

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

**PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE**

(10) FI 940996 A7

**(12) JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **940996**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification

C08L 27/00

C08K 5/54

C08J 3/24

C08L 63:00

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **17.08.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **02.03.1994**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **15.03.1994**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **17.08.1992** PCT/NO1992/000131
Internationell ansökan - International
application

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

03.09.1991 NO 913441

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Norsk Hydro a.s, 0240 Oslo, NORJA, (NO)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Dahl, Roger, Sverige, SVERIGE, (SE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä valkoisen tai vaaleanvärisen, silloitetun, halogeenia sisältävän polymeerin syntetisoimiseksi

Förfarande för syntetisering av en vit eller ljusfärgad, tvärbunden polymer, som innehåller halogen

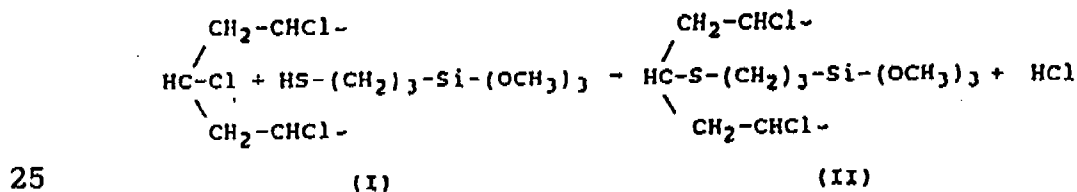
Menetelmä valkoisen tai vaaleanvärisen, silloitetun, halogeenia sisältävän polymeerin syntetisoimiseksi

Tämä keksintö koskee valkoisia tai vaaleanväreisiä termisesti stabiileja silloitettuja halogeenia sisältäviä polymeerejä sekä menetelmää niiden valmistamiseksi.

On olemassa useita menetelmiä halogeenipitoisten polymeerien, mukaan lukien PVC:n, silloittamiseksi. Viime vuosina ilmaantuneiden mielenkiintoisten menetelmien joukosta voimme mainita menetelmät, joissa käytetään silloitusaineina orgaanisia siloksaaneja. DE-patenttihakemus 3 719 151 kuvaa orgaanisten siloksaanien, erityisesti merkaptosiloksaanien (esim. merkaptopropyylitrimetoksisiläänin (I)), käyttöä silloitusaineena halogeeniä sisältäville polymeereille, erityisesti PVC-homopolymeerille.

Silloittaminen tehdään seuraavasti:

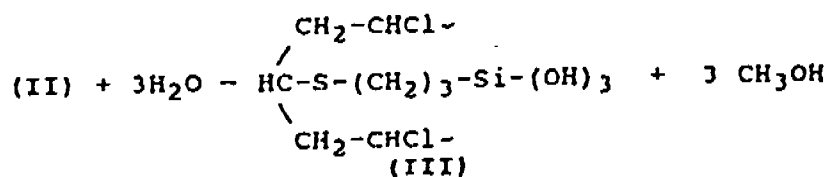
Ensiksi trimetoksisiläänia (I) oksastetaan polymeeriketjuun, ja tämä tulisi edullisesti suorittaa normaalisti menetelmällä kuten seostamalla, ekstruusiolla tai te-
laamalla.



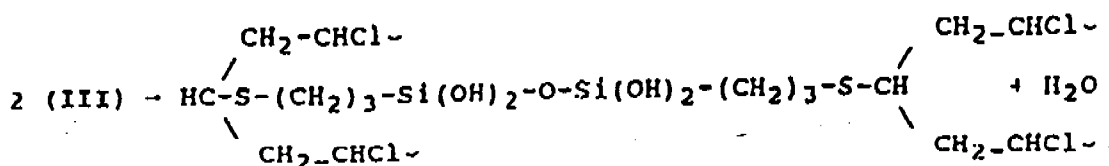
($\sim$ = polymeeriketju)

Sitten suoritetaan silloitusreaktio kahdessa vaiheessa:

Käsittelyssä kuumalla vedellä tai höyryllä alkoksisilaanit hydrolysoituvat ja muodostavat silanoleja. Kun silanolit ovat muodostuneet, reagoivat ne nopeasti keskenään ja muodostavat ristisidoksen H_2O :n kondensoituessa:



5

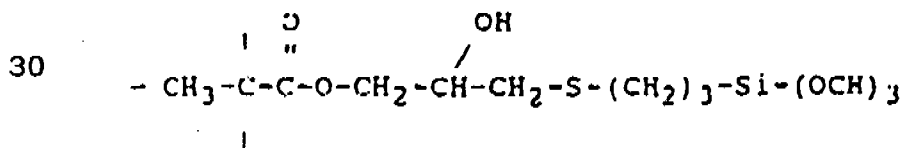
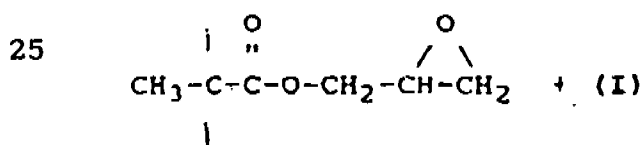


