

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 844415 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **844415**

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

C08G 59/44

C08L 63/00

C08K 5/29

C08J 3/24

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **09.11.1984**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **09.11.1984**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **12.05.1985**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

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

11.11.1983 DE P_3340788.6

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •SKW Trostberg Akteingesellschaft, Dr.-Albert-Frank-Strasse 32 83308 Trostberg, Germany, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Von Seyerl, Joachim, BRD, SAKSA, (DE)

2 •Michaud, Horst, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Epoksihartsimassojen karkaisuaine.

Härtningsmedel för epoxihartsmassor.

Epoksihartsimassojen kovetin

Keksinnön kohteena on kovetin disyaanidiamidipohjaisia epoksihartsimassoja varten.

On tunnettua käyttää disyaanidiamidia epoksihartsien kovettamiseen (vrt. US-patenttijulkaisuja 2 637 715 ja 3 391 113). Disyaanidiamidin edut ovat ennen kaikkea toksikologinen vaaratomuus ja hajuttomuus sekä kemiallisesti inertti koostumus niin, että hartsi-kovetin-seoksilla on hyvä varastostabiilisuus.

Disyaanidiamidin haittoja ovat sen huono liukoisuus ja ei-optimi diasyaanidiamidipitoisen kovettimen jakautuminen epoksihartsissa, mikä seikka voi johtaa esimerkiksi kohonneeseen kovettimen kulutukseen. Tällä kohonneella käyttömäärällä on kuitenkin puolestaan seurauksena se, että kuluttamattoman kovettimen määrä voi nousta korkeisiin pitoisuuksiin kovetetussa hartsissa ja näin ollen voi lopputuotteessa esiintyä vikoja.

On tehty lukuisia yrityksiä parantaa tätä disyaanidiamidin huonoa jakautumista juoksevilla tai korkeammassa lämpötiloissa sulavissa epoksihartseissa, jolloin käyttötarkoituksesta riippuen on ehdotettu seuraavia keinoja:

- sopivan liuotinväliaineen tai liuotinseoksen käyttö impregnointiliuosten valmistamiseksi epoksihartsista ja kovettimesta (vrt. DE-AS 30 26 706 ja DD-AS 133 955),
- parantuneen jakautumiskyvyn omaavien substituoitujen disyaanidiamidien käyttö epoksihartsimassoissa (vrt. esim. FR-patenttijulkaisua 2 207 911),
- disyaanidiamididispersioiden käyttö juoksevilla epoksihartsiseoksissa.

Kun ensin mainitulla tavalla tähän asti on voitu löytää vain harvoja liuotinseoksia, jotka täyttävät vaaditut kriteerit, kuten hyvä liukoisuus tai hyvä soveltuvuus epoksihartsiseosten kanssa, on toisessa tavassa substituoitujen disyaanidiamidien valmistus epätaloudellista, koska näiden tuotteiden

valmistus aiheuttaa korkeita käyttö- ja investointikustannuksia. Viimeksi mainitussa tavassa esiintyy se vaikeus, että täytyy laittaa mahdollisimman hienojakoista disyaanidiamidia, jotta saataisiin hyvä jakautuminen pulverimaisissa epoksihartsikovetin-seoksissa tai dispersioissa juoksevilla epoksihartsiseoksissa, toisaalta hienojakoinen disyaanidiamidi omaa ilmeisen taipumuksen tiivistymiseen, niin että hienoksi jauhettu disyaanidiamidi muodostaa lyhyen ajan sisällä agglomeraatteja, mitä myöskään enää tuskin voidaan hajottaa hienontamalla. Tämä hienoksi jauhetun disyaanidiamidin agglomeroituminen johtaa disyaanidiamidisuspensioissa suurten hiutaleitten muodostumiseen, mitkä aiheuttavat epoksihartsiseoksissa melkoisia probleemoja.

Esillä olevan keksinnön kohteena on siten valmistaa kovetin disyaanidiamidipohjaisia epoksihartsimassoja varten, millä ei ole tekniikan tasossa esitettyjä haittapuolia ja mille on tunnusomaista hyvät käyttötekniset ominaisuudet ja mitä voidaan valmistaa edullisesti.

Tämän probleeman ratkaisee kovetin, joka sisältää disyaanidiamidia hiukkaskooltaan $\geq 90\% \leq 10\text{ }\mu\text{m}$ ja 1,0-30 paino-% piidioksidia ja/tai II pää- tai sivuryhmän metallioksidia, jolla on suuri ominaispinta-ala.

