

1130/92

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY A

65861

TÖBBFUNKCIÓS, VÍZBEN DISZPERGÁLHATÓ TÉRHÁLÓSÍTÓ SZER, ^{előállítására és alkalmazására} eljárás
STAHL HOLLAND B.V., Waalwijk, Hollandia

A bejelentés napja: 1992. 04. 03.

Elsőbbsége: 1991. 04. 03. (9100578) Hollandia

K I V O N A T

^{Szerűti}
A találmány ~~új típusú, többfunkciós, vízben diszper-~~
~~gálható térhálósító szerekre vonatkozik. A fenti térhálósító~~
szerek oligomer anyagok, amelyek karbodiimid funkciós csoportokat és egyéb reakcióképes funkciós csoportokat tartalmaznak.
~~A találmány szerinti~~ ^{Ezek} térhálósító szerek polimerek vizes diszperzióinak, emulzióinak és oldatainak térhálósítására alkalmazhatók. A találmány tárgyát képezi továbbá a fenti térhálósító szerek előállítására ^{és alkalmazására} szolgáló eljárás is.

W

1130/92

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY / A

65861

NSZK^F C086 18/79

C086 71/04

C087 3/24

C08K 5/29

Képviselő:

Danubia Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.

TÖBBFUNKCIÓS, VÍZBEN DISZPERGÁLHATÓ TÉRHÁLÓSÍTÓ
SZER, eljárás előállítására és alkalmazására

STAHL HOLLAND B.V., Waalwijk, Hollandia

Feltalálók:

HESSELMANS, Laurentius Cornelis Josephus, Hertogenbosch,

van den GOORBERGH, Johanna Antonia Maria,

Waalwijk,

Hollandia

A bejelentés napja: 1992. 04. 03.

Elsőbbsége: 1991. 04. 03. (9100578) Hollandia

A találmány új típusú, többfunkciós vízben diszpergálható kompozícióra, a fenti kompozíció előállítására szolgáló eljárásra, valamint a fenti kompozíció térhálósító szerként való alkalmazására vonatkozik karboxilcsoportokat tartalmazó polimerek oldatában, emulziójában vagy diszperziójában.

Az ipari bevonatokat az alattuk fekvő anyagok védelmére és diszítésére állítják elő. Kezdetben ezek a bevonatok elsődlegesen oldószeres rendszerek voltak, de a vizes bevonatok fejlesztése egyre inkább az érdeklődés középpontjába került több ok miatt. Az oldószeres bevonatokról a vizes bevonatokra való áttérés fő oka az, hogy ezáltal csökken a környezetszennyeződés lehetősége és toxicitásuk alacsonyabb.

A vizes bevonatok fejlesztése során nyilvánvalóvá vált, hogy a bevonat minősége gyakran rosszabb, mint az oldószeres bevonaté. Ismert az is, hogy a vizes bevonatok tulajdonságai nagymértékben javíthatók térhálósító szerek hozzáadásával. Fentiek következtében olyan vízben diszpergálható térhálósító szerekre van szükség, amelyek biztonságosan kezelhetők. Közelebbről, ezeknek a térhálósító szereknek alacsony toxicitással kell rendelkezniük és mutagén, valamint karcinogén tulajdonsággal nem szabad rendelkezniük vagy annak igen kis mértékűnek kell lennie.

Az utolsó évtizedekben számos különféle típusú térhálósító szert fejlesztettek ki. A vulkanizálási hőmérséklettől függően a térhálósító szereket két csoportba oszthatjuk, mégpedig magas hőmérsékletű hőkezelést és alacsony hőmérsékletű hőkezelést igénylő típusokba. Hőmérsékletre érzékeny

szubsztrátok, például bőr és műbőrök kezelésére különösen az alacsony hőmérsékletű hőkezelést igénylő térhálósító szerek a megfelelőek, és ezeknek számos típusa már kereskedelmi forgalomban hozzáférhető. Karboxilcsoportokat tartalmazó vizes bevonatok számára különösen hatásos térhálósító szerek a polifunkcionális aziridin-vegyületek, amelyek vízzel vagy vizes diszperziókkal egyszerűen elegyíthetők. Azonban az ilyen vegyületek pozitív eredményeket mutatnak mutagén tesztekben. A polifunkciós azetidín-vegyületek is térhálósító szerként viselkednek, de ezek a vegyületek láthatólag kevésbé hatékonyak, mint az aziridin-vegyületek. Izocianátokat vagy védett izocianátokat is alkalmazhatunk térhálósító szerként, mivel ezek a vegyületek a polimer rendszerben lévő szabad aminocsoportokkal vagy hidroxilcsoportokkal reagálnak, vagy az uretán vagy amid funkcióval reagálva biuret képeznek.

Nem-mutagén térhálósító szerek továbbá a vízben diszpergálható polikarbodiimid rendszerek is, amelyeket például a 121083, 0120305 és 0274402 számon publikált európai szabadalmi leírásokban ismertetnek. Az aziridinfunkcióhoz hasonlóan a karbodiimidfunkció is reagál a polimer rendszer karboxil funkciójával. A fenti szabadalmi leírásokban ismertetett polikarbodiimidek mono-, di- és trifunkcionális alifás vagy cikloalifás izocianát alapúak és az utóbbi esetben a karbamidfunkció dehidratálásával vagy a tiokarbamidfunkcióból hidrogén-szulfid eliminálásával keletkeznek. Vizes polimer diszperziókkal, emulziókkal vagy oldatokkal való emulgeálásukhoz külső felületaktív szereket, poláros oldószereket és nagy nyírófeszültségű keverést igényelnek. További fejlesztéssel víz-

ben jobban diszpergálható és stabilabb termékek kaptak, amelyeket például a 0241805 számon publikált európai szabadalmi leírásban ismertetnek. A fenti szabadalmi leírásban olyan felületaktív polikarbodiimideket ismertetnek, amelyekben az emulgeálhatóság megkönnyítésére a polikarbodiimideket poli-(oxi-alkilén)-csoportokhoz kapcsolják.

Bőr és műbőr bevonására a polikarbodiimid rendszerek kevésbé hatékonyak tűnnek, mint az aziridin térhálósító szerek. Valószínűleg ennek oka, legalább is részben a polikarbodiimidek kisebb funkcionalitása a poliaziridinek funkcionalitásához képest (reaktív funkciók 2,2 - 2,8 mekv./g, illetve 6-7 mekv./g 100% szilárd anyagra számítva). Ezenkívül a térhálósítás típusa eltérő, mivel a funkciós csoportok a polikarbodiimidek esetében távolabb vannak egymástól, mint a poliaziridinekben.

Hatékonyabb térhálósító szer előállítására érdekében először ellenőrizték, hogy vajon a polikarbodiimidek funkcionalitása fokozható-e nagyobb molekulatömegű termékek előállításával, azonban ebben az esetben az így kapott termékek viszkozitása túlságosan magas, ezek vízben rosszul diszpergálódnak, így térhálósító szerként nehezen alkalmazhatók.

Egy térhálósító szer alkalmazásának fokozására másik módszer az, hogy az aziridinfunkciót karbodiimidfunkcióval kombinálják egy molekulán belül. Az így kapott vegyület előnyvárhatólag az aziridin térhálósító szerhez viszonyított alacsonyabb mutagén jelleg, mivel a molekula nagyobb molttömeggel és kisebb aziridintartalommal rendelkezik. A karbodiimid-

funkciós térhálósító szerekhez viszonyított előny az, hogy az ilyen vegyületben magasabb az összes térhálósító funkcionális összehasonlítható tömegnél. A mind karbodiimid, mind aziridin funkciós csoportot tartalmazó vegyületek nagyobb térhálósító kapacitással rendelkeznek, mint ami az összes funkcionálisuk alapján várható lenne. Ennek magyarázata az lehet, hogy a térhálósító szerben lévő aziridincsoportok a polimerben lévő karboxilcsoportokkal történő reakción kívül önaddíciós reakcióba is lépnek. Ennek következtében a térhálósított polimer rendszerben mindenütt kialakul az összekapcsolt etilén-amin funkciós csoportokból a térháló. Azonban a mind karbodiimid, mind aziridin funkcióval rendelkező vegyületek mutagének.