10

(~ = polymeeriketju)

NO-patenttihakemuksessa 890 543 (patentti numero 166 189) käytetään halogeenipitoisia polymeerejä, jotka koostuvat halogeenia sisältävän monomeerin ja glysidyyliakrylaattien kopolymeereistä. Edullisia kopolymeerejä ovat vinyylidikloridimonomeerin (VCM) ja glysidyylimetakrylaatin (GMA) väliset kopolymeerit. Tämä NO-patenttihakemus eroaa DE-patenttihakemuksesta 3 719 151 pääasiallisesti siinä, että glysidyylimonomeerien tuottama epoksiryhmä saa aikaan orgaanisten silaanien oksastumisen polymeeriketjuun. Hal-

litsevan oksastusreaktion oletetaan tapahtuvan seuraavasti silloin kun VCM:n ja 0,05 - 10 %:n glysidyylimetakrylaattia kopolymeeriä käytetään yhdessä (I):n kanssa:



(| = polymeeriketju)

Molemmissa edellä mainituissa patenttihakemuksissa silloittuminen tapahtuu sen jälkeen, kun materiaalia on

työstetty altistamalla se kuumalle vedelle tai höyrylle. NO-patenttihakemuksessa 890 543 esitetään, että glysidyylikopolymeerien käyttäminen on huomattavasti tehokkaampaa kuin PVC-homopolymeerin, koska orgaanisen silaanin oksastuminen polymeeriin on tehokkaampaa.

5 Molemmat mainitut patenttihakemukset korostavat lyijypohjaisten stabilointiaineiden käyttämisen tärkeyttä, jotta silloittuminen olisi tehokasta. Lyijystabilointiaineen ja merkaptosilaanin yhdistelmän ei-toivottu vaikutus on se, että materiaali muuttuu keltaiseksi. Tämä tapahtuu huoneen lämpötilassa heti kun merkaptosilaani ja lyijystabilointiaine tulevat kosketukseen keskenään. Tämän vuoksi on todennäköistä, että tämä keltainen väri aiheutuu yhdisteen tai kompleksin muodostumisesta lyijystabilointiaineen ja merkaptosilaanin välillä. Ei voida sulkea pois sitäkään mahdollisuutta, että tämän yhdisteen/kompleksin muodostuminen on ehtona tehokkaalle oksastumiselle. Keltaisella värillä on taipumus tulla voimakkaammaksi lisättäessä merkaptosilaanin määrää.

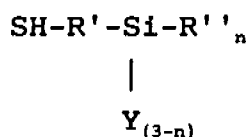
20 Värjäytyminen rajoittaa tämän silloitustekniikan käyttökelpoisuutta, koska jopa suurten määrien valkoista titaanidioksidipigmenttiä lisäämisen jälkeen esiintyy edelleen kellahtava sävy. Tämä tarkoittaa sitä, että tätä silloitusmenetelmää ei voida käyttää silloin kun valkoisuus on tärkeä vaatimus. Väri on lisäksi epästabiili, ja sillä esiintyy taipumus muuttua esimerkiksi auringonvalon vaikutuksesta. On myös vaikeaa lisätä muita värejä, erityisesti vaaleita värejä.

30 Tämän keksinnön kohteena on näin ollen välttää edellä kuvattujen menetelmien haittapuolia ja saada aikaan silloittunut halogeenia sisältävä polymeeri jossa on valkoinen tai vaalea väri. Tietyissä järjestelmissä, erityisesti homopolymeereillä, on lisäksi kohteena verkoston vahvistaminen.

Nämä ja muut tämän keksinnön kohteet saavutetaan alla kuvatulla menettelytavalla, ja keksintö on luonnehdittu ja määritelty liitteessä olevissa patenttivaatimuksissa.

5 Tämä keksintö käsittelee valkoista tai vaaleanväristä termisesti stabiilia silloitettua halogeenipitoista polymeerikoostumusta sekä menetelmää sen tuottamiseksi. Yllättäen havaittiin, että tätä polymeeriä voidaan valmistaa käyttäen merkaptosilaania, lyijystabilointiainetta ja
10 matalan moolimassan epoksiyhdistettä. Tämä matalan moolimassan epoksiyhdiste reagoi merkaptosilaanin ja/tai niiden sivutuotteiden kanssa, jotka yhdessä lyijystabilointiaineen kanssa aiheuttavat värjäntymisen, ja siten korjaa ongelman.

