



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

233 068

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 04 05 83
(21) (PV 3117-83)

(51) Int. Cl.³ C 08 G 59/44,
C 08 L 63/00

(40) Zveřejněno 17 07 84
(45) Vydáno 01 01 87

(75)

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

(54) Latentní epoxidový systém

Latentní epoxidové systémy obsahují latentní tvrdidla, která za normální nebo mírně zvýšené teploty do 50 - 60 °C s použitou epoxidovou pryskyřicí nereagují, nebo jen v silně omezeném rozsahu. K vytvrzení dochází až při zvýšení teploty za případného působení tlaku. Podle vynálezu se k 100 hmotnostním dílům organických polyepoxidů, obsahujících funkční 1, 2 - epoxiskupiny, přidá směsné tvrdidlo, složené z 0,5 - 15 hmotnostních dílů substituované bismočoviny a 15 - 0,25 hmotnostních dílů dikyandiamidu, přičemž dávkování směsného tvrdidla je vztaheno na nízkomolekulární nemodifikovanou epoxidovou pryskyřici dianového typu s epoxiekvivalentem 0,50 mol/100 g. Systém se vytvrzuje při teplotě 100 - 190 °C po dobu 200 - 3 min., za případného působení tlaku 0,05 - 30 MPa s následným do-tvrzením při teplotách 140 - 190 °C bez působení tlaku.

Vynález se týká latentního epoxidového systému, složeného z organických polyepoxidů, obsahujících funkční 1, 2 - epoxiskupiny, a z latentního tvrdidla na bázi dikyandiamidu nebo bismočoviny.

Řešeným problémem je snížení vytvrzovací teploty latentního epoxidového systému a zkrácení doby vytvrzování při dodržení nebo prodloužení délky životnosti tohoto systému.

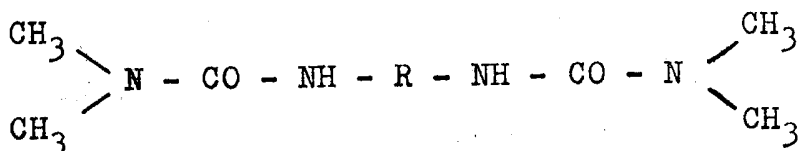
Latentní epoxidové systémy obsahují latentní tvrdidla, která za normální nebo mírně zvýšené teploty do cca 50 - 60°C s použitou epoxidovou pryskyřicí nereagují, nebo reagují jen v silně omezeném rozsahu. K vytvrzení dojde až za vyšších teplot v rozsahu 120 - 190°C za případného působení zvýšeného tlaku. Tato vlastnost předurčuje latentní epoxidové systémy k použití v rozsáhlé oblasti různých aplikací. Jsou to například jednosložková epoxidová lepidla, vhodná pro lepení vysoce namáhaných kovových konstrukčních součástí, prepregy na bázi uhlíkových, skelných i jiných vyztužujících vláken, epoxidová pojiva využívaná při technologiích tažení a přesného navíjení, práškové nebo rozpouštědlové nátěrové hmoty, impregnační lázně, a podobně. Před vytvrzením lze latentní epoxidové systémy podle účelu použití a druhu jejich složení skladovat po dobu až jednoho roku v nezměněném stavu a bez vlivu na následnou vytvrzovací reakci. Životnost těchto systémů lze ještě prodloužit jejich uchováváním při teplotách pod bodem mrazu.

V uvedených latentních epoxidových systémech se dosud nejvíce používají jako latentní tvrdidla samostatně dikyandiamid, aromatické diaminy - 4,4'-diaminodifenylsulfon, 4,4'-diaminodifenylmetan, komplexy fluoridu boritého, některé anhydridy dikarbonových kyselin, a substituované mono- a bismočoviny. Jsou také známa tvrdidla na bázi kombinace substituovaných monomočovín s dikyandiamidem.

