cl.³ C 08 G 59/40;
C 08 L 63/00

(40) Zveřejněno 31 08 84
(45) Vydáno 01 03 87

(75)

Autor vynálezu PATEV NIKOLAJ ing.,
LACHMANN ZDENĚK ing., PRAHA

(54) Latentní epoxidový systém

Latentní epoxidové systémy, použitelné jako jednosložková epoxidová lepidla, impregnační lázně pro výrobu prepregů s výztuží nebo pro technologie přesného navíjení, jednosložkové rozpouštědlové nebo práškové nátěrové hmoty, odlévací a lisovací hmoty, obsahují latentní tvrdidla, která vytvrzují až při zvýšení teploty nad cca 100 °C. Tím je dosaženo dlouhé životnosti systémů, umožňující skladovatelnost až jeden rok do doby vytvrzování. Podle vynálezu se v systémech užívají organické polyepoxidy, obsahující funkční 1, 2 - epoxiskupiny a latentní směsné tvrdidlo složené jednak z 2 až 15 hmotnostních dílů substituované mono- a/nebo bismočoviny, a jednak z 0,1 až 10 hmotnostních dílů vícefunkčního fenolu nebo směsi jednotlivých vícefunkčních fenolů, zejména s hydroxyskupinami ve vzájemné poloze orto nebo para, a jejich hydroxy-, amino-, a aminohydroxyderivátů, ve vztahu k 100 hmotnostním dílům nemodifikované epoxidové pryskyřice dianového typu s epoxiekvivalentem 0,50 mol/100 g.

Systém se vytvrzuje při teplotě 100 až 190 °C po dobu 200 až 3 min za případného působení tlaku 0,05 až 30 MPa a při dotvrzování při teplotách 140 až 190 °C po dobu 20 až 1 h bez působení tlaku.

Vynález se týká složení latentního epoxidového systému, zejména ve vztahu k délce jeho životnosti před vytvrzováním, a k výši teploty a délce doby vytvrzování.

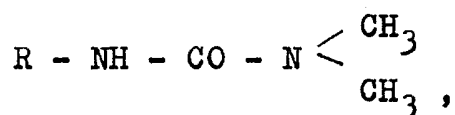
Latentní epoxidové systémy zahrnují například epoxidová jednosložková lepidla vhodná pro lepení vysoce namáhaných konstrukčních součástí, dále prepregy na bázi uhlíkových, skleněných i jiných vyztužujících vláken, vhodné pro výrobu prostorově utvářených součástí zformovaných za tepla, nebo epoxidová pojiva využívaná při technologiích tažení a přesného navíjení, ale i nátěrové hmoty nanášené v roztoku nebo v prášku, a konečně i licí typy epoxidových pryskyřic, používané pro výrobu součástí odléváním, a lisovací hmoty. Latentní epoxidové systémy obsahují latentní tvrdidla, která za normální i mírně zvýšené teploty do cca 50 - 60°C s použitou epoxidovou pryskyřicí nereagují, nebo reagují pouze v silně omezeném rozsahu. K vytvrzení latentního epoxidového systému může dojít teprve za vyšších teplot v rozsahu 120 - 190°C. Tato vlastnost latentních tvrdidel umožňuje uchovávat latentní epoxidové systémy ve formě jednosložkového lepidla, prepregu, rozpouštědlové nebo práškové nátěrové hmoty, nebo impregnační lázně za normální teploty podle typu tvrdidla až po dobu jednoho roku v nezměněném stavu bez vlivu na následnou vytvrzovací reakci. Životnost těchto latentních epoxidových systémů lze ještě prodloužit jejich uchováváním při teplotách pod bodem mrazu.

Pro latentní epoxidové systémy se dosud používají samostatně různá latentní tvrdidla. Mezi nimi je i substituovaná mono- a bismočovina nebo vícefunkční fenol, s nimiž epoxidové systémy vytvrzují při teplotách 125 - 130°C za dobu cca 60 minut. I když se v daném případě jedná o vytvrzovací hodnoty, které leží ve spodním rozsahu hodnot dosahovaných ostatními známými latentními tvrdidly, je z hlediska snižování energetické náročnosti vytvrzování a zkracování výrobních časů žádoucí dále usilovat o snížení těchto hodnot.