15 Tämä polymeerikoostumus sisältää 30 - 98 paino-% halogeenipitoista polymeeriä, 0 - 60 paino-% pehmitinainetta, 0,1 - 10 paino-% lyijystabilointiainetta, 0 - 4 paino-% voiteluainetta, 0,1 - 10 paino-% epoksihartsia ja 0,05 - 10 paino-% hydrolysoituvaa merkaptosilaania, jonka
20 kaava on



25

jossa:

$\text{R}' = -\text{CH}_2-$, $-\text{C}_2\text{H}_4-$ ja korkeintaan C_8H_{16} tai muu ei-funktionaalinen ryhmä.

$\text{R}'' =$ vapaasti valittu, ei hydrolysoitavissa oleva ryhmä

30 $\text{Y} =$ yksi tai useampia hydrolysoituvia ryhmiä kuten $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{OC}_3\text{H}_7$, $-\text{OC}_4\text{H}_9$

$n = 0, 1, 2$

Ryhmä R'' voi olla vapaasti valittava, ei hydrolysoitavissa oleva ryhmä. Esimerkkejä käytettävissä olevista
35 ryhmistä ovat $-\text{CH}_2-$:sta $-\text{C}_8\text{H}_{17}-$:n asti, mutta näiden ryhmien

valinnalla ei periaatteessa ole merkitystä tuloksen kannalta.

Matalan moolimassan epoksiyhdiste voi muodostua esim. monofunktionaalisista tai multifunktionaalisista glysidyyliettereistä, glysidyyliesteristä, glysidyyliamiineista tai lineaarista tai sykloalifaattista tyyppiä olevista. Tätä lisätään 0,1 - 10 paino-%. Alle 0,1 %:n lisäämisellä ei ole vaikutusta ja yli 10 %:n lisääminen tuottaa liian suuren ylimäärän epoksihartsia suhteessa merkaptosilaaniin. Lisäksi seos voi sisältää pieniä määriä tavallisia lisäaineita, joita käytetään tämän tyyppisissä tuotteissa.

Halogeenia sisältävä polymeeri voi olla homopolymeeri kuten PVC, tai kopolymeeri joka perustuu halogeenia sisältävään polymeeriin ja silloittumisen suhteen epäaktiivisiin tai reaktiivisiin komonomeereihin. Halogeenia sisältävän monomeerin ja glysidyylipitoisen akrylaatin välinen kopolymeeri on suosittava. Glysidyylipitoisen akrylaatin pitoisuus on 0,05 - 10 paino-%. 0,05 paino-%:n alapuolella vaikutus on liian heikko ja 10 %:n yläpuolella polymeroituminen on liian hidasta.

Tämä keksintö käsittelee myös menetelmää valkoisen tai vaaleanvärisen silloittuneen halogeenipitoisen polymeerin valmistamiseksi. Edellä kuvatun tyyppistä merkaptosilaania käytetään silloitusaineena, käytetään lyijystabilointiainetta ja seokseen lisätään 0,1 - 10 paino-% matalan moolimassan epoksihartsia. Silloittaminen suoritetaan kosteuden läsnä ollessa polymeerin työstämisen jälkeen.

On edullista käyttää matalan moolimassan epoksihartsia, joka on mono - tetrafunktionaalista, glysidyylietteristä, glysidyyliesteristä, glysidyyliamiinista tai lineaarisesta tai sykloalifaattisesta tyyppistä. Halogeenipitoisena polymeerinä käytetään edullisesti vinyylikloridia tai vinyylikloridin ja glysidyylimetakrylaatin kopolymeeriä.

Lyijystabilointiaine on vapaasti valittava kaupallinen stabilointiaine, joka perustuu esim. kolmiemäksiseen lyijysulfaattiin, neljäemäksiseen lyijysulfaattiin, kaksiemäksiseen lyijyfosfiittiin, kaksiemäksiseen lyijykarbonaattiin, kaksiemäksiseen lyijyftalaattiin tai kaksiemäksiseen lyijystearaattiin. Vaikutuksen aikaansaamiseksi tulee lisätä enemmän kuin 0,1 %. Yläraja säädetään sen mukaan mikä on käytännöllistä, ei ole olemassa rajaa, jota ei voida ylittää. Suurten lisäysmäärien haittapuolet ovat suurempi kustannus ja suurempi tiheys. Käytännön raja on 10 paino-%.

Käytetään tavanomaisia kaupallisia pehmitinaineita määrinä korkeintaan 60 paino-%. Tämän rajan yläpuolella seosta ei voida käsitellä. Kaupallisia voiteluaineita käytetään korkeintaan 4 paino-%:n määrinä. Suuremmat lisäykset tuottavat seoksen, joka on ylivoideltu ja sen vuoksi vaikea käsitellä.