Nejrozšířenější z uvedených latentních tvrdidel, například pro výrobu jednosložkových epoxidových lepidel a prepregů, je dikyandiamid. Jeho nevýhodou je špatná rozpustnost v epoxidových pryskyřicích i v organických rozpouštědlech a nutnost vytvrzování latentních epoxidových systémů

při teplotách 160 - 180°C, a to i v případě urychlení terciálními nebo kvarterními aminy, má-li se vytvrzovací doba pohybovat v technologicky únosném rozsahu, neboť snížení vytvrzovací teploty vyžaduje neúměrně dlouhou dobu vytvrzování. Například impregnační lázeň, vytvořená se směsí 100 hmotnostních dílů nízkomolekulární epoxidové pryskyřice dianového typu s epoxiekvivalentem 0,48 - 0,53 mol/100 g, obchodního označení CHS - Epoxy 15, výrobce Spolek pro chemickou a hutní výrobu národní podnik (Spolchemie), a ze 7 hmotnostních dílů dikyandiamidu, vykazuje podle normy ČSN 64 0341 dobu želatinace při teplotě 115°C delší než 1000 min.

Vytvrzování při teplotách nad 140°C je nutné u většiny latentních epoxidových systémů, obsahujících uvedená známá latentní tvrdidla. Snížení vytvrzovací teploty bylo možno dosáhnout pouze na úkor životnosti latentního epoxidového systému. Výjimku tvoří použití substituované monomočoviny, jako je například N, N - dimethyl- N' - P' - chlorfenylmočovina, nebo její kombinace s dikyandiamidem, a použití bismočoviny obecného vzorce

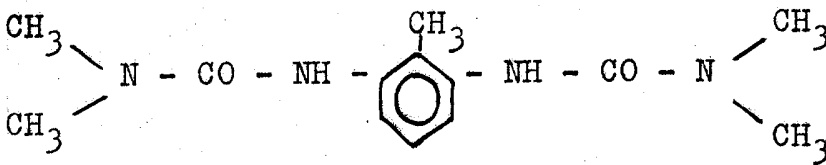


kde R je dvojkvasný aromatický radikál, jako je nesubstituovaný fenylen, metylfenylen, dimetylfenylen nebo metylendifenylen. Latentní epoxidové systémy obsahující substituované močoviny nebo kombinace substituovaných monomičovín s dikyandiamidem je možno vytvrzovat při teplotách 125 - 130°C po dobu cca 60 min.

Nevýhodou substituovaných monomočovín a jejich kombinací s dikyandiamidem je jejich horší rozpustnost v epoxidových pryskyřicích a v organických rozpouštědlech. Další nevýhodou substituovaných monomočovín při jejich výrobě je obtížnější dostupnost monoizokyanátů, které tvoří jednu z výchozích surovin.

Například impregnační lázeň, vytvořená ze směsí nemodifikované nízkomolekulární epoxidové pryskyřice dianového typu s epoxiekvivalentem 0,48 - 0,53 mol/100 g v množství 100 hmotnostních dílů v poměru k 3 hmotnostním dílům bismočoviny

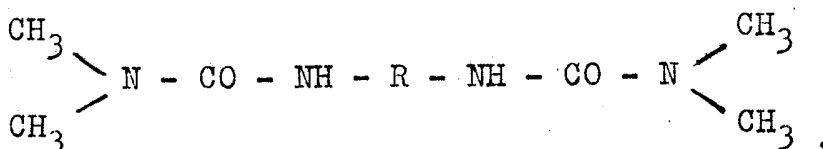
vzorče



má dobu želatínace podle normy ČSN 64 0341 55 min. při teplotě vytvrzování 115°C. I když se v daném případě jedná o vytvrzovací teploty, které leží ve spodním rozsahu hodnot dosahovaných ostatními známými latentními tvrdidly, je z hlediska dalšího snižování energetické náročnosti vytvrzování a zkracování výrobních časů žádoucí dále usilovat o snížení těchto hodnot.

Problém je řešen podle vynálezu latentním epoxidovým systémem na bázi jednak organických polyepoxidů, obsahujících funkční 1, 2 - epoxiskupiny, jednak na bázi 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 na bázi tvrdidla sestávajícího z dikyandiamidu nebo substituované bismočoviny.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že se latentní epoxidový systém skládá ze 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, a ze s.ěsného tvrdidla, složeného jednak z 15 - 0,25 hmotnostních dílů dikyandiamidu, a jednak z 0,5 - 15 hmotnostních dílů substituované bismočoviny obecného vzorce



kde R je dvojvazný aromatický radikál, například nesubstituovaný fenylen, metylfenylen, dimethylfenylen nebo metylendifenylen, přičemž dávkování jednotlivých složek směsného tvrdid-

la je vztaženo na nízkomolekulární nemodifikovanou epoxidovou pryskyřici dianového typu s epoxiekvivalentem 0,50 mol/100 g.

