



FI000103126B



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 103126 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 30.04.1999

(51) Kv.lk.6 - Int.kl.6

C 08J 5/12, F 16C 13/00
C 08G 18/58, 59/40

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 911151

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 07.03.1991

(24) Alkupäivä - Löpdag 07.03.1991

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 08.09.1991

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

07.03.1990 DE 4007141 P

(73) Haltija - Innehavare

1. Felix Böttcher GmbH & Co., Stolberger Strasse 351-353, 5000 Köln 41, Germany, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Weinert, Johann, Höhenweg 22, 5014 Kerpen, Germany, (DE)

2. Dau, Gerhard, Schurzelter Strasse 552, 5100 Aachen, Germany, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Kolster Oy Ab, Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Muovipäällysteellä varustettu tela ja menetelmä sen valmistamiseksi
Vals försedd med plastöverdrag och förfarande för dess framställning

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

DE A 2440953 (C 08G 73/06), EP A 129799 (C 08G 59/40), EP A 232540 (C 08G 18/00)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee muovipäällysteisiä teloja, joilla on poly-2-oksatsolidinoneista, jotka ovat mahdollisesti seoksina isosyanuraattien kanssa, valmistettu päällyste. Muovipäällysteitä muunnetaan edullisesti taipuisuutta parantavilla aineilla ja epäorgaanisilla täyteaineilla. Valmistus tapahtuu additioreaktion kautta polyfunktionaalisisista epoksidadeista ja polyfunktionaalisisista isosyanaateista katalysaattoreiden läsnä ollessa ja lisäksi mahdollisesti taipuisuutta parantavia aineita ja täyteaineita.

Uppfinningen avser valsar med plastöverdrag, vilka uppvisar ett överdrag av poly-2-oxazolidinoner, vilka eventuellt föreligger i blandning med isocyanurer. Plastöverdragen är företrädesvis modifierade medelst flexibeliserare och organiska fyllmaterial. Framställningen sker medelst tillsättande av multifunktionella epoxider och multifunktionella isocyanater i närvaro av katalysatorer och eventuellt under tillsättande av flexibeliserare och fyllmaterial.

Muovipääallysteellä varustettu tela ja menetelmä sen valmistamiseksi

5 Keksintö koskee muovipääallysteisiä teloja sekä menetelmää muovipääallysteisten telojen valmistamiseksi. Lisäksi keksintö koskee poly-2-oksatsolidinonien käyttöä seoksen osana, jota seosta käytetään telojen pääallystemat

10 teriaalina.
Muovipääallysteisiä teloja käytetään mitä erilaisimpiin tarkoituksiin ja valmistetaan mitä erilaisimmilla menetelmillä. Tyypilliset muovipääallysteet koostuvat kumista, polyamideista, polyuretaaneista, polyestereistä, polyesteriamideista, epoksihartseista, silikonihartseista, fenolihartseista, polyasetat

15 tihartseista, polyamidihartseista, melamiinihartseista jne. Kulloisenkin käyttötaroituksen ja kulloistenkin vaatimusten mukaan näitä pääallysteitä muunnetaan tunnetulla tavalla epäorgaanisilla täyteaineilla, taipuisuutta parantavilla aineilla, iskulujuutta muuttavilla aineilla tms. lisääaineilla kovuuden,

20 kulutuskestävyyden, iskutaivutuslujuuden, lämpötilankestävyyden samoin kuin liuottimien- ja kemikaalienkestävyyden säätämiseksi. Valmistus tapahtuu yleensä siten, että mahdollisesti tartuntakerroksella varustetulle telan sydämel

25 le valetaan, suulakepuristetaan tai kääritään muovipääallyste. Kovetus tapahtuu termoplastien ollessa kyseessä jäädyttämällä ja muiden muovien ollessa kyseessä silloituksella.