Tätä keksintöä selvennetään yksityiskohtaisemmin seuraavissa esimerkeissä. Näissä esimerkeissä määrät on ilmaistu yksiköissä pph (pph = osaa 100 osaa polymeeriä kohti).

Esimerkki 1

Valmistettiin kolme erilaista koostumusta kuten taulukossa 1.

25

Taulukko 1

Koostumus	A1	A2	A3
PVC-homopolymeeri	100	100	100
DOP	53	53	53
Liitu	5	5	5
30 Interstab LF 3655 ¹	5	5	5
Neliemäksinen lyijysulfaatti	3	3	3
Hapetettu polyeteenivaha ²	0,5	0,5	0,5
Merkaptopropyyli-			
trimetoksisilaani (I)	3	3	3
35 Araldit GY250 ³	0	1	2

¹ = kaupallinen lyijystabilointiaineen ja voiteluaineen yhdistelmä

² = ulkoinen voiteluaine

³ = kaupallinen diglysidyylietteri-bisfenoli A-tyyppinen epoksihartsi, tunnetaan DGEBA-hartsina.

DOP = dioktyyliftalaatti

Koostumuksia sekoitettiin/kuumasekoitettiin 110 °C:seen saakka. Sitten niitä telattiin 170 °C:ssa 5 minuutin ajan. Sitten suoritettiin silloittaminen autoklaavissa 110 °C:ssa kahden tunnin ajan. Suoritettiin seuraavat analyysit:

Geelipitoisuus: Mitattiin polymeerin tetrahydrofuraaniin (THF) liukenemattomana osuutena huoneen lämpötilassa.

Kuumapainuma: Mitattiin 0,1 MPa:n kuorman aiheuttamana muodon muutoksena näytesauvassa 200 °C:ssa 15 minuutin jälkeen, sekä jäljelle jääneenä muodon muutoksena 5 min sen jälkeen kun kuorma on poistettu näytteeltä.

Väri: Mitattiin visuaalisesti.

Analyysien tulokset on esitetty taulukossa 2:

Taulukko 2

Koostumus	A1	A2	A3
25 Geelipitoisuus:	0 %	0 %	0 %
Kuumapainuma:			
Muodonmuutos 15 minuutissa:	murtui	murtui	murtui
Muodonmuutoksen jäännös:	-	-	-
Väri:	tumma	vaalea	valkoi-
30	keltai-	keltai-	nen
	nen	nen	

Tämän esimerkin tulokset osoittavat, että 2 pph:n lisäys DGEBA-hartsia koostumukseen, jossa on 3 % trime-

35 toksisilaania (I), voi eliminoida kaiken keltaisen värin.

Tässä esimerkissä missään koostumuksessa ei ole tapahtunut lainkaan silloittumista. Eräs todennäköinen syy tähän on se, että työstöolosuhteet olivat liian miedot, jotta merkaptosilaanin oksastuminen PVC-ketjuun toimisi.

5 Esimerkki 2

Valmistettiin kolme erilaista koostumusta kuten taulukossa 3.

Taulukko 3

	Koostumus	B1	B2	B3
10	PVC-homopolymeeri	100	100	100
	DOP	35	35	35
	Liitu	5	5	5
	Interstab LF 3655	5	5	5
	Neliemäksinen lyijysulfaatti	3	3	3
15	Hapetettu polyeteenivaha	0,5	0,5	0,5
	Merkaptopropyyli-			
	trimetoksisilaani (I)	3	3	3
	Araldit GY250	0	1	2

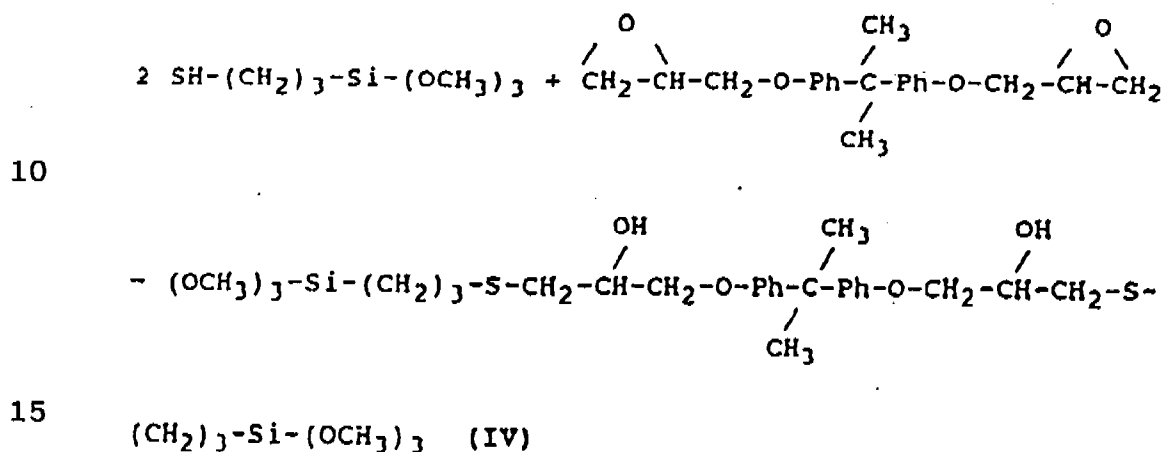
20 Koostumuksia sekoitettiin/kuumasekoitettiin 110 °C:seen saakka ja telattiin 190 °C:ssa 5 minuutin ajan. Suoritettiin samat analyysit kuin esimerkissä 1, ja tulokset on esitetty taulukossa 4:

Taulukko 4

25	Koostumus	B1	B2	B3
	Geelipitoisuus:	23 %	27 %	15 %
	Kuumapainuma:			
	Muodonmuutos 15 minuutissa:	murtui	murtui	murtui
	Muodonmuutoksen jäännös:	-	-	-
30	Väri:	tumma	vaalea	valkoi-
		keltai-	keltai-	nen
		nen	nen	

35 Tässä korkeampi työstölämpötila todennäköisesti sai aikaan oksastumisen tapahtumisen polymeeriketjuihin ja si-

ten tietyn määrän silloittumista. Pienen määrän DGEBA-hartsia lisääminen näyttää suosivan silloittumista. Selitys tähän voisi olla se, että epoksihartsi, joka on esimerkiksi reagoinut kahden merkaptosilaanin kanssa, voi muodostaa sillan:



Koska matalasta geelipitoisuudesta johtuen on oksastuneiden merkaptosilaanien välillä oltava tilaa, voi kahden polymeeriketjuun oksastuneen merkaptopropyylitrime-

20 toksisilaanin (I) hydrolyysin ja kondensaatioreaktioiden jälkeen (IV) muodostaa sillan näiden välille.

Epoksihartsin suuremmilla määrillä polymeeriketjuihin oksastuneen (I):n määrä alenee todennäköisesti koska se on suurelta osin reagoinut oksastumisen sijasta epoksi-

25 hartsin kanssa.

Esimerkki 3

Valmistettiin kolme erilaista koostumusta kuten taulukossa 5.

Taulukko 5

	Koostumus	C1	C2	C3
	Kopolymeeri (VCM + 1 % GMA)	100	100	100
	DOP	53	53	53
5	Liitu	5	5	5
	Interstab LF 3655	5	5	5
	Neliemäksinen lyijysulfaatti	3	3	3
	Hapetettu polyeteenivaha	0,5	0,5	0,5
	Merkaptopropyyli-			
10	trimetoksisilaani	3	3	3
	Araldit GY250	0	1	2

Koostumuksia sekoitettiin/kuumasekoitettiin 110 °C:seen saakka. Sitten niitä telattiin 170 °C:ssa kahden tunnin ajan. Silloittaminen suoritettiin myöhemmin autoklaavissa 110 °C:ssa kahden tunnin aikana. Tehtiin samat analyysit kuin esimerkissä 1. Tulokset on esitetty taulukossa 6:

Taulukko 6

	Koostumus	C1	C2	C3
20	Geelipitoisuus:	92 %	90 %	84 %
	Kuumapainuma:			
	Muodonmuutos 15 minuutissa:	118 %	156 %	205 %
	Muodonmuutoksen jäännös:	34 %	50 %	90 %
25	Väri:	keltai-	vaalea	valkoi-
		nen	keltai-	nen
			nen	

Esimerkki 3 osoittaa, että on mahdollista valmistaa valkoista materiaalia, joka on voimakkaasti silloittunut, lisäämällä matalan moolimassan epoksiyhdistettä jo tuttuun reaktioon merkaptosilaanin, epoksipitoisen halogeenia sisältävän komonomeerin ja lyijystabilointiaineen välillä. Se tosiseikka, että geelipitoisuus alenee lisättäessä epoksihartsia ja että muodon muutos lämmön vaikutuksesta

tulee myös suuremmaksi, on erittäin todennäköisesti seurausta siitä seikasta, että matalan moolimassan epoksiyhdiste "varastaa" merkaptosilaania ketjuun sitoutuneilta epoksiryhmiltä. Emme voi sulkea pois sitä mahdollisuutta, että tyypin (IV) hydrolysoituneilla ja kondensoituneilla yhdisteillä on positiivinen vaikutus kuumapainumaan, mutta se ei ole vähemmän tehokas kuin jos (I) olisi oksastunut polymeeriketjuihin.

Esimerkki 4

Valmistettiin kolme erilaista koostumusta kuten taulukossa 7.