On nimittäin yllättäen osoittautunut, että keksinnön mukaisella kovettimella epoksihartsimassoille on parempi jakautuvuus epoksihartsissa kuin myös parempi varastostabiilisuus epoksihartsikovetin-dispersiossa. Lisäksi vaikuttavat piidioksidin ja/tai II pää- tai sivuryhmän metallioksidien lisäykset osaksi huomattavasti lyhentyneisiin hyytelöitymisaikoihin normaaliin disyaanidiamidiin verrattuna, mikä ei myöskään ollut ennalta mähtävissä.

Keksinnön mukainen disyaanidiamidiperustainen epoksihartsikovetin muodostuu disyaanidiamidista, jolla on hiukkaskoko $\geq 90\% \leq 10\text{ }\mu\text{m}$, ja myös piidioksidista ja/tai II pää- tai sivuryhmän metallioksidista, jonka ominaispinta-ala on

vähintään $50 \text{ m}^2/\text{g}$ BET mukaisesti, jotta saavutettaisiin keksinnön mukainen vaikutus. Erityisen edullisiksi ovat osoittautuneet piidioksidityypit, joita on markkinoilla tuotenimillä Aerosil (Degussa) ja HDK (Fa. Wacker).

II pää- tai sivuryhmän metallioksideihin erityisen sopivina kuuluvat magnesium-(II)-oksidi, kalsium-(II)-oksidi, sinkki-(II)-oksidi ja näiden seokset, toki käyttökelpoisia ovat myös muut oksidit, kuten esim. bariumin tai strontiumin oksidit.

Piidioksidin tai II pää- tai sivuryhmän metallioksidin määrä on 0,1-30 paino-%, edullisesti 0,2-20 paino-% disyaanidiamidin painosta.

Epoksihartsikovettimen valmistus esillä olevan keksinnön mukaisesti tapahtuu tarkoituksenmukaisesti sillä tavalla, että disyaanidiamidiin ennen jauhatusta annostellaan jatkuvasti raekooltaan annetun suuruisia piidioksidia ja/tai II pää- tai sivuryhmän metallioksidia niin, että metallioksideilla on sama raekokojakauma kuin disyaanidiamidilla.

Täten estetään, ettei hienoksi jauhettu disyaanidiamidi välittömästi jauhatusvaiheen jälkeen pakkaudu yhteen eikä muodostu ei-toivottuja agglomeraatteja. Myös komponenttien sekoitus voidaan näin suorittaa yhdessä vaiheessa. Disyaanidiamidin ja/tai metallioksidien jauhaaminen voidaan suorittaa tavanomaisissa laitteissa, kuten Buffer-myllyssä ilman ongelmia, so. ilman disyaanidiamidin ja metallioksidien erottamista myllytysvaiheen aikana.

Keksinnön mukaista disyaanidiamidipitoista epoksikovetinta, jolla on tärypaino 300-500 g/l, voidaan jakaa optimaalisesti kiinteissä tai juoksevilla epoksihartseissa, jolloin kovettimen määrää voidaan vähentää tähänastisiin disyaanidiamidipohjaisiin kovettimiin verrattuna. On osoittautunut, että 3-6 paino-%:n määrät ovat riittäviä epoksiekvivalenttipainoon nähden.

Kovetusreaktiota voidaan lisäksi aktivoida vastaten esillä olevaa keksintöä tavanomaisilla kovetinkatalyyteilla, kuten esim. 2-metyyli-imidatsolilla, substituoiduilla karbamideilla (Monouron, Diuron), dimetyylibentsyyliamiinilla tai substituoiduilla metyleenidianiliineilla. Kovetettu epoksihartsi osoittaa selvästi parempaa kemikaaliresistenssia ja tarttuvuutta tavanomaisilla disyaanidiamidipitoisilla kovettimilla valmistettuihin tuotteisiin verrattuna.

Seuraavat esimerkit selittävät keksintöä lähemmin sitä kuitenkaan rajoittamatta.