Useimpien nykyisin käytettävien muovipääallysteiden yhtenä heikkoutena on suhteellisen heikko lämpötilankestävyys. Esimerkiksi silikonista tai fluorikautsusta valmistetut pääallysteet kestävät tosin korkeita lämpötiloja, mutta niillä ei ole tiettyihin käyttötaroituksiin tarvittavaa kovuutta. Suuntaus nopeampaa tuotantoa ja siten suurempia kierrosnopeuksia kohden vaatii kuitenkin yhä parempaa

30 kestävyyttä myös korkeita lämpötiloja samoin kuin no-

35

peasti vaihtuvia lämpötiloja ja lyhytaikaisia paikallisia ylikuumenemisia vastaan.

5 Tämän keksinnön päämääränä oli siten kehittää mainitunlaisilla korkeita lämpötiloja kestävillä muovipäällysteillä varustettuja teloja, joiden kovuutta, kulutuksenkestävyyttä, iskutaivutuslujuutta, liuottimien- ja kemikaalienkestävyyttä ja muita tarvittavia fysikaalisia ominaisuuksia voidaan lisäksi säätää erilaisiksi.

10 Nyt on todettu, että tähän päämäärään voidaan päästää poly-2-oksatsolidinonipäällysteillä. Poly-2-oksatsolidinonit voivat tällöin olla seoksina tiettyjen määrien kanssa isosyanuraatteja. Niitä voidaan lisäksi muuntaa sekoittamalla joukkoon tai sisällyttämällä polymeeriin muita komponentteja.

15 Keksinnön mukaisille muovipäällysteisille teloille on siten tunnusomaista, että päällyste koostuu poly-2-oksatsolidinoneista seoksina isosyanuraattien kanssa modifioituina taipuisuutta parantavilla aineilla ja että ne sisältävät epäorgaanisia täyteaineita.

20 Keksinnön mukaiselle menetelmälle muovipäällysteisten telojen valmistamiseksi on puolestaan tunnusomaista, että tartuntakerroksella mahdollisesti ennalta varustetuille telaytimille levitetään polyfunktionaalisten epoksidien, polyfunktionaalisten isosyanaattien ja katalysaattorin seosta, johon on lisätty taipuisuutta parantavia aineita ja epäorgaanisia täyteaineita ja että seos kovetetaan kuumentamalla se lämpötilaan yli 120 °C.

25 Poly-2-oksatsolidinoneja saadaan esimerkiksi saatamalla diepoksidit reagoimaan katalysoidusti di-isosyanaattien kanssa lämpötilassa yli 120 °C. Koska näissä olo-
30 suhteissa isosyanaatit reagoivat myös itsensä kanssa isosyanuraateiksi, sisältävät siten valmistetut muovipäällysteet yleensä pienempiä tai suurempia määriä isosyanuraatteja. On kuitenkin mahdollista vähentää tai lisätä
35 isosyanuraattien muodostumista muuttamalla prosessiolosuh-

teita ja katalysaattoreiden ja muiden muuntavien lisäai-
neiden valinnalla ja muuntaa siten valmiin muovipäällys-
teen ominaisuuksia. On lisäksi itsestään selvää, että di-
epoksidien ja di-isosyanaattien lisäksi voidaan käyttää
5 myös muita polyfunktionaalisia epoksideja ja/tai isosya-
naatteja.