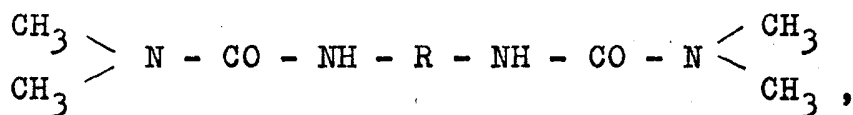
Řešeným problémem je složení takového latentního epoxidového systému, který by při přiměřené délce životnosti vyžadoval poměrně nízké vytvrzovací teploty a krátké doby

vytvrzování při dodržení potřebných výsledných mechanických a fyzikálních vlastností vytvrzeného epoxidového systému.

Problém je řešen podle vynálezu latentním epoxidovým systémem na bázi jednak organických polyepoxidů, obsahujících funkční 1, 2 - epoxiskupiny, jednak dalších složek, jako jsou například organická rozpouštědla včetně reaktivních rozpouštědel, anorganické a /nebo organické výztuže, reaktivní kapalné kaučuky nebo jiné flexibilizátory, plniva, nadouvadla, barviva, retardéry hoření, a další pomocné látky, a jednak tvrdidla, sestávajícího ze substituované monomočoviny nebo substituované bismočoviny nebo z vícefunkčních fenolů. Podstata vynálezu spočívá v tom, že latentní epoxidový systém ^{obsahuje} 100 hmotnostních dílů organických polyepoxidů, obsahujících funkční 1, 2 - epoxiskupiny, například ze 100 hmotnostních dílů epoxidové pryskyřice dianové, dianové bromované nebo chlorované, cykloalifatické, epoxinovolakové, vícefunkční - obsahující dusík, nebo vzájemných kombinací těchto epoxidových pryskyřic, směsné tvrdidlo, složené jednak z 2 - 15 hmotnostních dílů buďto substituované monomočoviny obecného vzorce



kde R je jednovazný aromatický radikál, například nesubstituovaný fenyl, metylfenyl, p - chlorfenyl nebo dichlorfenyl, a/nebo substituované bismočoviny obecného vzorce



kde R je dvojvazný aromatický radikál, například nesubstituovaný fenylene, metylfenylene, dimethylfenylene nebo metylendifenylene, a jednak z 0,1 - 10 hmotnostních dílů vícefunkčního fenolu nebo směsi jednotlivých vícefunkčních fenolů, zejména s hydroxyskupinami ve vzájemné poloze orto nebo para, a jejich hydroxy-, amino-, a aminohydroxy-derivátů. Dávkování jednotlivých složek směsného tvrdidla je vztaženo na nízkomolekulární nemodifikovanou epoxidovou pryskyřici dianového typu s epoxiekvivalentem 0,50 mol/100 g.

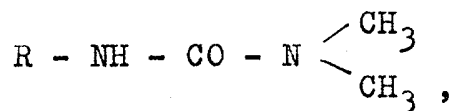
Latentní epoxidové systémy podle vynálezu vykazují životnost přesahující dobu jednoho měsíce při teplotě skladování 20°C, a sníženou teplotu vytvrzování od 100°C v porovnání s latentními epoxidovými systémy, obsahujícími vícefunkční fenoly samostatně nebo substituované mono-, nebo bismočoviny samostatně bez přísady vícefunkčních fenolů. Příznivou vlastností směsného tvrdidla je výborná rozpustnost vícefunkčních fenolů v rozpouštědlech a epoxidových pryskyřicích, která vylučuje sedimentaci tvrdidla a tím zaručuje homogenní rozložení mechanických vlastností vytvrzených epoxidových systémů.

Latentní epoxidový systém podle vynálezu se skládá z epoxidové pryskyřice, dalších složek, a směsného tvrdidla.

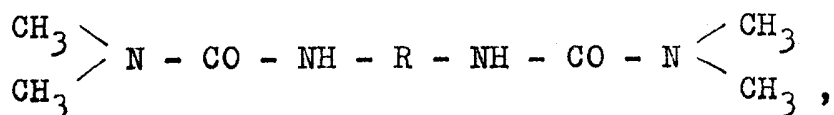
Obecně použitelné jsou epoxidové pryskyřice dianové, dianové bromované nebo chlorované, cykloalifatické, epoxinovolakové, vícefunkční - obsahující dusík, jakož i vzájemné kombinace uvedených typů pryskyřic.

Dalšími možnými složkami jsou anorganické a/nebo organické výztuže, například s vyztužujícími vlákny skleněnými, uhlíkovými a organickými typu aromatického polyamidu, a to ve formě sekaných vláken, rovingů, rohoží či tkanin, a dále flexibilizátory, organická rozpouštědla včetně reaktivních, plniva, nadouvadla, barviva, retardéry hoření, a jiné pomocné látky. Dávkování těchto dalších složek ve vztahu k uvedenému typu epoxidové pryskyřice je závislé na účelu použití výsledného latentního epoxidového systému.