Taulukko 7

Koostumus	D1	D2	D3
Kopolymeeri (VCM + 2,5 % GMA)	100	100	100
DOP	53	53	53
Liitu	5	5	5
Interstab LF 3655	5	5	5
Neliemäksinen lyijysulfaatti	3	3	3
Hapetettu polyeteenivaha	0,5	0,5	0,5
Merkaptopropyyli-			
trimetoksisilaani	3	3	3
Araldit GY250	0	1	2

Koostumuksia sekoitettiin/kuumasekoitettiin 110 °C:seen saakka. Sitten niitä telattiin 170 °C:ssa 5 minuutin ajan. Silloittaminen suoritettiin myöhemmin autoklaavissa 110 °C:ssa kahden tunnin aikana. Tehtiin samat analyysit kuin esimerkissä 1. Tulokset on esitetty taulukossa 8:

Taulukko 8

	Koostumus	D1	D2	D3
	Geelipitoisuus:	96 %	92 %	90 %
	Kuumapainuma:			
5	Muodonmuutos 15 minuutissa:	37 %	55 %	67 %
	Muodonmuutoksen jäännös:	7 %	14 %	20 %
	Väri:	vaalea keltai- nen	valkoi- nen	valkoi- nen

10

Esimerkki 4 osoittaa, että epoksin määrän polymeeriketjuissa lisääntyminen voi tuottaa valkoista materiaalia alemmalla matalan moolimassan epoksiyhdisteen pitoisuudella. Esimerkissä esiintyy sama suuntaus kuin esimerkissä 3, jonka mukaan epoksihartsin lisääminen alentaa geelipitoisuutta ja lisää muodonmuutosta kuumapainumassa. Voidaan havaita, että koostumuksissa D2 ja C1 esimerkissä 3 on sama geelipitoisuus, mutta D2 on huomattavasti parempi kuumapainuman osalta. Selitys tälle on todennäköisesti se, että suurempi osuus (I):stä on sitoutunut polymeeriketjuihin.

20

Esimerkki 5

Valmistettiin kolme erilaista koostumusta kuten taulukossa 9.

25

Taulukko 9

	Koostumus	E1	E2	E3
	Kopolymeeri (VCM + 2,5 % GMA)	100	100	100
	DOP	53	53	53
	Liitu	5	5	5
30	Interstab LF 3655	5	5	5
	Neliemäksinen lyijysulfaatti	3	3	3
	Hapetettu polyeteenivaha	0,5	0,5	0,5
	Merkaptopropyli- trimetoksisilaani	3	3	3
35	Araldit CY184 ¹	0	1	2

¹ kaupallinen sykloalifaattinen epoksihartsi.

Koostumuksia sekoitettiin/kuumasekoitettiin 110 °C:seen saakka. Sitten niitä telattiin 170 °C:ssa kahden tunnin ajan. Tehtiin samat analyysit kuin esimerkissä 1. Tulokset on esitetty taulukossa 10.

5

Taulukko 10

Koostumus	E1	E2	E3
Geelipitoisuus:	96 %	93 %	91 %
Kuumapainuma:			
Muodonmuutos 15 minuutissa:	37 %	44 %	58 %
10 Muodonmuutoksen jäännös:	7 %	12 %	17 %
Väri:	vaalea keltai- nen	valkoi- nen	valkoi- nen

15

Sykloalifaattisia epoksihartseja pidetään vähemmän reaktiivisina merkaptaaniryhmien kanssa kuin esimerkiksi diglysidyyllieetteripohjaisia epoksihartseja kuten DGEBA-tyypiset. Korkeampi geelipitoisuus ja vähäisempi muodonmuutos kuin käytettäessä DGEBA-hartsia saattaa johtua siitä seikasta, että sykloalifaattinen epoksihartsi ei kilpaille yhtä hyvin polymeeriperäisten epoksiryhmien kanssa (I):stä.

20

Esimerkeissä 3 - 5 on matalan moolimassan epoksihartsin lisääminen tuottanut vaaleampaa tai valkoista materiaalia hieman huonomman silloittumisen kustannuksella. Kaikissa näissä kokeissa epoksihartsi on ollut difunktionaalista, ja merkaptosilaani on ollut tetrafunktionaalista. Tämä ei selvästikään ole ollut riittävää, jotta saada aikaan kattava positiivinen vaikutus verkoston mekaaniseen kestävyYTEEN kuumapainuma-arvojen suhteen.

25

30

Esimerkki 6

Valmistettiin kolme erilaista koostumusta kuten taulukossa 11.