A fenti jelenség hathatósabb alkalmazásának érdekében egyéb lehetőségeket is kutattak, hogy egy térhálósított polimer rendszerben ilyen hálószerkezetet kialakítsanak. Az irodalomból ismert, hogy az alkoxi-szilán vegyületek hidrolízis után kondenzációs reakcióba lépnek egymással. Ezért olyan vegyületeket állítottak elő, amelyek mind karbodiimidfunkciót, mind alkoxi-szilán-funkciót tartalmaznak. Ha ezeket a vegyületeket térhálósító szerként alkalmazzuk karboxilcsoportokat tartalmazó polimerek vizes diszperziójában, emulziójában vagy oldatában, a karbodiimid funkciós csoportok a polimer karboxilcsoportjaival reagálnak, míg az alkoxi-szilán-csoportok hidrolízis után egymással kondenzálnak. Így egy Si-O-Si kötésekkel álló hálózat alakul ki a térhálósított polimerben mindenütt, és a polikarbodiimid térhálósító szerekhez viszonyítva lényegesen nagyobb térhálósító kapacitást kapunk. Ezen túlmenően a

mind karbodiimid, mind alkoxi-szilán funkciós csoportokat tartalmazó vegyületek lényeges előnye, hogy ezek a vegyületek nem mutagének.

Fentieknek megfelelően még mindig igény van olyan nagy hatékonyságú, kis toxicitású, nem-mutagén vagy alacsony mutagenicitású, vízben diszpergálható térhálósító szerekre, amelyek alkalmasak az alábbi típusú, karboxilcsoportokat tartalmazó polimerek vizes diszperzióinak, emulzióinak és oldatainak térhálósítására: emulziós polimerizációval előállított polimer emulziók, főleg akrilsav és metakrilsav észterekből, sztirolból, vinil-kloridból, vinilidén-kloridból, vinil-acetátból; sav komonomerek, például akrilsav és metakrilsav; szuszpenziós polimerizációs termékek; előre kialakított polimerek vizes polimer oldatai és diszperziói (különösen kondenzációs polimerek vízben). Nyilvánvalóan előnyösek a vizes poliuretánok és vizes poliészterek.

A fenti célkitűzés elérésére egy új típusú többfunkciós, vízben diszpergálható terméket fejlesztettünk ki.

A találmány szerinti kompozíció egy oligomer anyag, amely karbodiimid funkciós csoportokat, valamint karbodiimid funkciós csoporttól eltérő reakcióképes funkciós csoportot tartalmaz.

A találmány szerinti kompozíció oligomer anyag, ezért magától értetődő, hogy az ilyen anyagokban az egyes komponensek mennyisége egy átlagérték.

A találmány szerinti kompozíció az (1) általános képlettel jellemezhető, a képletben

R^1 jelentése egyértékű szerves csoport, amely nem mu-

- tat reakcióképeséget a karbodiimid funkciós csoportokkal vagy az F^1 és F^2 csoportokkal szemben;
- R^2 jelentése kétértékű szerves csoport, amely nem mutat reakcióképeséget a karbodiimid funkciós csoportokkal vagy az F^1 és F^2 csoportokkal szemben;
- R^3 jelentése hidrofil részeket tartalmazó kétértékű szerves csoport, amely nem mutat reakcióképeséget karbodiimid funkciós csoportokkal vagy az F^1 és F^2 csoportokkal szemben;
- R^4 jelentése kétértékű szerves csoport, amely nem mutat reakcióképeséget karbodiimid funkciós csoportokkal vagy az F^1 és F^2 csoportokkal szemben;
- R^5 jelentése szerves vegyületből származó maradék, amely elágazási helyként szolgál a karbodiimid funkciós csoport és az F^2 csoport között;
- Q jelentése szerves vegyületből származó maradék, amely elágazási helyként szolgál, vagy $-R^1$ vagy $-R^4-F^1_s$ csoportot jelent;
- F^1 jelentése karbodiimid funkciós csoporttól eltérő reakcióképes funkciós csoport;
- F^2 jelentése karbodiimid funkciós csoporttól eltérő reakcióképes funkciós csoport;
- k értéke 0 - 10;
- l értéke 0 - 4;
- m értéke 0 - 5;
- n értéke 0 - 10;
- o értéke 0 - 5;
- p értéke 0 - 4;

- q értéke 1 - 6;
- r értéke 1 - 6;
- s értéke 1 - 6;
- x értéke 0 vagy egy pozitív szám és
- y értéke legalább 1,

mimellett $x+y$ a Q csoport vegyértékének felel meg, és ha az $x+y$ értéke 1-nél nagyobb, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, F^1, F^2, k, l, m, n, o$ és p jelentése azonos vagy eltérő lehet minden egyes Q csoporthoz kapcsolódó csoportban.

Mivel a fenti vegyület egy oligomer, a monomerek eloszlása az oligomer láncban véletlenszerű, így k, l, m, n, o és p értéke nem feltétlenül egész szám.

A találmány szerinti kompozícióban a Q csoport egy $-R^1$ vagy $-R^4-F^1_s$ egyértékű csoport is lehet, ebben az esetben a találmány szerinti kompozíció a (2) általános képlettel jellemezhető, ahol

$R^2, R^3, R^4, R^5, F^1, F^2, n, o$ és p, r és s jelentése a fent megadott és

Q^1 jelentése $-R^1$ vagy $-R^4-F^1_s$ csoport, ahol
 R^1 jelentése a fent megadott.

Abban az esetben, ha Q jelentése $-R^4-F^1_s$ csoport, és o értéke 0, a találmány szerinti kompozíció a (3) általános képlettel jellemezhető, a fenti képletben

R^2, R^3, R^4, F^1, n, p és s jelentése a fent megadott.

További lehetőség, hogy Q jelentése $-R^1$ csoport és o értéke 0, ekkor a találmány szerinti kompozíciók a (4) általános képlettel jellemezhetőek, a képletben

$R^1, R^2, R^3, R^4, F^1, n, p$ és s jelentése a fent megadott.

Vízben és vizes polimerekben való megfelelő diszpergálhatóság elérése érdekében az (1), (2), (3) és (4) általános képletű vegyületek előnyösen legalább $0,01 R^1$ vagy R^3 csoportot tartalmaznak, amelyekben hidrofil rész van. Abban az esetben, hogy ha ezekben nincs hidrofil rész, speciális emulgeáló szereket kell adni a kompozícióhoz a vízben vagy vizes polimerekben való diszpergálhatóság érdekében.

Az (1), (2), (3) és (4) általános képletű vegyületekben a karbodiimidfunkció $[x+x(k+1)+y+y(n+p)]$. Szakember számára magától értetődő, hogy mivel a kompozíció egy oligomer, az eltérő moltömegű és összetételű molekulákból fog állni, ezért a k , l , m , n , o , p értéke és valószínűleg az x és y értéke is változhat a különböző molekulákban, ezért a kompozícióra megadott értékek átlagértékeket jelentenek.

A találmány szerinti (1), (2), (3) és (4) általános képletű oligomer vegyületek térhálósító szerként kiválóan alkalmazhatók karboxilcsoportokat tartalmazó polimerek vizes diszperzióiban, emulzióiban vagy oldataiban. Ezek a térhálósító szerek alacsonyabb hőmérsékleten vulkanizálnak.