Výhodou latentního epoxidového systému se směsným tvrdidlem podle vynálezu je výrazné zkrácení doby vytvrzování při poměrně nízké teplotě. Například u impregnační lázně vytvořené ze směsi 100 hmotnostních dílů nemodifikované nízkomolekulární epoxidové pryskyřice dianového typu s epoxiekvivalentem 0,48 - 0,53 mol/100 g, 7 hmotnostních dílů dikyandiamidu a 3 hmotnostních dílů bismočoviny uvedeného typu, se při 115°C zkrátí doba želatinace na pouhých 8 min. Latentní epoxidové systémy podle vynálezu jsou výrazně reaktivnější ve srovnání se systémy, které obsahují dikyandiamid nebo substituovanou bismočovinu samostatně. Mechanické hodnoty vytvrzených epoxidových systémů jsou lepší, než v případě samostatného použití substituovaných močovín jako latentních tvrdidel, a to zejména za zvýšených teplot.

Výhodou použití kombinace substituovaných bismočovín s dikyandiamidem oproti kombinacím substituovaných monomočovín s dikyandiamidem je jejich lepší rozpustnost v epoxidových pryskyřicích a organických rozpouštědlech, jako jsou například n-butanol a etylenglykolmonometyléter. Další výhodou je dobrá dostupnost diizokyanátů, které tvoří jednu z výchozích surovin při výrobě substituovaných bismočovín.

Latentní epoxidové systémy podle vynálezu lze použít zejména jako jednosložková epoxidová lepidla, impregnační lázně pro výrobu prepregů s uhlíkovou, skelnou i jinou výztuží, jednosložkové práškové i rozpouštědlové nátěrové hmoty, impregnační lázně při použití technologií tažení a přesného navíjení, vyžadujících dlouhou životnost epoxidových systémů, a odlévací a lisovací hmoty.

Při výrobě těchto latentních epoxidových systémů je možno použít směsné tvrdidlo zvoleného složení buď ve formě roztoku, například v etylenglykolmonometyléteru, a to v souvislosti s rozpouštědlovými nátěrovými hmotami nebo impregnačními roztoky, nebo ve formě pasty, připravené disperzací směsného tvrdidla s menším podílem užití nízkomolekulární epoxi-

dové pryskyřice uvedeného typu, například na třecím tríválci. Pasta je vhodná k použití při výrobě jednosložkových lepidel nebo bezrozpuštědlových impregnačních lázní. U epoxidových práškových lepidel a nátěrových hmot může být směsné tvrdidlo dávkováno v práškové formě do směsi vhodné epoxidové pryskyřice, plniv, pigmentů, flexibilizátorů a podobně, a homogenizováno společně s těmito složkami, například v kulovém mlýně nebo na kalandru.

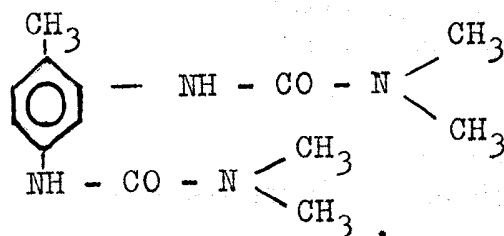
Teplotu vytvrzování všech latentních epoxidových systémů podle vynálezu lze volit v rozmezí 100 - 190°C podle dávkování jednotlivých složek a požadované délky vytvrzovací doby. Při požadavku zvýšené tepelné odolnosti lze vyrobenou součást po jejím vytvrzení za nižších teplot a za případného působení tlaku dále dotvrdit při zvýšených teplotách v rozmezí 140 - 190°C bez působení tlaku.

Typické užití latentního epoxidového systému podle vynálezu je zřejmé z následujících příkladů.

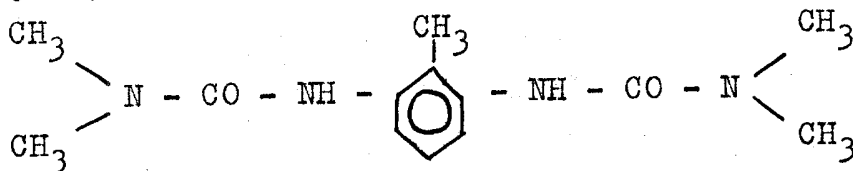
Příklad 1. - Prepreg

a) použije se izomerní směs substituované bismočoviny v hmotnostním poměru A : B = 80 : 20, kde