Taulukko 11

	Koostumus	F1	F2	F3
	Kopolymeeri (VCM + 1 % GMA)	100	100	100
	DOP	53	53	53
5	Liitu	5	5	5
	Interstab LF 3655	5	5	5
	Neliemäksinen lyijysulfaatti	3	3	3
	Hapetettu polyeteenivaha	0,5	0,5	0,5
	Merkaptopropyyli-			
10	trimetoksisilaani	3	3	3
	Araldit DY163 ¹	0	1	2

¹ kaupallinen tetrafunktionaalinen epoksihartsi, joka on glysidyylietterityyppiä.

15 Koostumuksia sekoitettiin/kuumasekoitettiin 100 °C:seen saakka. Sitten niitä telattiin 170 °C:ssa 5 minuutin ajan. Silloittaminen suoritettiin myöhemmin autoklaavissa 110 °C:ssa kahden tunnin aikana. Suoritettiin samat analyysit kuin esimerkissä 1. Tulokset on esitetty taulukossa 12:

Taulukko 12

	Koostumus	F1	F2	F3
	Geelipitoisuus:	92 %	88 %	79 %
	Kuumapainuma:			
25	Muodonmuutos 15 minuutissa:	118 %	110 %	140 %
	Muodonmuutoksen jäännös:	34 %	38 %	56 %
	Väri:	keltai-	vaalea	vaalea
		nen	keltai-	keltai-
			nen	nen

30

Esimerkki 6 osoittaa, että tetrafunktionaalisen hartsin käyttäminen parantaa verkoston mekaanista kestävyyttä, ainakin lisättäessä pieniä määriä. Se seikka, että materiaali muuttuu vaalean keltaiseksi, johtuu oletettavasti siitä, että Araldit 0163:lla itsellään on voimakas

35

keltainen väri. Alempi geelipitoisuus kuin esimerkissä 3 voidaan selittää sillä seikalla, että epoksipitoisuus on suurempi painoyksikköä kohti tetrafunktionaalisessa hart-
sissa kuin DGEBA-hartsissa.

- 5 Kaikissa esimerkeissä, joissa on tuotettu valkoista materiaalia, on se tapahtunut vasta autoklaavikäsittelyn jälkeen. Ennen autoklaavia materiaalilla oli vaalea keltainen sävy. Toisaalta, materiaalilla, jossa ei ole matalan moolimassan epoksia, on taipumus kehittää voimakkaampi
10 keltainen väri autoklaavikäsittelyn jälkeen.

- Tällä keksinnöllä olemme saaneet aikaan menetelmän valkoisen tai vaaleanvärisen silloitetun materiaalin valmistamiseksi käyttäen halogeenipitoisia polymeerejä, merkaptosilaaneja, lyijystabilointiaineita ja matalan mooli-
15 massan epoksihartsia. Tietyissä koostumuksissa, erityisesti käytettäessä tetrafunktionaalista epoksihartsia, voidaan saada aikaan positiivinen vaikutus verkoston mekaani-
siin ominaisuuksiin.

Patenttivaatimukset:

1. Valkoinen tai vaaleanvärinen silloitettu poly-
 meerikoostumus, joka sisältää 30 - 98 paino-% halogeenipi-
 5 toista polymeeriä, 0 - 60 paino-% pehmitinainetta, 0,1 -
 10 paino-% lyijystabilointiainetta, 0 - 4 paino-% voitelu-
 ainetta ja 0,05 - 10 paino-% hydrolysoituvaa merkaptosi-
 laania, jonka yleinen kaava on



jossa:

15 R' = -CH₂-, -C₂H₄- ja korkeintaan C₈H₁₆ tai muu ei-funktio-
 naalinen ryhmä.

R'' = vapaasti valittu (ei hydrolysoitavissa oleva) ryh-
 mä.

20 Y = yksi tai useampia hydrolysoituvia ryhmiä kuten
 -OCH₃, -OC₂H₅, -OC₃H₇, OC₄H₉

n = 0, 1, 2

t u n n e t t u siitä, että se sisältää 0,1 - 10 paino-%
 epoksihartsia.

25 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valkoinen tai
 vaaleanvärinen silloittunut polymeerikoostumus, t u n -
 n e t t u siitä, että halogeenipitoinen polymeeri sisäl-
 tää matalan moolimassan epoksihartsia, joka on mono- tai
 tetrafunktionaalista ja glysidyylietteri-, glysidyylies-
 30 teri-, glysidyyliamiini- tai lineaarista tai sykloalifaat-
 tista tyyppiä.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valkoinen tai
 vaaleanvärinen silloittunut polymeerikoostumus, t u n -
 n e t t u siitä, että halogeenipitoinen polymeeri on PVC-
 homopolymeeriä.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valkoinen tai vaaleanvärinen silloittunut polymeerikoostumus, t u n - n e t t u siitä, että halogeenipitoinen polymeeri on kopolyymeeri halogeenipitoisen monomeerin ja glysidyylipitoisen akrylaatin välillä.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen valkoinen tai vaaleanvärinen silloittunut polymeerikoostumus, t u n - n e t t u siitä, että glysidyylipitoisen akrylaatin pitoisuus on 0,05 - 10 paino-%.