A karbodiimid funkciós csoportok és az egyéb különféle funkciós csoportok kombinációja a termékben fokozott térhálósító kapacitást biztosít a karbodiimid térhálósító szerekhez képest. Mind a karbodiimid funkciós csoportok, mind az egyéb reakcióképes funkciós csoportok részt vesznek a térhálósításban. Az (1), (2), (3) és (4) általános képletű vegyületekben lévő karbodiimid funkciós csoportok a vizes polimerekben lévő karboxilcsoportokkal reagálnak, ezáltal a polimerhez kapcsolódnak.

A reakcióképes funkciós csoportok típusuktól függően különféle módon vesznek részt a térhálósításban:

- a vizes polimerekben lévő reakcióképes funkciós csoportokkal való reagálással. Erre közelebbi példaként azokat a találmány szerinti (1), (2), (3) és (4) általános képletű vegyületeket említjük, amelyekben a reakcióképes funkciós csoport egy reakcióképes gyűrűrendszer, például aziridin-, azetidín- vagy epoxidgyűrű, vagy amelyekben a reakcióképes funkciós csoport egy alkoxi-szilán. Az aziridin- és azetidín-gyűrűk a vizes bázisú polimer rendszerek karboxilcsoportjaival reagálnak. Az epoxidgyűrűk a vizes polimer rendszerben adott esetben jelenlévő aminfunkciós csoportokkal reagálnak. Az alkoxi-szilán funkciós csoportok hidrolízis után kondenzációs reakcióba lépnek a vizes bázisú polimerben jelenlévő szilán funkciós csoportokkal.

- önkondenzációs reakcióval. Erre specifikus példaként említhetjük azokat a találmány szerinti (1), (2), (3) és (4) általános képletű vegyületeket, amelyekben a reakcióképes funkciós csoport alkoxi-szilán. Míg a karbodiimid funkciós csoportok a vizes bázisú polimer rendszerekben lévő karboxilcsoportokkal reagálnak, az ugyanabban a molekulában lévő alkoxi-szilán funkciós csoportok hidrolízis után a szomszédos molekulák alkoxi-szilán funkciós csoportjaival reagálnak. Ezáltal egy Si-O-Si hálórendszer alakul ki a térhálósított polimer rendszer egészében, ezért a termékek térhálósító szerként kiválóan alkalmazhatók.

- önaddíciós reakcióval. Erre specifikus példaként azokat a találmány szerinti (1), (2), (3) és (4) általános kép-

letű vegyületeket említjük, amelyekben a reakcióképes funkciós csoport aziridingyűrű. Aziridingyűrű reakcióiban versengés van a vizes polimerek karboxilcsoportjaival való addíció és az önaddíció között. Ezáltal összekapcsolódó etilén-amin funkciós csoportokból keletkezik a térháló, de ez kevésbé erős, mint a fent említett alkoxi-szilán vegyületekben.

A polikarbodiimid térhálósító szerekhez képest fokozott térhálósító kapacitásnak legjelentősebb oka az, hogy mind az alkoxi-szilán funkciós csoportok, mind az aziridingyűrű révén lehetőség nyílik hálórendszer kialakulására a kapcsolódó térhálósító molekulákból. A fokozott térhálósító kapacitás másik oka az, hogy azonos moltömegű molekulán belül összességében több funkciós csoport van jelen.

A leírásban a továbbiakban összefoglalóan funkciós csoportoknak nevezzük a karbodiimid funkciós csoportokat, és a találmány szerinti kompozícióban jelen lévő az F^1 és/vagy F^2 jelentésére megadott egyéb reakcióképes funkciós csoportokat.

A karbodiimid funkciós csoportokat és egyéb funkciós csoportokat tartalmazó oligomer vegyületek az (1), (2), (3) és (IV) általános képlettel jellemezhetők.

Az R^1 , R^2 , R^3 és R^4 jelentésére megadott csoportokat úgy definiáltuk, hogy ezek nem mutatnak reakcióképességet a karbodiimid funkciós csoportokkal vagy az F^1 és F^2 jelentésére megadott egyéb csoportokkal szemben. Azonban az R^1 , R^2 , R^3 és R^4 jelentésére megadott csoportok tartalmazhatnak olyan szubsztituens csoportokat, amelyek nem zavarják jelentősen a

karbodiimid funkciós csoportokat és az F^1 és F^2 csoportokat, amikor a találmány szerinti kompozíciót térhálósító szerként alkalmazzuk. Ezért az R^1 , R^2 , R^3 és R^4 csoportok például alkil vagy alkoxi-oldalláncokat tartalmazhatnak, vagy tartalmazhatnak egy uretáncsoportot is a főláncban. R^1 , R^2 , R^3 és R^4 jelentése aromás csoport is lehet, vagy ilyen csoportot is tartalmazhat; aromás és arilcsoport alatt fuzionált aromás gyűrűket és szubsztituált aromás gyűrűket is értünk, amelyekben a szubsztituensek a fent megadott típusba tartozó csoportokkal szemben nem reakcióképesek.

Az R^1 jelentésére megadott, nem reakcióképes csoport a karbodiimid funkciós csoportot tartalmazó oligomer terminális csoportja, amely jellegzetesen egy adott esetben szubsztituált szénhidrogéncsoport lehet, amely előnyösen legfeljebb 25 szénatomot tartalmaz, rendszerint legfeljebb 20 szénatomból áll. Az R^1 csoport legalább 1 szénatomot tartalmaz és rendszerint legalább 4 szénatomból áll. Az R^1 csoport például alkil-, alkenil-, cikloalkil-, cikloalkenil- vagy arilcsoport vagy ezek keveréke lehet, és az R^2 , R^3 vagy R^5 csoporthoz - amennyiben jelen vannak - karbodiimidfunkcióval kapcsolódik. Az R^1 csoport egy monoizocianát-maradék is lehet, amelyből az izocianátfunkció a karbodiimid kialakításában vesz részt, továbbá az R^1 csoport szénhidrogéncsoport vagy szubsztituált szénhidrogéncsoport is lehet. Az R^1 csoport egy diizocianát-maradékból is származhat, amelyben az izocianátfunkciók egyikét egy amino- vagy hidroxil-vegyület köti le, és a másik izocianát vesz részt a karbodiimid kialakításában, ekkor az R^1 csoport egy szubsztituált szénhidrogéncsoport, amelyben

a szubsztituens csoport vagy az egyik szubsztituens csoport egy -NH(C=O)R^6 általános képletű csoport, amelyben

R^6 jelentése -OR^7 vagy -NHR^7 és

R^7 jelentése szénhidrogéncsoport, például alkilcsoport, amely legfeljebb 10, előnyösen legfeljebb 6 szénatomot tartalmaz, például egy propilcsoport. R^7 jelentése egy hidrofil szegmens is lehet, amely polialkoxicsoportot tartalmaz, és amelyben különösen etoxifunkciók vannak jelen.

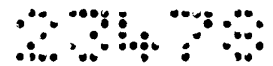
Az alkoxifunkciók száma változó, ezáltal a hidrofil szegmens molttömege 100 és 10000 közötti, előnyösen 500 és 2500 között van, és különösen előnyösen 1100 és 1800 között lehet. A hidrofil szegmens egy savas maradékot, például szulfonsav-sót is tartalmazhat.

R^2 jelentése kétértékű, nem reakcióképes szerves csoport, különösen egy kétértékű szénhidrogéncsoport, amely például alkiléncsoport, alkeniléncsoport, cikloalkiléncsoport, cikloalkeniléncsoport vagy ariléncsoport vagy ezeknek keveréke, és előnyösen a karbodiimid-kötés kialakítására alkalmazott diizocianátból származó szénhidrogén-maradék lehet.