A) je 2,4 tolylen bis (N', N'- dimetylmočovina) vzorce



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



b) připraví se impregnační roztok v etylenglykolmonometyléteru, skládající se ze

100 hmotnostních dílů nemodifikované nízkomolekulární epoxidové pryskyřice dianového typu s epoxiekvivalentem 0,48 - 0,53 mol/100 g, obchodního označení

- 5 hmotnostních dílů CHS - Epoxy 15, výrobce Spolchemie, substituované bismočoviny podle bodu a), a
- 3 hmotnostních dílů dikyandiamidu, tak aby výsledná viskozita impregnačního roztoku byla cca 20 sec/4 mm Ford při 25°C,
- c) impregnačním roztokem se naimpregnuje skelná tkanina gramáže 215 g/m², například obchodního označení typ 92 145, výrobce Interglas GmbH, odpaří se rozpouštědlo z takto vytvořeného polotovaru prepregu, který se dále suší při teplotě 120°C po dobu 3 min.,
- d) po vysušení má vyrobený prepreg životnost nejméně jeden měsíc při teplotě 20°C,
- e) prepreg se zpracovává lisováním za působení tlaku 0,45 MPa při teplotě vytvrzování 120°C po dobu 30 min.,
- f) zhotovený laminát s vytvrzeným epoxidovým systémem a s obsahem skla 75 % hmotnostních vykazuje mez pevnosti v ohybu 1250 MPa a modul pružnosti z ohybu 41 GPa.

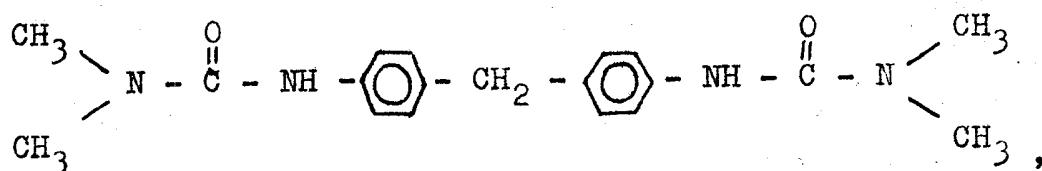
Příklad 2. - Bezrozpouštědlová impregnační lázeň pro výrobu dutých laminátů

- a) použije se izomerní směs substituované bismočoviny v souladu s bodem a) z příkladu 1.,
- b) připraví se na třecím tříválci pasta, skládající se z 5 hmotnostních dílů substituované bismočoviny podle bodu a), 2 hmotnostních dílů dikyandiamidu, a 5 hmotnostních dílů nízkomolekulární epoxidové pryskyřice dianového typu s epoxiekvivalentem 0,50 - 0,58 mol/100 g, modifikované 15 % hmotnostními reaktivního rozpouštědla, například 1,4 - butandiolbisglycidéteru,
- c) 10 hmotnostních dílů vytvořené pasty se přidá k 100 hmotnostním dílům epoxidové pryskyřice typu a vlastností shodných s typem použitým pro přípravu pasty v bodě b), například známé pod obchodním označením CHS - Epoxy 110 BG - 15, výrobce Spolchemie, načež se provede homogenizace rychlomíchačkou,

- d) počáteční viskozita výsledné impregnační lázně dosahuje 60 s /6 mm Ford při 25°C, po 7 dnech skladování vzroste na 70 a po měsíci skladování na 120, přičemž použitelná hranice pro zpracování impregnační lázně je 160 s /6 mm Ford při 25°C,
- e) impregnační lázni se strojově impregnuje skelný roving o síle elementárního vlákna 10 μm , s počtem 60 sdružených pramenců, sklo E, například roving typu 701, výrobce Vertex národní podnik, který se navíjí na separovaný ocelový trn, na který se dále ještě technologií tažení nanáší tentýž skelný roving ve směru osy trnu. Po ovinutí polypropylénovou páskou se vytvořený polotovár dutého laminátu vytvrdí v peci při teplotě 120°C po dobu 60 - 120 min.
- f) Po vytvrzení vykazují plné části laminátu, obsahujícího 78 % hmotnostních skla, tyto mechanické vlastnosti:
- | | | |
|-------------------------------|------|------|
| doba vytvrzování (min) | 60 | 120 |
| mez pevnosti v ohybu (MPa) | 1310 | 1483 |
| modul pružnosti z ohybu (GPa) | 51,9 | 53,6 |