10 6. Menetelmä valkoisen tai vaaleanvärisen silloitetun halogeenipitoisen polymeerin valmistamiseksi käyttämällä merkaptosilaania, joka on tyyppiä:



jossa:

20 R' = -CH₂-, -C₂H₄- ja korkeintaan C₈H₁₆ tai muu ei-funktionaalinen ryhmä.

R'' = vapaasti valittu (ei hydrolysoitavissa oleva) ryhmä.

Y = yksi tai useampia hydrolysoituvia ryhmiä kuten -OCH₃, -OC₂H₅, -OC₃H₇, OC₄H₉,

25 n = 0, 1, 2

silloitusaineena, sekä lyijystabilointiainetta, ja jossa silloittaminen suoritetaan kosteuden läsnä ollessa polymeerin työstämisen jälkeen, t u n n e t t u siitä, että seokseen lisätään 0,1 - 10 paino-% matalan moolimassan epoksihartsia.

30 7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n - n e t t u siitä, että käytetään matalan moolimassan epoksihartsia, joka on mono - tetrafunktionaalista ja glysidyylietteri-, glysidyyliesteri-, glysidyyliamiini- tai lineaarista tai sykloalifaattista tyyppiä.

8. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n-
n e t t u siitä, että halogeenipitoisena polymeerinä käy-
tetään vinyylikloridia.

5 9. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n-
n e t t u siitä, että käytetään vinyylikloridin ja glysi-
dyylimetakrylaatin kopolymeriä.

Patentkrav:

1. Vit eller ljusfärgad tvärbunden polymerkomposition, som omfattar 30 - 98 vikt-% halogenhaltig polymer,
 5 0 - 60 vikt-% mjukningsmedel, 0,1 - 10 vikt-% blystabiliseringsmedel, 0 - 4 vikt-% smörjmedel och 0,05 - 10 vikt-% hydrolyserbart merkaptosilan med den allmänna formeln



vari:

- R' = en -CH₂-, -C₂H₄- upp till C₈H₁₆- eller någon annan icke-funktionell grupp,
 15 R'' = en fritt vald (icke-hydrolyserbar) grupp,
 Y = en eller flera hydrolyserbara grupper sådana som -OCH₃,
 -OC₂H₅, -OC₃H₇, -OC₄H₉,
 n = 0, 1, 2

k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller 0,1 -
 20 10 vikt-% epoxiharts.

2. Vit eller ljusfärgad tvärbunden polymerkomposition enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav,
 att den halogenhaltiga polymeren innehåller ett lågmolekylärt epoxiharts, vilket är mono- eller tetrafunktionellt,
 25 av glycidyleter-, glycidylester-, glycidylamin- eller linjär eller cykloalifatisk typ.

3. Vit eller ljusfärgad tvärbunden polymerkomposition enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav,
 att den halogenhaltiga polymeren är en PVC-homopolymer.

- 30 4. Vit eller ljusfärgad tvärbunden polymerkomposition enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav,
 att den halogenhaltiga polymeren är en sampolymer mellan en halogenhaltig monomer och ett glycidylhaltigt akrylat.

5. Vit eller ljusfärgad tvärbunden polymerkomposition enligt patentkrav 4, k ä n n e t e c k n a d därav, att halten av glycidylhaltigt akrylat är 0,05 - 10 vikt-%.

5 6. Förfarande för framställning av en vit eller ljusfärgad tvärbunden halogenhaltig polymer med användning av ett merkaptosilan av typen:



vari:

R' = en -CH₂-, -C₂H₄- upp till C₈H₁₆- eller någon annan icke-funktionell grupp,

15 R'' = en fritt vald (icke-hydrolyserbar) grupp,

Y = en eller flera hydrolyserbara grupper sådana som -OCH₃, -OC₂H₅, -OC₃H₇, -OC₄H₉,

n = 0, 1, 2

som tvärbindande medel och ett blystabiliseringsmedel, och
20 vari tvärbindningen sker i närvaro av fukt efter bearbetningen av polymeren, k ä n n e t e c k n a t därav, att 0,1 - 10 vikt-% lågmolekylärt epoxiharts tillsätts i blandningen.

25 7. Förfarande enligt patentkrav 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att man använder ett lågmolekylärt epoxiharts, vilket är mono- eller tetrafunktionellt, av glycidyleter-, glycidylester-, glycidylamin- eller linjär eller cykloalifatisk typ.

30 8. Förfarande enligt patentkrav 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att man använder vinylklorid som halogenhaltig polymer.

9. Förfarande enligt patentkrav 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att man använder en sampolymer av vinylklorid och glycidylmetakrylat.