Směsné tvrdidlo sestává ze dvou složek. První složkou je substituovaná monomočovina obecného vzorce



kde R je jednovazný aromatický radikál, například nesubstituovaný fenyl, metylfenyl, p-chlorfenyl nebo dichlorfenyl, a/nebo substituovaná bismočovina obecného vzorce



kde R je dvojvazný aromatický radikál, například nesubstituovaný fenylen, metylfenylen, dimetylfenylen nebo metylendifenylen, kde při použití jednotlivých typů močoviny samostatně nebo při jejich vzájemném smísení v libovolném poměru se užije dávkování 2 - 15 hmotnostních dílů, vztažených na nízkomolekulární nemodifikovanou epoxidovou pryskyřici dianového typu s epoxiekvivalentem 0,50 mol/100 g.

Druhou složkou je vícefunkční fenol a/nebo směs jednotlivých vícefunkčních fenolů, zejména s hydroxyskupinami ve vzájemné poloze orto nebo para, a jejich hydroxy-, amino-, a aminihydroxy-deriváty, například hydrochinon, pyrogallol, hydroxyhydrochinon nebo pyrokatechin s dávkováním 0,1 - 10 hmotnostních dílů, vztažených na uvedený typ nemodifikované epoxidové pryskyřice.

Směsné tvrdidlo se používá buď ve formě roztoku, například v etylenglykolmonometyléteru, do impregnačních lázní nebo rozpouštědlových nátěrových hmot, nebo ho je možno rozpustit v předežhřáté epoxidové pryskyřici uvedeného typu při teplotě cca 80°C, případně ho lze použít ve formě pasty, připravené nejprve smísením menšího hmotnostního podílu epoxidové pryskyřice uvedeného typu se stanoveným hmotnostním podílem příslušné směsi substituované močoviny a vícefunkčního fenolu s následným dispergováním, například na třecím tříválci.

Teplotu vytvrzování připravených latentních epoxidových systémů lze volit v rozmezí 100 - 190°C v závislosti na dávkování jednotlivých složek, požadované délce vytvrzovací doby a požadovaných výsledných vlastnostech vytvrzeného epoxidového systému. Latentní směsné tvrdidlo podle vynálezu umožňuje vytvrzování již při teplotě 100°C po dobu 200 min. Zvyšováním teploty se doba vytvrzování podstatně zkracuje, takže při 120°C trvá již jen 30 min, a při 150°C pouze 5 - 10 min. S výhodou se používá dvoustupňového vytvrzování, kterým se například u součástí, vyráběných za působení tlaku ve formách, jednak zkracuje doba tváření součástí ve formách, a jednak se zvyšují jejich výsledné mechanické a fyzikální vlastnosti. V tom případě se například prepregové součásti nejprve ve formách tváří za působení tlaku 0,05 - 1 MPa při

teplotách 110 - 140°C po dobu 180 - 15 min načež se po vyjmutí z forem dotvrzují bez působení tlaku při teplotách 140 - 190°C po dobu 20 - 1 h.

Vyšší účinek, dosažený u latentních epoxidových systémů užitím směsného latentního tvrdidla, vyplývá z výsledné doby želatinace u dosavadních systémů a u systému podle vynálezu porovnáním bodů želatinace, stanovených podle československé státní normy číslo 64 0341 užitím těchto tvrdidel:

Substituovaná bismočovina:

CHS - Epoxy 15, výrobce Spolek pro chemickou
a hutní výrobu národní podnik

(Spolchemie) 100 hmotnostních
dílů

2,4 tolylen bis (N, N'- dimetylmočovina) 5 hmotnostních
dílů

doba želatinace při 115°C 28 minut

Vícefunkční fenol:

CHS - Epoxy 15, výrobce Spolchemie 100 hmotnostních dílů

hydrochinon 24 hmotnostních dílů

doba želatinace při 115°C > 1 000 minut

Směsné tvrdidlo:

CHS - Epoxy 15, výrobce Spolchemie 100 hmotnostních dílů

2,4 tolylen bis (N, N'- dimetyl-
močovina) 5 hmotnostních dílů

hydrochinon 3 hmotnostní díly

doba želatinace při 115°C 16 minut.

Latentní epoxidové systémy podle vynálezu jsou použitelné jako jednosložková epoxidová lepidla, impregnační lázně pro výrobu prepregů se skleněnou uhlíkovou, organickou, či jinou výztuží, jednosložkové rozpouštědlové nebo práškové nátěrové hmoty, impregnační lázně pro technologie vyžadující dlouhou životnost epoxidových systémů, mezi které patří například přesné navíjení, a dále jsou použitelné jako odlévací a lisovací hmoty.