Epoksidien liittäminen isosyanaatteihin, jolloin
muodostuu oksatsolidinonirakenteita, on sinänsä tunnettua,
mutta tätä liittämistä ei ole tähän asti suuremmassa mää-
10 rin hyödynnetty teknisesti (katso Becker/Braun, Kunststoff
Handbuch 10, "Duroplaste", s. 111). Tähän mennessä ovat
tulleet tunnetuiksi ennen kaikkea EP-hakemusjulkaisun
0 296 450 mukaiset oligomeerista oksatsolidonia sisältävät
bisepoksideista ja di-isosyanaateista valmistetut polye-
15 poksidit. Näitä oligomeereja on sekoitettu ennen kaikkea
muiden nestemäisten tai kiinteiden epoksidihartsien tai
reaktiivisten laimennusaineiden kanssa ja kovetettu tavan-
omaisten kovettimien, kuten polyamiinien, happoanhydridien
tai polyisosyanaattien, avulla. Siten saaduilla tuotteilla
20 on parantunut vetolujuus, murtovenymä, iskusitkeys, bri-
nellkovuus ja muodonpitävyys. Niitä ei kuitenkaan tähän
mennessä ole käytetty reagoimaan itsensä kanssa ja kovet-
tumaan käyttämällä vain suhteellisen pieniä määriä kataly-
saattoria. Tämä johtuu erityisesti siitä, että tällöin
25 syntyy sangen kovia ja hauraita ja siten käyttökelvottomia
tuotteita. Nyt on havaittu, että on kuitenkin mahdollista
kovettaa tällaisia oligomeerisia, isosyanuraattiryhmiä
sisältäviä esipolymeerejä käyttämällä katalysaattoreita
ja suhteellisen pieniä määriä taipuisuutta parantavia ai-
30 neita ja saada tällöin tuotteita, jotka soveltuvat erin-
omaisesti käytettäviksi telojen kovina muovipäällysteinä.
Lisäksi on todettu, että on helposti mahdollista saattaa
valmistukseen käytettävät diepoksidit ja di-isosyanaatit
reagoimaan katalysaattorin ja taipuisuutta parantavan ai-
35 neen kanssa ja saada tällöin tuotteita, joiden isosyanu-

raattiryhmäpitoisuus on kulloistenkin reaktio-olosuhteiden mukaan olennaisesti pienempi.

Lisäksi on havaittu, että muuttamalla toisaalta käytettyjä polyfunktionaalisia epoksiedeja ja toisaalta polyfunktionaalisia isosyanaatteja voidaan muovin ominaisuuksia muunnella huomattavasti ja tehdä niistä siten sopivat telojen muovipäällysteeltä vaadittujen ominaisuuksien suhteen. On myös mahdollista muuntaa näitä muoveja epäorgaanisilla täyteaineilla.

Kaikille tällaisille keksinnön mukaisille muovipäällysteille on kuitenkin yhteistä, että niillä on tähän asti käytettyihin muoveihin verrattuina olennaisesti parempi lämpötilankestävyys ja kestävyys lämpötilan vaihtelua vastaan ja että ne ovat siitä huolimatta riittävän taipuisia.

Tämä johtuu erityisesti siitä, että sekä oksatsolidinonirakenne että isosyanuraattirakenne ovat sangen epäherkkiä lämpötilakuormitukselle. Koska puhtaat poly-2-ok-satsolidinonit ja myös niiden seokset isosyanuraattien kanssa, erityisesti jos ne on valmistettu bisfenoli A-pohjaisista diepoksiedeista ja difenyyylimetaalipohjaisista di-isosyanaateista, ovat sangen hauraita, on näihin muoviryhmiin kiinnitetty tähän asti vain vähän huomiota. Siksi ei ollut odotettavissa, että näistä muoveista voidaan vain pienellä muuntamisella ja erityisesti taipuisuutta parantavien aineiden käytöllä kehittää erinomaisia muovipäällysteitä teloja varten.

Bisepoksiedeina voidaan keksinnön mukaisesti käyttää bisfenoli A -pohjaisten bisepoksidien lisäksi kuitenkin myös muitakin kaupallisesti saatavissa olevia bisepoksiedeja, joita on otettu käyttöön muovien epoksidikomponentteina. Yhteenveto tällaisista bisepoksiedeista esitetään teoksessa Becker/Braun, Kunststoff Handbuch 10, "Duroplaste", s. 115 - 118. Lisäksi voidaan käyttää myös komponentteja, joissa on kolme tai useampia epoksidiryhmiä.