A karbodiimid funkciós csoportokat tartalmazó oligomerben az R^3 csoport egy hidroxil szegmenst tartalmazó kétértékű csoport lehet, amely javítja a termék vízben vagy vizes polimer diszperziókban, emulziókban vagy oldatokban való diszpergálhatóságát. A hidrofil szegmens rendszerint egy poli(oxi-alkilén)-csoport, különösen egy poli(oxi-etilén)-csoport. Az R^3 csoport valamely két izocianát-csoportot tartalmazó anyag egy poli(oxi-alkilén)-diollal, egy poli(oxi-alkilén)-diaminnal,

egy poli(oxi-alkilén) oldalláncot tartalmazó diollal vagy diaminnal vagy egy szulfonsav-maradékot tartalmazó, poli(oxi-alkilén) oldallánccal rendelkező diollal vagy diaminnal alkotott addíciós termékének maradéka lehet. Általában az izocianátot tartalmazó anyagok közül legalább az egyik, vagy rendszerint mind a kettő egy diizocianát. Az R^3 csoportot alkotó addíciós termék terminális NCO csoportja vagy csoportjai résztvesznek a rendszer karbodiimidfunkcióinak kialakításában. Az R^3 csoport hidrofil szegmenseket tartalmaz, amelyek rendszerint oxi-alkilén- és különösen oxi-etilén-csoportok. A hidroxil szegmensek rendszerint poli(oxi-alkilén)-csoportok és az oxi-alkilén-csoportok száma annyi, hogy az R^3 csoport moltömege legalább 200 legyen. Ha az R^3 csoport moltömege túl nagy, ez károsan befolyásolhatja a termék viszkozitását és a végtermékben jelenlévő funkciós csoportok arányát. Ezért előnyös, hogy ha az R^3 csoport moltömege nem nagyobb mint 10 000 és általában nem nagyobb mint 5 000. Használható termékeket kapunk akkor is, ha az R^3 csoport moltömege legalább 500 és nem nagyobb, mint 2500, különösen 1000 és 1800 között van. Magától értetődik, hogy az R^3 csoport moltömege átlagmoltömeget jelent. Az R^3 csoport rendszerint egy poli(oxi-alkilén)-diolból vagy -diaminból származik, amelyben a poli(oxi-alkilén)-csoport főlánc vagy egy oldallánc lehet, és az átlagos moltömeget úgy számíthatjuk ki, hogy meghatározzuk a vegyületben lévő reakcióképes hidrogénatomok számát, például a hidroxilcsoportok számát, amelyet mg kálium-hidroxid/g R^3 csoportot tartalmazó diolként mérünk.

Az R^4 csoport kötést képez a karbodiimid funkciós



oligomer és a karbodiimid funkciós csoporttól eltérő reakcióképes funkciós csoport között. Az R^4 csoport jellegzetesen egy szénhidrogén-maradékot és egy uretánfunkciót ($-\text{NH}(\text{C}=\text{O})-$) tartalmaz, és ezen kívül további szénhidrogén-maradékot is tartalmazhat. Az R^4 csoport egy alifás, cikloalifás vagy aromás diizocianát maradéka, amelyek közül az egyik izocianát-csoport a karbodiimidfunkció kialakításában vesz részt. A másik izocianát-csoport addíciós terméket képez egy izocianáttal szemben reakcióképes csoporttal, amely a karbodiimid funkciós csoporttól eltérő reakcióképes csoporthoz kapcsolódik vagy annak egy részét képezi. Az izocianáttal szemben reakcióképes csoport egy hidroxil- vagy aminocsoport lehet, amely a karbodiimid funkciós csoporttól eltérő reakcióképes funkciós csoporthoz kapcsolódik közvetlenül, vagy egy adott esetben helyettesített szénhidrogéncsoporton - például alkil-, cikloalkil- vagy arilcsoporton - keresztül. Az izocianáttal szemben reakcióképes csoport a másik reakcióképes funkciós csoport egy részét is képezheti, mint például egy izotiazolidingyűrűben.

Az R^5 csoport kötést képez a karbodiimid funkciós oligomer és az F^2 csoport között. Az R^5 csoport két alifás, cikloalifás vagy aromás diizocianát és a láncban vagy az oldalláncban egy reakcióképes funkciós csoportot tartalmazó dihidroxil-, diamino- vagy amino-hidroxi-vegyület addíciós termékének maradéka lehet. Az R^5 csoport kettőnél több hidroxil- és/vagy aminocsoportot tartalmazó vegyületből is származhat, például trimetilolpropánból, izocianátot tartalmazó anyagokkal és/vagy karbodiimid funkciós csoporttól eltérő reakcióképes funkciós csoportot tartalmazó vegyületek-

kel. Az R^5 -öt képező addíciós termék NCO funkciós csoportjai részt vesznek a végtermék karbodiimid funkcióinak kialakításában.

Az R^2 és R^4 csoportok kétértékű csoportok és általában adott esetben nem reakcióképes szubsztituens csoportokkal szubsztituált szénhidrogéncsoportok lehetnek. Az R^2 és R^4 jelentésére megadott szénhidrogéncsoportok előnyösen legfeljebb 25 szénatomot tartalmaznak, rendszerint nem tartalmaznak 20 szénatomnál többet. Ezek a csoportok rendszerint legalább 1 szénatomot tartalmaznak és általában legalább 6 szénatomosak. A csoportok egy alkil-, alkenil-, cikloalkil-, cikloalkenil- vagy arilcsoportból vagy ezek keverékéből származnak, és a karbodiimidfunkciókhoz, vagy egy karbodiimidfunkcióhoz és egy karbodiimid funkciós csoporttól eltérő, egyéb reakcióképes funkciós csoporthoz kapcsolódnak.

A Q csoport egy $-R^1$ csoport vagy egy $-R^4-F^1$ csoport lehet, vagy egy szerves vegyület maradéka, amely elágazási hely funkciót tölt be. Abban az esetben, ha a Q csoport egy szerves vegyület maradékát jelenti, amely egy elágazási hely funkcióját tölti be, ez egy poliizocianát-maradék lehet, amelyből az NCO csoportok vesznek részt a rendszerben lévő karbodiimidfunkciók kialakításában, vagy egy di- vagy poliizocianát diollal, poliollal, diaminnal, poliaminnal vagy amino-hidroxi-vegyülettel képezett adduktumának maradéka lehet, amelyből a maradék NCO csoportok részt vesznek a karbodiimid kialakításában. A Q csoport ezen kívül karbodiimid funkciós csoporttól eltérő, egyéb reakcióképes funkciós csoportot is tartalmazhat, az ilyen reakcióképes csoportok száma

egy vagy több lehet.

F¹ és F² jelentése karbodiimid funkciós csoporttól eltérő reakcióképes funkciós csoport vagy egy ilyen csoportot tartalmazó csoport, és különböző reakcióképes funkciós csoportok keverékét is tartalmazhatja. A reakcióképes funkciós csoport bármely olyan funkciós csoport lehet, amely egy vizes polimer diszperzióban, emulzióban vagy oldatban lévő funkciós csoportokkal vagy saját magával reakcióba tud lépni (például önkondenzációval vagy önaddícióval). A reakcióképes funkciós csoport például halogénatom, alkenil-, aril-alkén-, alkinil-, arilalkin-, alkáندیén-, aldehid-, dialkil-acetál-, ditio-acetál-, keton-, telítetlen aldehid-, keton- vagy karbonsav-észter-, nitril-, imin-, alkil-alkoxi-, szilán-, alkoxi-szilán-, anhidrid-, vegyes anhidrid-, oxim-védett diizocianát-, diketon-, keto-észter-, tioketo-észter-, keto-tio-észter-, tioketo-tioészter-csoport vagy két vagy több ilyen reakcióképes csoportot tartalmazó keverék lehet. Az F¹ és/vagy F² csoport reakcióképes funkciós csoport lehet egy reakcióképes gyűrűrendszer vagy azt tartalmazó csoport is. A reakcióképes gyűrűrendszer bármely olyan gyűrű lehet, amely elektrofil vagy nukleofil hatásra felnyílik. A reakcióképes gyűrűrendszer bármely 3-, 4-, 5-, 6-, 7- vagy 8-tagú gyűrű lehet, amely egy vagy több nitrogén- és/vagy oxigén- és/vagy kénatomot és/vagy ketocsoportot és/vagy tioketocsoportot tartalmaz. A reakcióképes gyűrűrendszerre példaként említhetjük az aziridin-, epoxid-, tiirán-, azirin-, oxirén-, tiirén-, azetidín-, oxetán-, tietán-, béta-laktám-, béta-lakton-, tietanon-, furán-, pirrolin-, dihidrofurán-, di-