Jako příklady provedení vynálezu budiž uvedeny dva typické latentní epoxidové systémy užívané v praxi.

Příklad č. 1 - Prepreg pro teplotní aplikace

1. Použije se latentní epoxidový systém, skládající se z :
100 hmotnostních dílů nemodifikované epoxinovolakové pryskyřice bodu měknutí (prsten - koule)
32 - 48°C, s epoxiekvivalentem
0,52 mol/100 g, například obchodního označení Epoxy EN - 15, výrobce Výzkumný ústav syntetických pryskyřic a laků (VÚSPL),
42 hmotnostních dílů nemodifikované nízkomolekulární epoxidové pryskyřice dianového typu s epoxiekvivalentem 0,48 - 0,53 mol/100 g, například obchodního označení CHS - Epoxy 15, výrobce Spolchemie,
5 hmotnostních dílů substituované N, N - dimetyl - N' - fenylmočoviny,
2,5 hmotnostních dílů hydrochinonu.

Z uvedeného epoxidového systému se připraví impregnační roztok v etylenglykolmonometyléteru s výslednou viskozitou v rozmezí 20 - 25 sec/4 mm Ford (25°C).

2. Připraveným impregnačním roztokem se naimpregnuje jednosměrná skleněná tkanina gramáže 215 g/m², například obchodního označení typ 92 145, výrobce Interglas GmbH. Vznikne impregnovaný polotovár prepregu, který se po odpaření rozpouštědla předželatínuje při teplotě 100°C po dobu 5 min. Po předželatínaci je prepreg hotový, jeho skladovatelnost a tím i délka životnosti latentního epoxidového systému dosahuje při teplotě 20°C minimálně jeden měsíc.
3. Pro výrobu laminátových součástí se prepreg vytvrzuje lisováním ve formě při teplotě 120°C a tlaku 0,45 MPa po dobu 30 min., a předběžně vytvrzená laminátová součást se po vyjmutí z formy dotvrzuje při teplotě 180°C po dobu 180 min. Hotová laminátová součást vykazuje tyto mechanické vlastnosti:

teplota zkoušení	20°C	80°C
mez pevnosti v ohybu (MPa)	1150	1060
modul pružnosti z ohybu (GPa)	42,0	40,5

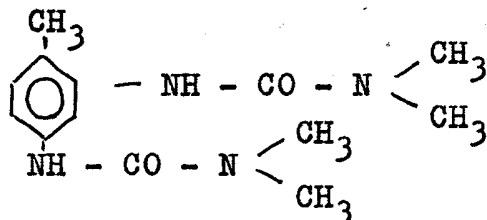
Příklad č. 2 - Výroba laminátových trubek technologií přesného navíjení

1. Použije se latentní epoxidový systém skládající se z :

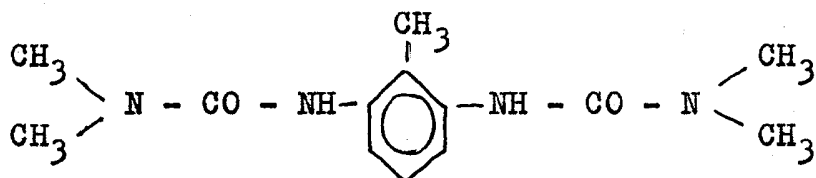
100 hmotnostních dílů nízkomolekulární epoxidové pryskyřice dianového typu, modifikované reaktivním rozpouštědlem s epoxiekvivalentem 0,50 - 0,58 mol/100 g, obchodního označení CHS - Epoxy 110 BG - 15, výrobce Spolchemie,

5 hmotnostních dílů kapalného butadienakrylonitrilového kaučuku, terminovaného karboxilovými skupinami s obsahem 0,057 mol těchto skupin na 100 g tohoto kaučuku, a s obsahem 26 % hmotnostních akrylonitrilových skupin,

6 hmotnostních dílů izomerní směsi substituované bismočoviny v hmotnostním poměru A:B = 80:20, kde A) je 2,4 tolylen bis (N, N'-dimethylmočovina) vzorce



B) je 2,6 tolylen bis (N, N'-dimethylmočovina) vzorce



2,5 hmotnostních dílů pyrokatechinu.

Postup přípravy uvedeného epoxidového systému je následující.