Di-isodyanaattikomponentteina tulevat kyseeseen samoin periaatteessa kaikki teknisesti mahdolliset di-isosyanaatit. Lisäksi tulevat kyseeseen myös aineet, joissa on kolme tai useampia isosyanaattiryhmiä.

5 Epoksidien ja isosyanaattien välisen additioreaktion katalysaattoreina tulevat kyseeseen mitä erilaisimmat tuoteryhmät. Soveltuvia ovat esimerkiksi tertiaariset emäkset, kuten pyridiini, tribentsyyliamiini ja N-metyyli-
10 dibentsyyliamiini, mutta myös Lewis-hapot, kuten sinkki-
 kloridi, rautakloridi ja booritrifluoridi, alkali- ja maa-
 alkalimetallialkoholaatit, kuten kalsium- ja magnesiumety-
 laatti, samoin kuin alumiini-isopropylaatti. Muita kataly-
 saattoreita ovat litiumkloridi, tetrametyyliammoniumjodidi
 sekä fosfoniumsuolat.

15 Taipuisuutta parantavina aineina tulevat kyseeseen erityisesti aineet, joiden funktionaaliset ryhmät ovat
 molekyyllissä kaukana toisistaan ja etupäässä alifaattisten
 rakenneosien kautta sidottuina toisiinsa. Tyypillisiä tai-
 puisuutta parantavia aineista ovat polypropyleeniglykoli-
20 diglysidyylietterit, oligoesterit ja pääteasemassa olevia
 karboksyyli-ryhmiä, amiini-ryhmiä tai hydroksyyli-ryhmiä si-
 sältävät oligoetteriesterit, jotka ainakin korotetussa
 lämpötilassa pystyvät reagoimaan jäljellä olevien epoksi-
 diryhmiä tai isosyanaattiryhmien kanssa ja johtaa siten
25 taipuisuutta parantavaan silloittumiseen. Hyviä taipui-
 suutta parantavia ominaisuuksia on siksi myös taipuisuutta
 lisäävillä epoksiedeillä, polybutadieenillä, polyisopree-
 nilla sekä pääteasemassa olevia epoksidi- ja hydroksyyli-
 ryhmiä sisältävällä polybutadieenillä.

30 Epäorgaanisina täyteaineina tulevat periaatteessa kyseeseen kaikki tunnetut epäorgaaniset täyteaineet, joita
 jo nytkin käytetään muovien ja erityisesti telojen muovi-
 päälysteiden täyteaineina. Esimerkiksi alumiinioksidi,
 piidioksidi, piikarbidi ja graniittijauhe ovat hyvin so-

veltuvia, kun toivotaan kovia, karheita ja kulutuksenkestäviä päällysteitä.

Muovipäällysteen valmistaminen teloille tapahtuu samoin sinänsä tunnetulla ja tavallisella tavalla. Sen tekemiseksi telan ydin puhdistetaan tavallisesti rasvasta ja hiekkapuhalletaan. On usein suositeltavaa levittää pohjusteeksi tartuntakerros, esimerkiksi fenolihartsia. Koven telojen ollessa kyseessä on lisäksi suositeltavaa levittää ytimeen ja muovipäällysteen väliin jännitysten tasaajaksi polyuretaanikerros, jonka päälle sitten levitetään keksinnön mukainen muovipäällyste. Tämä voidaan tehdä korkeintaan lämpötilassa 100 °C. Kovetus tehdään sitten lämpötilassa yli 120 °C. Kovetus tehdään edullisesti lämpötilassa 130 - 180 °C. Rakkulattomien muovipäällysteiden aikaansaamiseksi on suositeltavaa poistaa kaasu vielä juoksevassa tilassa olevista komponenteista ja homogenoida ne alipaineessa. Jos toivotaan suurehkoa isosyanuraattirakenteiden osuutta, voidaan esimerkiksi kuumentaa di-isosyanaattikomponenttia ennalta yhdessä katalysaattoreiden, kuten alkali- ja maa-alkalimetallialkoholaattien, kanssa, jolloin muodostuu isosyanuraattirakenne. Eräs toinen mahdollisuus isosyanuraattirakenteiden osuuden suurentamiseksi on käyttää oligomeerisia esipolymeerejä, jollaisia kuvataan esimerkiksi EP-hakemusjulkaisussa 0 296 450.