hidrotiofén-, pirrolidin-, tetrahydrofurán-, tetrahidrotiofén-, oxazolidin-, dioxolán-, oxatiolán-, tiazolidin-, imidazolin-, ditiolán-, pirazolidin-, pirazolin-, oxazolin-, tiazolin-, imidazolin-, dioxol-, oxazolon-, pirrolidon-, butirolakton-, tiobutirolakton-, butirotiolakton-, tiobutirotiolakton-, oxazolidon-, dioxolán-2-on-, tiazolidinon-, dihidropiridin-, tetrahidropiridin-, pirán-, dihidropirán-, tetrahidropirán-, borostyánkősav-anhidrid-, szukcinimid-, tiopirán-, dihidrotiopirán-, tetrahidrotiopirán-, dihidropirimidin-, tetrahidropirimidin-, hexahidropirimidin-, dioxán-, morfolin-, tiamorfolin-, ditián- és triazin-gyűrűket.

k és l, valamint n és p értéke meghatározza az oligomer lánc hosszát. k és n értéke azonos vagy eltérő lehet, és egyenes szénláncú rendszerekben 1 és 10 közötti lehet, előnyösen 1 és 4 között változhat. Elágazó láncú rendszerekben az értékek 0 és 10 között változhatnak, előnyösen 0 és 4 között lehetnek.

l és p értéke azonos vagy eltérő lehet, és 0 és 4 között változhat, előnyösen 0,01 és 2 között lehet, különösen legalább 0,1 és nem nagyobb 0,8-nál. m és o értéke azonos vagy eltérő lehet, és 0-tól 5-ig változhat, előnyös értékek a 0 és 1 közöttiek. q, r és s értéke 1 és 6 között változhat, előnyösen 1 és 3 között van. y értéke legalább 1, és legfeljebb 10 lehet, előnyösen 1 és 4 között változhat. x értéke 0 vagy legfeljebb 10 lehet, előnyös értékek a 0 és 2 közöttiek, különösen a 0 vagy 1.

Ha l és p értéke együtt kisebb mint $x+y$, az oligomer vagy polimer láncok közül nem mindegyik tartalmaz hidrofil

szegmenst. Azonban a hidrofil szegmensek rendszerint poli(oxi-alkilén)-csoportok, és így a kompozíció általában 0 és 30 tömeg% között tartalmaz hidrofil szegmenst, előnyösen 2 tömeg%-nál nagyobb és különösen 10 - 20 tömeg% a hidrofil szegmensek mennyisége.

A találmány az (1), (2), (3) és (4) általános képletű oligomer vegyületek előállítására szolgáló eljárásra is vonatkozik. A fenti eljárásban reakció játszódik le diizocianátok, adott esetben monoizocianátok, adott esetben poliizocianátok, és hidrofil diolok és/vagy diaminok és/vagy hidroxil-aminok, adott esetben poliolkok és/vagy poliaminok és/vagy poli-hidroxil-aminok között. Katalizátor hatására karbodiimidek keletkeznek. A reakciót akkor állítjuk le, amikor a reakcióközegben elérjük a kívánt NCO tömeg%-ot, ezután a fennmaradó NCO csoportok legalább egy reakcióképes protont és egy karbodiimid funkciós csoporttól eltérő egyéb reakcióképes funkciós csoportot tartalmazó termékkel reagálnak.

A találmány szerinti eljárás első lépésében a diizocianátokat - adott esetben monoizocianátokkal együtt - hidrofil diolokkal vagy diaminokkal, és abban az esetben, ha elágazó szénláncú polikarbodiimideket kívánunk előállítani, poliizocianátokkal vagy izocianátcsoportokat tartalmazó adduktumokkal vagy ilyen adduktumok prekurzoraival melegítjük katalizátor jelenlétében, közben hidrogén aktív vegyületek keletkeznek az oligomer rendszerben. A fenti reakcióban katalizátorként foszfoléneket, foszfolén-oxidokat vagy oxidált foszfolén-szulfidokat alkalmazhatunk. Célszerű katalizátor a 2,5-dihidro-3-metil-1-fenil-foszfol-1-oxid. A reakcióhőmérsék-

let 60 °C és 180 °C között változhat. Alifás vagy cikloalifás izocianátokat alkalmazva a reakcióhőmérséklet előnyösen 120 °C és 160 °C között lehet, aromás izocianátok alkalmazása esetén a reakcióhőmérséklet előnyösen 80 °C és 120 °C között változhat. A melegítést addig folytatjuk, amíg a reakcióelegyben a kívánt NCO tömeg%-ot elérjük. A végső NCO tömeg% meghatározza az oligomer szénláncának hosszát. A reakcióelegy lehűtése után további reakcióképes funkciós csoportokat vezetünk be oly módon, hogy a maradék NCO csoportokat legalább egy reakcióképes protont és a megfelelő további reakcióképes funkciós csoportokat tartalmazó vegyülettel vagy egy olyan termékkel reagáltatjuk, amely egy reakcióképes protont tartalmazó reakcióképes funkciós csoportot tartalmaz. A reakcióképes csoport előnyösen egy hidroxil- vagy aminocsoportban van jelen. A maradék NCO csoportok és a reakcióképes proton és további reakcióképes funkciós csoportot tartalmazó termék közötti reakciót előnyösen a karbodiimid-csoportok kialakítására alkalmazott hőmérsékletnél alacsonyabb hőmérsékleten játszhatjuk le. Ha a reakcióképes proton hidroxilcsoportban van jelen, a reakcióhőmérséklet legalább 30 °C és legfeljebb 100 °C között változhat, például 80 °C lehet előnyösen. Ha a reakcióképes proton egy aminocsoportban van jelen, a reakciót szobahőmérséklet közelében, például 15 °C és 30 °C között játszhatjuk le.

Ha egy monoizocianátot alkalmazunk, ez egy R¹ csoportot tartalmazó terméket fog képezni, például egy (1) - (2) általános képletű vegyületet. A monoizocianát bármely olyan monoizocianát-vegyület lehet, amely karbodiimid funkciós cso-

portokkal vagy a termékben jelenlévő egyéb reakcióképes csoportokkal reakcióba lépni képes funkciós csoportoktól mentes, ilyen monoizocianát például a butil-izocianát, oktil-izocianát és a fenil-izocianát.