Nejprve se smísí 6 hmotnostních dílů uvedené bismočoviny, 2,5 hmotnostních dílů pyrokatechinu a 20 hmotnostních dílů uvedené epoxidové pryskyřice. Do této směsi se vsypou skleněné kuličky o $\varnothing$ 3 - 5 mm v množství 50 % hmotnostních této směsi a směr s kuličkami se zhomogenizuje rychlomíchač-

kou. Ke zhomogenizované směsi s kuličkami se přidá zbylých 80 hmotnostních dílů uvedené epoxidové pryskyřice a 5 hmotnostních dílů uvedeného kaučuku. Nově vzniklá směs se zhomogenizuje, načež se z ní na sítu oddělí kuličky a tím je vytvořena impregnační lázeň z uvedeného epoxidového systému o viskozitě 75 s / 6 mm Ford (25°C).

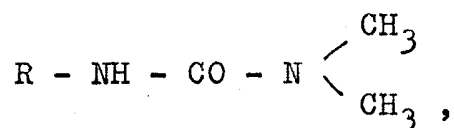
2. Impregnační lázni se prosytí skleněný roving o síle elementárního vlákna 10 μm , s počtem 60 sdružených pramenců, sklo E, například roving typu 701, výrobce Vertex národní podnik. Prosycený roving se navíjí na separovaný ocelový trn ve směru podloženém výpočtem, například 50 % rovingu ve směru kolmém na osu trubky, 10 % rovingu ve směru odkloněném od kolmého směru na jednu stranu o 45°, 10 % rovingu ve směru odkloněném na druhou stranu o 45°, 15 % rovingu ve směru odkloněném od kolmého směru na jednu stranu o 60°, a 15 % rovingu ve směru odkloněném na druhou stranu o 60°.
3. Navinutý polotovar laminátové trubky se na ocelovém trnu v peci vytvrdí při teplotě 120°C po dobu 60 min.
Z laminátové trubky vyříznuté vzorky o tloušťce 8 mm s obsahem skla 75 % hmotnostních vykazují tyto mechanické vlastnosti:

teplota zkoušení	20°C
mez pevnosti v ohybu (MPa)	600
modul pružnosti z ohybu (GPa)	25
rázová houževnatost kJ/m ² (Charpyhokladivo)	350

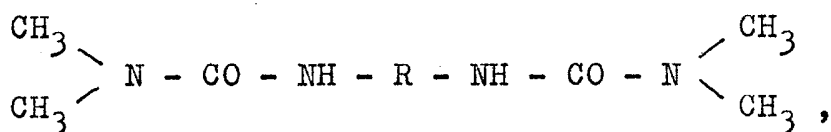
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

234 289

Latentní epoxidový systém na bázi jednak organických polyepoxidů obsahujících funkční 1, 2 - epoxiskupiny, jednak dalších složek, jako jsou například organická rozpouštědla včetně reaktivních rozpouštědel, anorganické a/nebo organické výztuže, reaktivní kapalně kaučuky nebo jiné flexibilizátory, plniva, nadouvadla, barviva, retardéry hoření, a další pomocné látky, a jednak tvrdidla, sestávajícího ze substituované monomočoviny nebo substituované bismočoviny nebo z vícefunkčních fenolů, kterýžto systém vykazuje schopnost vytvrzení při teplotě 110 - 130°C po dobu 200 - 20 min., vyznačený tím, že ^{obsahuje na} 100 hmotnostních dílů organických polyepoxidů, obsahujících funkční 1, 2 - epoxiskupiny, například ^{na} 100 hmotnostních dílů epoxidové pryskyřice dianové, dianové bromované nebo chlorované, cykloalifatické, epoxinovolakové, vícefunkční - obsahující dusík, nebo vzájemných kombinací těchto epoxidových pryskyřic směsné tvrdidlo, složené jednak z 2 - 15 hmotnostních dílů buďto substituované monomočoviny obecného vzorce



kde R je jednovazný aromatický radikál, například nesubstituovaný fenyl, metylfenyl, p-chlorfenyl nebo dichlorfenyl, a/nebo substituované bismočoviny obecného vzorce



kde R je dvojvazný aromatický radikál, například nesubstituovaný fenylen, metylfenylen, dimethylfenylen nebo metylendifenylen, a jednak z 0,1 - 10 hmotnostních dílů vícefunkčního fenolu nebo směsi jednotlivých vícefunkčních fenolů, zejména s hydroxyskupinami ve vzájemné poloze orto nebo para, a jejich hydroxy-, amino-, a aminohydroxy-derivátů, přičemž dávkování jednotlivých složek směsného tvrdidla je vztaženo na nízkomolekulární nemodifikovanou epoxidovou pryskyřici dianového typu s epoxiekvivalentem 0,50 mol/100 g.