Tämä keksintö koskee siten muovipäällysteisten telojen ja niiden valmistusmenetelmän lisäksi poly-2-oksatsolidinonien käyttöä seoksena isosyanuraattien samoin kuin taipuisuutta parantavien aineiden, täyteaineiden ja muiden lisäaineiden kanssa telojen päällystemateriaalina. Keksintö koskee lisäksi oligomeeristen oksatsolidinoniryhmiä sisältävien, diepoksidoista ja di-isosyanaateista valmistettujen esipolymeerien käyttöä telojen päällystemateriaalina.

Seuraavissa esimerkeissä kuvataan joitakin suoritusesimerkkejä keksinnön mukaisista teloista ja menetelmää

niiden valmistamiseksi. Ominaisuuksia voidaan kuitenkin ilman muuta muunnella laajoissa rajoissa kulloisenkin käyttötarkoituksen mukaan.

Esimerkki 1

5 20 massaosaa bisfenoli A -pohjaista diepoksidia (Lekutherm X 18) sekoitetaan 80 massaosan kanssa di-isosyanaattia [4,4- ja 4,2-di-isosyanaattifenyylimetaanien seos (MDI), Baymidur VP 5002], 5 massaosan kanssa N-metyyliidibentsyyliamiinia (katalysaattori) ja 10 - 30 massaosan
10 kanssa polybutadieeniä (R 20 LM, sisältää päätehydroksyyli-ryhmiä). Tähän seokseen lisätään 160 - 220 massaosaa piikarbidia. Seos, jolle on tehty kaasunpoisto ja homogenointi lämpötilassa 80 °C, valetaan telan ytimelle, jolla on tartuntakerros ja joka on esipäälllystetty noin
15 1 mm:n paksuisella poluretaanikerroksella. Siten saadulla muovipäälllysteellä on kaikki vaaditut fysikaaliset ominaisuudet ja se kestää lisäksi korkeita lämpötiloja.

Esimerkki 2

Esimerkissä 1 kuvatulla tavalla käytetään 100 massaosaa esipolymeriä, joka on valmistettu 20 massaosasta
20 samaa diepoksidia ja samaa di-isosyanaattia, jolloin esipolymeeri sisältää vielä noin 20 % vapaita isosyanaattiryhmiä ja lisäksi huomattavan määrän isosyanuraattiryhmiä (Blendur I-VP KU 3-4515, Bayer AG).

Esimerkki 3

Esimerkissä 2 kuvatulla tavalla sekoitetaan 100 massaosaa samaa esipolymeeriä (Blendur KU 3-4516), 15 massaosaa bisfenoli A -pohjaista diepoksidia (Epikote 828),
15 massaosaa isosyanaattiryhmiä sisältävää heksametyleenidi-isosyanaattia (Desmodur N 3300) ja 10 massaosaa N-metyyliidibentsyyliamiinia (katalysaattori). Joukkoon sekoitetaan lisäksi 160 - 200 massaosaa piikarbidia. Seos,
30 jolle on tehty kaasunpoisto ja homogenointi lämpötilassa 80 °C, valetaan telan ytimelle, jolla on tartuntakerros ja
35 joka on esipäälllystetty noin 1 mm:n paksuisella polure-

taanikerroksella. Siten saadulla muovipäällysteellä on kaikki vaaditut fysikaaliset ominaisuudet ja se kestää lisäksi korkeita lämpötiloja.