A monoizocianátot egy előzetes lépésben is kialakíthatjuk oly módon, hogy egy diizocianátot egy reakcióképes hidrogénatomot tartalmazó vegyülettel, például egy aminnal vagy különösen előnyösen egy alkanollal reagáltatunk. A diizocianát célszerűen, de nem szükségszerűen ugyanaz a diizocianát lehet, amelyet a karbodiimid funkciós csoport kialakítására alkalmazunk, míg az egyetlen reakcióképes protont tartalmazó vegyület előnyösen nem tartalmaz 10-nél több szénatomot, és különösen előnyösen legfeljebb 6 szénatomot tartalmaz, például metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol vagy hasonló vegyület lehet. Az izocianát-csoportot tartalmazó vegyület reakcióképes protont tartalmazó vegyülettel való reagáltatását vagy egy adott esetben végrehajtott előzetes lépésben, vagy a végső lépésben hajtjuk végre, egy katalizátor, rendszerint egy fém-karbonsav-só, például ónsó, így például ón-oktoát vagy dibutil-ón-dodekanoát jelenlétében. Ha a reakcióképes proton egy aminocsoportban van jelen, katalizátor alkalmazása általában nem szükséges.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazott diizocianátok telített alifás diizocianátok, cikloalifás diizocianátok vagy aromás diizocianátok lehetnek, és előnyösen legfeljebb 20 szénatomot, különösen előnyösen legfeljebb 15 szénatomot tartalmaznak. Megfelelő diizocianátokra példaként említhetjük a 2,5-toluoldiizocianátot, 2,6-toluoldiizocianátot és ezek

elegyeit, a diciklohexil-metán-4,4'-diizocianátot, a 3-(izociano-metil)-3,5,5-trimetil-ciklohexil-izocianátot és az 1,6-diizocianáto-hexánt.

A találmány szerinti kompozícióban a hidrofil szegmen-
 sek egy hidrofil diol vagy diamin szolgáltatja, és a hidro-
 fil szegmensek - amelyek rendszerint poli(oxi-etilén) láncok-
 ba épülnek be - a diol vagy diamin főláncában vagy a diol vagy
 diamin oldalláncában lehetnek. Mint fent említettük, a vegyü-
 let savmaradékot, például egy szulfonsav-sót tartalmazó poli-
 (oxi-alkilén) oldalláncot tartalmazhat. A hidrofil diol vagy
 diamin izocianát csoportokkal reakcióba lépve $-NH(C=O)O-$ vagy
 $-NH(C=O)NH-$ típusú kötést alakít ki a hidrofil csoport és pél-
 dául a diizocianát-vegyület maradéka között. Célszerűen
 hidrofil diolt alkalmazunk. Különösen megfelelő hidrofil di-
 olok például a poli(oxi-etilén)-glikol, amelynek moltömege
 100 és 10 000, előnyösen 500 és 2500, még előnyösebben
 1100 és 1800 között lehet. A poli(oxi-alkilén) oldaláncot
 tartalmazó vegyületekre példaként említhetjük a 2-(hidroxi-
 -metil)-2-[(oxi-alkilezett) hidroxi-metil]-bután-1-olt, amely-
 ben az oxi-alkilezett csoport egy poli(oxi-etilén)-csoport,
 vagy poli(oxi-etilén)-poli(oxi-propilén) blokk kopolimer
 csoport lehet, amelyek bármelyike tartalmazhat savmaradékot,
 különösen nátrium-szulfonát-maradékot.

Ha a kompozíciónak elágazó szénláncú anyagnak kell
 lennie, a reakcióelegy egy poliizocianát-vegyületet is tar-
 talmaz, amely alatt legalább 3 izocianát-csoportot tartalmazó
 izocianát-vegyületet értünk. A reakcióelegy egy előre kiala-
 kított poliizocianát-adduktumot is tartalmazhat, amely di-

vagy polizocianátok és diolok, diaminok, hidroxil-aminok, polihidroxil-aminok, polioloak vagy poliaminok elegye közötti reakció terméke. További lehetőségként a reakcióelegy egy legalább 3 reakcióképes protont tartalmazó vegyületet is tartalmazhat, például egy poliolt, poliamint vagy polihidroxil-aminot, a fenti típusu vegyületekre példaként említhetjük a trimetilol-propánt és eritritet. A poliamin például di-etilén-triamin, trietilén-tetramin és tetraetilén-pentaamin lehet, és a poliaminokat a karbodiimid kialakulása után kell beadagolni szobahőmérsékleten, hogy a kátrányosodást vagy a reakcióelegy sárga elszíneződését elkerüljük.

A karbodiimid funkciós csoportok kialakítására szolgáló reakciót addig folytatjuk, amíg a maradék (reagálatlan) izocianát-csoportok aránya a reakcióelegyben 20 tömeg%-nál kisebb értékre csökken. Az izocianát-csoportok arányát titrá-lással határozhatjuk meg, például úgy, hogy egy szekunder aminet feleslegben alkalmazunk, és az amin feleslegét savval visszatitráljuk. Magától értetődő, hogy a maradék izocianát-csoportok aránya a végbement reakció mértékétől függ, és minél kisebb a maradék izocianát-csoportok aránya, a reakció annál inkább végbement, annál nagyobb lesz az oligomerizáció foka. Általában a maradék izocianát-csoportok aránya nem haladja meg a 12 tömeg%-ot, előnyösen 8 tömeg%-nál nem több a reakcióelegyben. Ha a maradék izocianát-csoportok aránya kisebb értékre csökken, a kapott termék moltömege nemkívánatosan nagy lesz, ami a termék vízdoldhatóságának csökkenését és a termék oldata viszkozitásának növekedését eredményezi. Ezért előnyös, ha a maradék izocianát-csoportok aránya nem

csökken 1 tömeg% alá, és általában előnyös, ha a maradék izocianát-csoportok aránya nem csökken lényegesen 2 tömeg% alá a reakcióelegyben. Ha a maradék izocianát-csoportok aránya a kívánt szint alá csökken; karbodiimid funkciós csoportok keletkezésének leállítására, vagy a keletkezés sebességének jelentős csökkentésére a reakcióelegyet lehűtjük.

A találmány szerinti eljárás második lépésében az oligomerben lévő maradék izocianát-csoportok legalább egy reakcióképes protont tartalmazó vegyülettel való reagáltatásával beviszszük a reakcióképes funkciós csoportokat. A reakcióképes protont tartalmazó vegyület legalább egy része egy reakcióképes funkciós csoport, vagy tartalmaz egy reakcióképes funkciós csoportot, amint azt fent említettük. Különböző funkciós csoportok bevitelére ilyen vegyületek keverékét használhatjuk.

A reakcióképes protont tartalmazó vegyület egy reakcióképes gyűrűrendszer lehet, feltéve hogy a gyűrű egy aktív protont tartalmaz, mint például a 2-metil-aziridinben, 4,4-dimetil-oxazolidinben, tiazolidinben vagy hasonló gyűrűben. A reakcióképes proton egy amino- vagy hidroxil-vegyületben is jelen lehet, amely a reakcióképes funkciós csoporthoz vagy reakcióképes gyűrűrendszerhez adott esetben egy alkil-, cikloalkil- vagy arilcsoporton keresztül kapcsolódik, mint például az 1-(2-hidroxi-etil)-etiléiminben, glicidolban, N-ciklohexil-3-hidroxi-azetidinben, 2-etil-3-(hidroxietil)-2-metil-oxazolidinben, 4-etil-4-hidroxi-oxazolinban, alil-alkoholban, metil-etil-keton-oximban, 1-amino-3-(tri-

etoxi-szilil)-propánban és 1-amino-3-(trimetoxi-szilil)-propánban. Az is lehetséges, hogy a reakcióképes proton egy hidroxil-vegyületben vagy egy amino-vegyületben van jelen, amely adott esetben alkil-, cikloalkil- vagy aril-csoporton keresztül kapcsolódik egynél több reakcióképes funkciós csoporthoz. Erre példaként a di(3-trimetoxi-szilil-propil)-amint említhetjük. A találmány szerinti eljárás második lépésében két vagy több reakcióképes protont tartalmazó vegyületeket is adhatunk a reakcióelegyhez, az R^5-F^2 csoport beépítésére a találmány szerinti vegyületbe. A fenti vegyületekre példaként említjük az N-(3-trimetoxi-szilil-propil)-1,2-diamino-etánt.