Valmistetaan vertauksen vuoksi disyaanidiamidipohjaisia epoksihartsikovettimia jauhamalla disyaanidiamidi seuraavien lisäaineiden kanssa, ja verrataan niitä keskenään:

Kovetin a): disyaanidiamidi ja 1,3 paino-% piidioksidia
HDK N 20, minkä ominaispinta-ala on $200 \text{ m}^2/\text{g}$
(Fa. Wacker)

Kovetin b): disyaanidiamidi ja 10,0 paino-% kalsium-(II)-oksidi

Kovetin c): disyaanidiamidi ja 0,8 paino-% magnesium-(II)-oksidi

Kovetin d): disyaanidiamidi ja 5,0 paino-% sinkki-(II)-oksidi

Kovetin e): disyaanidiamidi ilman lisäaineita

Esimerkki 1: Keskimääräisen raekoon määrittäminen röntgenelektronimikroskoopin avulla

Kovetin a): 4-5 μm (vähän agglomeraatteja)

Kovetin b): 4-5 μm (ei juuri ollenkaan agglomeraatteja)

Kovetin c): 4-5 μm (ei juuri ollenkaan agglomeraatteja)

Kovetin d): 4-5 μm (ei juuri ollenkaan agglomeraatteja)

Kovetin e): 15 μm (agglomeraatteja 40 μm asti)

Esimerkki 2: Raekoon määrittäminen märkaseulomalla seulakoolla $10 \mu\text{m}$
Märkaseulomista varten valmistetaan säilytettyjen laatu-
jen 15 %:nen suspensio disyaanidiamidilla kyllästetyn etyyliasetaa-
tin kanssa. Suspension homogeeniseksi sekoittamiseksi suspen-
siota käsitellään 5 min ultraäänilaitteessa ja suodatetaan
sitten täryttävässä ennalta tasapainoisessa $10 \mu\text{m}$ suodatti-
messa.

Sen jälkeen kun suodatin on huuhdottu 50 g:lla etyyliasetaatia, kuivataan se ja punnitaan jälleen. Tästä käy ilmi disyaanidiamidin prosenttipitoisuus raekoon ollessa pienempi kuin 10 μm .

Kovetin a): 99 % < 10 μm
 Kovetin b): 98 % < 10 μm
 Kovetin c): 98 % < 10 μm
 Kovetin d): 98 % < 10 μm
 Kovetin e): 45 % < 10 μm

Esimerkki 3: Hyytelöitymisaikojen määrittäminen

Määritetään erilaisten keksinnön mukaisten epoksikovettimien hyytelöitymisajat Epikote 1007:llä ja verrataan perinteiseen disyaanidiamidiin, keskiraekoko 80 μm :

Kovetin (5 paino-% disyaanidiamidia Epikote 1007:llä)	Hyytelöitymisaika 180°C:ssa minuuteissa
disyaanidiamidi (80 μm)	7,0
epoksihartsikovetin a)	6,0
epoksihartsikovetin b)	5,0
epoksihartsikovetin c)	6,0
epoksihartsikovetin d)	5,0
disyaanidiamidi (80 μm) + 0,25 % 2-metyyliimidatsolia	3,0
epoksihartsikovetin a) + 0,25 % 2-metyyliimidatsolia	2,5

Esimerkki 4: Varastostabiilisuuden määrittäminen

Valmistetaan kustakin keksinnön mukaisesta kovettimesta 4 % dispersiot Epikote 828:ssa ja verrataan 4 %:seen disyaanidiamididispersioon (80 μm) 4 viikon kuluttua:

<u>Kovetin</u>	dispersio 4 viikon varastoinnin jälkeen
disyaanidiamidi (80 μm)	melkein koko aines eriytynyt
kovetin a)	stabiili dispersio
kovetin b)	stabiili dispersio
kovetin c)	stabiili dispersio
kovetin d)	stabiili dispersio
kovetin e)	noin 50 % erottunut hiutaleina

Esimerkki 5: Esimerkissä 4 mainitut dispersiot asetetaan lakka-kerroksen muodossa puhdistetun teräslevyn päälle ja kovetetaan 180°C:ssa tunnin ajan, jolloin voidaan tehdä seuraavia havaintoja:

Disyaanidiamidi (80 μ m): pilkukas pinta, jossa ei-käytettyä kovetinta, ei täydellisesti kovettunut

kovetin a):	sileä, läpinäkyvä pinta
kovetin b):	sileä, valkoiseksi pigmentoitunut pinta
kovetin c):	sileä, melkein läpinäkyvä pinta
kovetin d):	sileä, kevyesti pigmentoitunut pinta
kovetin e):	epätasainen, vähän pilkukas pinta, jossa ei-käytettyä kovetinta

Esimerkki 6

Määrittäminen, jossa keksinnön mukaisen kovettimen hyytelöitymisajat on verrattu sellaisen kovettimen vastaaviin aikoihin, jossa on hienontamatonta disyaanidiamidia ja piidioksidia.