Esimerkki 4

5 Esimerkissä 3 kuvatulla tavalla sekoitetaan 100
massaosaa esipolymeriä (Blendur KU3-4516), 12 massaosaa
butaani-1,4-diolidiglysidyylietteriä (Araldit DY 026 SP),
9 massaosaa heksametyleenidi-isosyanaattia (Desmodur N
3200), 10 massaosaa N-metyylidibentsyyliamiinia ja 160 -
10 220 massaosaa piikarbidia ja valmistetaan seoksesta telan
päällyste. Siten saadulla muovipäällysteellä on kaikki
vaaditut fysikaaliset ominaisuudet ja se kestää lisäksi
korkeita lämpötiloja.

Esimerkki 5

15 Esimerkissä 1 kuvatulla tavalla sekoitetaan 100
massaosaa butaani-1,4-diodiglysidyylietteriä (Araldit DY
026 SP), 10 massaosaa heksametyleenidi-isosyanaattia (Des-
modur N 3200), 18 massaosaa N-metyylidibentsyyliamiinia ja
korkeintaan 220 massaosaa täyteaineita ja valmistettiin
20 seoksesta telan päällyste. Tämä kerros on suhteellisen
taipuisa ja sen kovuusarvo on suhteellisen pieni (Shore
A -kovuus noin 50). Siten on mahdollista sekoittaa tähän
formulaan kovempia formuloita kovuuden säätämiseksi halu-
tuksi.

Patenttivaatimukset

1. Muovipäällysteiset telat, t u n n e t u t siitä, että päällyste koostuu poly-2-oksatsolidinoneista seoksina isosyanuraattien kanssa modifioituina taipuisuutta parantavilla aineilla ja että ne sisältävät epäorgaanisia täyteaineita.

2. Menetelmä muovipäällysteisten telojen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että tartuntakerroksella mahdollisesti ennalta varustetuille telaytimille levitetään polyfunktionaalisten epoksidien, polyfunktionaalisten isosyanaattien ja katalysaattorin seosta, johon on lisätty taipuisuutta parantavia aineita ja epäorgaanisia täyteaineita ja että seos kovetetaan kuumentamalla se lämpötilaan yli 120 °C.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että komponentteja käytetään pääosin tai kokonaan diepoksidadeista ja di-isosyanaateista koostuvien oligomeeristen esipolymeerien muodossa.

4. Poly-2-oksatsolidinonien käyttö seoksena isosyanuraattien samoin kuin taipuisuutta parantavien aineiden, täyteaineiden ja muiden lisäaineiden kanssa telojen päällystemateriaalina.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että käytetään oligomeerisia, oksatsolidinoniryhmiä sisältäviä, diepoksidadeista ja di-isosyanaateista koostuvia esipolymeereja.

Patentkrav

1. Valsar med plastbeläggning, k ä n n e t e c k -
n a d e därav, att beläggningen består av poly-2-oxazoli-
5 dinoner i blandning med isocyanurater, är modifierad me-
delst flexibiliseringsmedel och innehåller oorganiska fyll-
medel.

2. Förfarande för framställning av valsar med plast-
beläggning, k ä n n e t e c k n a t därav, att de even-
10 tuellt i förvzg med ett vidhäftningsskikt försedda valskär-
norna påföres en blandning av flerfunktionella epoxider,
flerfunktionella isocyanater och en katalysator under till-
sättning av flexibiliseringsmedel och oorganiska fyllmedel,
samt hårdas genom värmning till temperaturer över 120 °C.

3. Förfarande enligt patentkrav 2, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att komponenterna helt eller till
15 övervägande del används i form av oligomera prepolymerer av
diepoxider och diisocyanater.

4. Användning av poly-2-oxazolidinoner i blandning
20 med isocyanurater samt flexibiliseringsmedel, fyllmedel och
andra tillsatser som material för valsbeläggningar.

5. Användning enligt patentkrav 4, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att man använder oligomera, oxazoli-
dinongruppinnehållande prepolymerer av diepoxider och dii-
25 socyanater.