A találmány szerinti eljárás második lépésében az R^1 szubsztituenst úgy vezethetjük be a találmány szerinti vegyületekbe, hogy a maradék izocianát funkciós csoportok egy részét legalább egy reakcióképes protont tartalmazó vegyülettel, például egy hidroxil-vegyülettel vagy egy aminnal reagáltatjuk. A fenti vegyületekre példaként említhetjük a metanolt, propanolt, butanolt, dibutil-amint, dimetil-amino-etanolt és a polialkoxi-amint.

A maradék izocianát-csoportok és a hidroxil-vegyületek közötti reakciót például karbonsav-fémsókkal, így például egy ónsóval, mint például ón-oktoáttal vagy dibutil-ón-dodekanoáttal katalizálhatjuk.

A fent említett komponensek reakcióelegybeni arányától és jelenlététől függően (1), (2), (3) vagy (4) általános képletű vegyületet vagy ezek elegyét kapjuk a reakció termékeként.

A teljes eljárást inert körülmények között hajtjuk végre, a reakciókomponensek bizonyos részeinek nagy reakcióképessége és az eljárás első lépésében alkalmazott magas hőmérséklet miatt. A találmány szerinti eljárást előnyösen inert atmoszférában, például nitrogén-, hélium- vagy argongáz atmoszférában hajtjuk végre.

A találmány szerinti eljárást oldószerben vagy oldószerrendszerben vagy anélkül végezhetjük. Úgy is eljáráhatunk, hogy a találmány szerinti eljárás első lépését oldószer nélkül hajtjuk végre, és az oldószereket a karbodiimid kialakítása után adjuk a rendszerhez. A fenti oldószer vagy oldószerrendszer nem mutathat reaktivitást a karbodiimid-funkciókkal vagy a reakcióképes funkciós csoportokkal szemben. Ha a találmány szerinti eljárásnak már az első lépésében alkalmaztunk oldószert vagy oldószerrendszert, annak viszonylag magas, például 120 °C feletti forráspontúnak vagy forráspont-tartományúnak kell lennie, az alkalmazott magas hőmérséklet miatt. Ha az oldószert vagy oldószerrendszert a karbodiimid kialakítása után adjuk a rendszerhez, annak forráspontja vagy a forráspont-tartománya alacsonyabb is lehet. A találmány szerinti vegyületeket elsődlegesen abból a célból állítjuk elő, hogy vizes polimer rendszerekben alkalmazzuk, ezért előnyös, ha az oldószer vagy oldószerrendszer vízzel elegyedik vagy legalábbis részben elegyedik. Oldószerként megfelelnek például a metil-acetát, etil-acetát, N-metil-pirrolidon, dimetil-formamid, metoxi-propil-acetát, etoxi-propil-acetát, metoxi-butyl-acetát, etoxi-butyl-acetát, diglikol-dimetil-éter, diglikol-dietil-éter, metil-glikol-acetát, etil-glikol-acetát, butyl-

-glikol-acetát, aceton, metil-etil-ke-ton, metil-izobutil-ke-ton, propilén-karbonát és a hasonló oldószerek.

A karbodiimid funkciós csoportokat, hidrofil szegmenseket és reakcióképes funkciós csoportokat és/vagy reakcióképes gyűrűrendszereket tartalmazó találmány szerinti kompozíciókat alacsony hőmérsékleten vulkanizálódó térhálósító szerként alkalmazhatjuk karboxilcsoportokat tartalmazó rendszerekben, például karboxilcsoportokat tartalmazó polimerek, mint például poliuretánok, poliakrilátok és poli-metakrilátok vizes diszperzióiban, emulzióiban vagy oldataiban.

Az (1), (2), (3) és (4) általános képletű vegyületekben a karbodiimid funkciós csoportok egy vagy több eltérő típusú reakcióképes funkciós csoporttal való kombinálása fokozott térhálósító kapacitást eredményez a poli-karbodiimid térhálósító szerekhez képest. Mind a karbodiimidfunkciók, mind az egyéb reakcióképes funkciós csoportok részt vesznek a térhálósításban, amint azt fent említettük.

A találmány szerinti kompozícióban jelenlévő hidrofil szegmensek, valamint a reakcióképes funkciós csoportokban lévő poláros heteroatomok megnövelik a rendszer diszpergálhatóságát vízben vagy vizes polimer diszperziókban, emulziókban vagy oldatokban. Ha az (1), (2), (3) vagy (4) általános képletű vegyületeket térhálósító szerként alkalmazzuk, a reakcióképes funkciós csoportoknak reagálniuk kell a polimer rendszerből származó funkciós csoportokkal vagy egymással, mielőtt a fő tömegük hidrolizálódik. Azonban az esetek nagy részében a funkciós csoportok vízzel reagálnak a térhálósó-

dást megelőzően. A fenti funkciós csoportok például nitrilek, dialkil-acetálok, ditio-alkil-acetálok, alkoxi-szilánok és alkil-alkoxi-szilánok lehetnek. Célszerű reakcióképes funkciós csoportok az aziridin- vagy epoxidgyűrűk vagy az alkoxi-szilán vagy az alkil-alkoxi-szilán funkciós csoportok. Reakcióképes gyűrűrendszerként az aziridinek jelenléte a karbodiimid funkciós csoportokkal kombinációban fokozott hatást biztosít, ha térhálósító szerként alkalmazzuk karboxilcsoportot tartalmazó vizes polimer rendszerekben. Amint már említettük, ennek oka az, hogy etilén-amin funkciós térháló alakul ki a térhálósított rendszerben, továbbá az, hogy összehasonlítható moltömegekre számítva több reakcióképes funkciós csoport van jelen. Előnyök az alkoxi-szilán-tartalmú termékek alacsony toxicitásuk és nem-mutagén jellegük miatt. Az (1), (2), (3) vagy (4) általános képletű, alkoxi-szilán funkciós csoportokat tartalmazó termékek térhálósítás céljából még jobbak, mint az aziridint tartalmazó termékek. Ha az oligomert térhálósító szerként alkalmazzuk, a karbodiimidek reagálnak a vizes polimerben lévő karboxilcsoportokkal, míg ugyanzezen molekulában lévő alkoxi-szilán funkciós csoportjai először hidrolizálódnak, majd a keletkezett szilanolok kondenzációs reakciójával Si-O-Si kötések alakulnak ki a szomszédos molekulával.

A találmány szerinti térhálósító szerek alkalmazására vonatkozó eljárás nagyon egyszerű. Az aziridin, epoxid, azetidín vagy alkoxi-szilán funkciós csoportokat tartalmazó (1), (2), (3) és (4) általános képletű oligomer vegyületek vízben vagy karboxilcsoportot tartalmazó polimerek diszperzióiban

vagy emulzióiban vagy oldataiban megfelelően diszpergálhatók.

A találmány szerinti kompozíció koncentrációja - amikor térhálósító szerként alkalmazzuk - nem különösebben kritikus. A megfelelő koncentrációk 0,5 és 30 tömeg%, előnyösen 2 és 15 tömeg% között vannak.

Legtöbb esetben, különösen akkor, hogy ha alacsony moltömegű termékeket alkalmazunk, a térhálósító szerek kézzel bekeverhetők a vízbe vagy a vizes polimer oldatokba, diszperziókba vagy emulziókba, anélkül, hogy kiegészítő felületaktiv szereket alkalmaznánk. Azonban a kiegészítő felületaktiv szerek vagy az egyéb adalékanyagok emulgeálására alkalmazott oldószerek jelenléte nem okoz problémát, feltéve, hogy azok nem zavarják a találmány szerinti kompozícióban lévő funkciós csoportokat.