Verrattiin keskenään keksinnön mukaisen kovettimen (E), joka muodostuu disyaanidiamidista, jonka rakeiden halkaisijoista 98 % on < 10 µm, ja 5 paino-%:sta piidioksidia (HDK 170 P, Wacker), hyytelöitymisaikaa sellaisen kovettimen (V) hyytelöitymisaikaan, joka muodostui disyaanidiamidista (raekoko noin 80 µm) ja 5 paino-%:sta piidioksidia (HDK 170 P, Wacker). Epoksihartsina käytettiin Rütapax 2040 MWK 75 (epoksidiekvivalenttipaino 400-450), joka oli valmistettu Rütgerswerke-tehtailla.

Kovetin (5 paino-% laskettuna epoksihartsin määrästä)	Hyytelöitymis- aika 180°C:ssa

Kovetin E	3 min 5 s
Kovetin V	8 min 5 s

E = keksintö

V = vertailu

Esimerkki 7

Varastopysyvyyden määrittäminen

Tutkittiin esimerkissä 6 määritellyt kovettimet E ja V niiden varastopysyvyyden suhteen, jolloin varastoitiin kovettimien 4 paino-%:n suspensioita Epikote 828 -aineessa (kerroksen paksuus noin 10 cm).

2 viikon kuluttua:

Kovetin E	ei muutosta (stabiili dispersio)
Kovetin V	noin 3 mm:n pohjasakka, ylhäällä orastava kirkkaus

4 viikon kuluttua:

Kovetin E	ei muutosta (stabiili dispersio)
Kovetin V	noin 6 mm paksu pohjasakka ja ylhäällä noin 1 cm:n paksuudelta melkein kirkasta nestettä

Patenttivaatimukset

1. Disyaanidiamidipohjainen kovetin epoksihartsimassoja varten, **tunnettu** siitä, että se sisältää
 - a) disyaanidiamidia, jonka raekoko on $\geq 90 \text{ \%}$ $\leq 10 \text{ }\mu\text{m}$ ja
 - b) 0,1-30 paino-% piidioksidia ja/tai II pää- tai sivuryhmän metallioksidia, jonka ominaispinta-ala on vähintään $50 \text{ m}^2/\text{g}$ BET:n mukaisesti.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kovetin, **tunnettu** siitä, että se sisältää 0,2-20 paino-% piidioksidia ja/tai II pää- tai sivuryhmän metallioksidia disyaanidiamidin painosta.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen kovetin, **tunnettu** siitä, että metallioksidit sisältävät magnesium-(II)-oksidia, kalsium-(II)-oksidia, sinkki-(II)-oksidia tai niiden seoksia.
4. Menetelmä jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukaisen epoksihartsimassojen kovettimen valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että piidioksidia tai/ja II pää- tai sivuryhmän metallioksidia lisätään disyaanidiamidiin ennen jauhamista ja jauhetaan sen jälkeen yhdessä tiettyyn raekokoon.

Patentkrav

1. Härdare för epoxidhartsmassor på basis av dicyandi-
amid, **kännetecknad** av att den innehåller
 - a) disyandiamid med en kornstorlek $\geq 90 \text{ \%} \leq 10 \text{ }\mu\text{m}$ och
 - b) 0,1-30 viktprocent kiseldioxid och/eller en metalloxid från den andra huvud- eller bigruppen med en specifik yta av minst $50 \text{ m}^2/\text{g}$ enligt BET.
2. Härdare enligt patentkrav 1, **kännetecknad** av att den innehåller 0,2-20 viktprocent, räknat på vikten av dicyandiamiden, av kiseldioxid och/eller av en metalloxid från andra huvud- eller bigruppen.
3. Härdare enligt patentkrav 1 eller 2, **kännetecknad** av att den såsom metalloxid innehåller magnesium(II)oxid, kalcium(II)oxid, zink(II)oxid eller blandningar därav.
4. Förfarande för framställning av en härdare för epoxidhartsmassor enligt patentkraven 1-3, **kännetecknat** av att man före malförloppet doserar kiseldioxid eller/och metalloxid från andra huvud- eller bigruppen med dicyandiamid och därefter gemensamt mal till angiven kornstorlek.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökning

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:

FI _____

CH _____

DE _____

DK _____

FR _____

GB _____

NO _____

SE _____

US P 3 882 064 (C08g 51/52), P 4 160 187
(B 32 B 15/08)

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

H. Lee, K. Neville, Handbook of epoxy resins,
1967, McGraw-Hill, New York, s. 14-2 -
14-3

Jouko Saari-Indecimen
Allekirjoitus