Příklad 3. - Prepregová lepící fólie

- a) použije se substituovaná bismočovina chemického názvu metylen-di-p-fenylen bis (N', N'- dimetylmočovina) vzorce



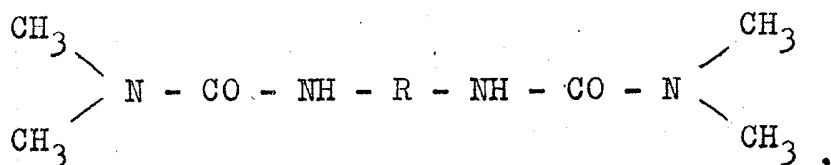
- b) připraví se roztok směsného tvrdidla, skládající se ze 7 hmotnostních dílů dikyandiamidu, 5 hmotnostních dílů bismočoviny podle bodu a), a 70 hmotnostních dílů etylenglykolmonomethyléteru. Rozpouštění možno urychlit zahřátím etylenglykolmonomethyléteru na 50 - 60°C,
- c) rozpouštěním při teplotě 50°C v metyletylketonu se připraví 80% roztok, nemodifikované vysokomolekulární epoxidové pryskyřice dianového typu s epoxiekvivalentem 0,19 - 0,22 mol/100 g,
- d) připraví se impregnační roztok, obsahující

- 100 hmotnostních dílů epoxidové pryskyřice podle bodu c), například pryskyřice obchodního označení CHS - Epoxy 1/33, výrobce Spolchemie,
- 40 hmotnostních dílů nízkomolekulární nemodifikované epoxidové pryskyřice dianového typu s epoxiekvivalentem 0,48 - 0,53 mol/100 g, například obchodního označení CHS - Epoxy 15, výrobce Spolchemie,
- 8 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, a
- 60 hmotnostních dílů roztoku směsného tvrdidla podle bodu b).

Uvedené složky se zhomogenizují mícháním a naředí se etylenglykolmonometyléterem, aby výsledný impregnační roztok dosáhl viskozity 20 - 25 s /4 mm Ford při 25°C.

- e) Impregnačním roztokem se strojně naimpregnuje skelná tkanina, například plátnové vazby, obchodního označení E 57-80, výrobce Vertex národní podnik, odpaří se rozpouštědla, a vzniklý polotovar prepregové lepicí fólie se suší při teplotě 90°C po dobu 10 - 15 min. Potom se výsledná prepregová lepicí fólie se separační fólií navinou společně na roli.
- f) Hotová prepregová lepicí fólie má životnost nejméně jeden měsíc při teplotě 20°C a nejméně šest měsíců při teplotě - 18°C.
- g) Lepený spoj dural na dural po vytvrzení při teplotě 120°C a za působení tlaku 0,7 MPa po dobu 30 min. vykazuje tyto mechanické vlastnosti:
pevnost ve smyku tahem 30 MPa, pevnost v odlupování podle Wintera 4,5 N/mm, šířky lepeného spoje.

Latentní epoxidový systém *zahrnující* organické polyepoxydy, obsahující funkční 1, 2 - epoxiskupiny, *případně* další složky, 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 tvrdidlo sestávající z dikyandiamidu nebo substituované bismočoviny, kterýžto systém vykazuje schopnost vytvrzení při teplotě 110 - 130°C po dobu 200 - 20 min., vyznačený tím, že se skládá ze 100 hmotnostních dílů organických polyepoxidů, obsahujících funkční 1, 2 - epoxiskupiny, například ze 100 hmotnostních dílů epoxidové pryskyřice dianové, dianové bromované nebo chlorované, cykloalifatické, epoxinovolačkové, vícefunkční - obsahující dusík, nebo vzájemných kombinací těchto epoxidových pryskyřic, a ze směsného tvrdidla, složeného jednak z 15 - 0,25 hmotnostních dílů dikyandiamidu, a *je*nak z 0,5 - 15 hmotnostních dílů substituované bismočoviny obecného vzorce



kde R je dvojitý aromatický radikál, například nesubstituovaný fenylen, metylfenylen, dimethylfenylen nebo metylendifenylen, přičemž dávkování jednotlivých složek směsného tvrdidla je vztaženo na nízkomolekulární nemodifikovanou epoxidovou pryskyřici dianového typu s epoxiekvivalentem 0,50 mol/100 g.