A térhálósító lépésben több különféle komponens lehet még jelen a rendszerben, például töltőanyagok, színezőanyagok, pigmentek, szilikonok és hasonlóak. Ezek a komponensek a találmány szerinti kompozícióval kombinálva alkalmazhatók, amennyiben a térhálósító funkcióval nincs, vagy csak kis mértékű kölcsönhatás van, vagy amennyiben van kölcsönhatás, az hozzájárul az optimális alkalmazási eredményhez. A találmány szerinti kompozíciókat karboxilcsoportot tartalmazó polimerek nemvizes oldószerekkel készült oldatainak térhálósítására is alkalmazhatjuk. Az ilyen rendszerekben a térhálósítás általában sokkal gyorsabban megy végbe, mint vizes rendszerekben.

A térhálósító szerként találmány szerinti kompozíciót tartalmazó polimer oldatok, diszperziók vagy emulziók filmmé alakíthatók oly módon, hogy a cseppfolyós közeget egy

szubsztrátra terítjük, és hagyjuk a cseppfolyós oldószert vagy szuszpenziós közeget elpárologni, mialatt a polimerben lejátszódik a térhálósodás. Ily módon a szubsztrátokra, mint például a bőrre vagy műbőrre bevonatot vihetünk föl.

A találmány szerinti térhálósító szer ragasztószerekben, tömítőszerekben, nyomdafestékekben és bevonatokban alkalmazható. Ezen kívül a térhálósított polimerek a következő szubsztrátokon alkalmazhatók: fém (különösen acél és alumínium), fa, műanyagok (különösen polietilén, polipropilén, poliészter), keménypapír és a már említett bőr.

Az alkalmazandó készítményekbe a találmány szerinti térhálósító szeren és a polimer diszperzión, emulzión vagy oldaton kívül minden probléma nélkül egyéb komponensek, például kötőanyagok szinezőanyagok, pigmentek vagy szilikonok is bevihetők, azzal a feltétellel, hogy ezek nem befolyásolják a térhálósodást, vagy ha mégis, akkor optimális eredményt biztosítsanak.

A találmányt közelebbről - a korlátozás szándéka nélkül - az alábbi példákkal kívánjuk szemléltetni. Az összes példában, ahol az (1), (2), (3) és (4) általános képletű oligomer vegyületeket előállítjuk, nitrogéngáz atmoszférát alkalmazunk a reakcióelegy fölött a reakció folyamán.

1. példa

Ezzel a példával olyan (4) általános képletű vegyületek előállítását mutatjuk be, amelyek karbodiimid funkciós csoportokat és reakcióképes funkciós csoportként 2-metil-aziridint tartalmaznak.

77,7 g (0,35 mol) 3-(izocianáto-metil)-3,5,5-trimetil-

-ciklohexil-izocianáthoz (amelyet izoforon-diizocianát néven a Huls-tól szerezhethünk be és a továbbiakban IPDI-nek nevezünk) és 0,01 g ón-oktoáthoz 20 - 25 °C-on nitrogénatmoszférában keverés közben 6-8 óra alatt hozzáadunk 21,0 g (0,35 mol) 1-propanolt. A reakcióelegyet 1 éjszakán keresztül állni hagyjuk, majd hozzáadunk 233,1 g (1,05 mol) IPDI-t, 2,4 g 2,5-dihidro-3-metil-1-fenil-foszfol-1-oxidot (beszerezhető a Merck-től) és 122,4 g dietilén-glikol-dimetil-étert, és a reakcióelegyet keverés közben 150 °C-on melegítjük. Az elegy keverését és 150 °C-on való melegítését addig folytatjuk, amíg a reakcióelegyben az izocianát-tartalom eléri a 3,6 - 4%-ot. A reakcióelegyet 20 °C-ra hűtjük. Miután újra meghatározzuk az izocianát-tartalmat, ekvivalens mennyiségű 2-metil-aziridint adunk hozzá keverés közben, és a reakcióelegy szilárdanyag-tartalmát 50%-ra állítjuk újabb dietilén-glikol-dimetil-éter hozzáadásával. A reakcióelegyet szobahőmérsékleten újabb 15 percen keresztül keverjük.

2. példa

Ezzel a példával olyan (3) általános képletű vegyületek előállítását mutatjuk be, amelyek karbodiimid funkciós csoportot és reakcióképes funkciós csoportként 2-metil-aziridint tartalmaznak.

222 g (1,00 mol) IPDI és 2,4 g 2,5-dihidro-3-metil-1-fenil-foszfol-1-oxid elegyét 189 g metoxi-propil-acetátban keverés közben 150 °C-on melegítjük. A keverést 150 °C-on addig folytatjuk, amíg a reakcióelegyben az izocianát tartalom eléri az 5,5 - 6%-ot. A reakcióelegyet 20 °C-ra hűtjük. Az izocianát-tartalom ismételt meghatározása után ekvivalens

mennyiségű 2-metil-aziridint adunk az elegyhez keverés közben, végül az elegy szilárdanyag-tartalmát 50%-ra állítjuk további metoxi-propil-acetát hozzáadásával. A reakcióelegyet újabb 15 percen keresztül szobahőmérsékleten keverjük.

3. példa

Ezzel a példával olyan (3) általános képletű vegyületek előállítását mutatjuk be, amelyek két reakcióképes csoportot tartalmaznak, amelyek közül mind a kettő 2-metil-aziridin.

A 2. példában leírtak szerint járunk el, azzal az eltéréssel, hogy oldószert nem alkalmazunk, és a reakciót 150 °C-on addig folytatjuk, amíg az izocianát-tartalom a 12-13 tömeg%-ot eléri.

4. példa

Ezzel a példával olyan (3) általános képletű vegyületek előállítását mutatjuk be, amelyek négy reakcióképes funkciós csoportot tartalmaznak, amelyek közül mindegyik trimetoxi-szilán-csoport.

A 2. példában leírtak szerint járunk el, azzal az eltéréssel, hogy propilénimin helyett ekvivalens mennyiségű di-3-(metoxi-szilil)-propil-amint alkalmazunk (gyártja a Union Carbide Corporation, Silane Y-9492 néven).

5. példa

Ezzel a példával olyan (4) általános képletű vegyületek előállítását mutatjuk be, amelyek karbodiimid funkciós csoportokat, hidrofil szegmenseket és terminális csoportként aziridingyűrűt tartalmaznak.

78,7 g (0,355 mol) 3-(izocianáto-metil)-3,5,5-tri-

metil-ciklohexil-izocianáthoz (IPDI, gyártja a Huls izoforon-
-diizocianát néven) és 0,01 g ón-oktoáthoz 20 - 25 °C-on,
keverés közben, nitrogénatmoszférában, 6 - 8 óra alatt hozzá-
adunk 21,3 g (0,355 mol) 1-propanolt. A reakcióelegyet egy
éjszakán keresztül állni hagyjuk, majd hozzáadunk 196,3 g
(0,884 mol) IPDI-t, 74,1 g (0,063 mol) 2-(hidroxi-metil)-2-
-[(oxi-etilezett)hidroxi-metil]-bután-1-olt (moltömege mintegy
1180 és gyártja a Th. Goldschmidt AG, Tegomer D3403 néven, a
továbbiakban Tegomer D3403-nak nevezzük) és 2,4 g 2,5-dihidro-
-3-metil-1-fenil-foszfol-1-oxidot (gyártja a Merck), majd a
reakcióelegyet keverés közben 150 °C-on melegítjük. A reakció-
elegy keverését és 150 °C-on való melegítését addig folytat-
juk, amíg az izocianát tartalom eléri a 6,5 - 7 tömeg%-ot. A
reakcióelegyhez ezután 333 g metoxi-propil-acetátot adunk, és
80 °C-ra hűtjük. Az izocianát-tartalom újbóli meghatározása
után ekvivalens mennyiségű 1-(2-hidroxi-etil)-etilénimint
adunk hozzá, majd 0,075 g dibutil-ón-dodekanoátot és a reak-
cióelegyet újabb metoxi-propil-acetát hozzáadásával 50% szil-
árdanyag-tartalomra állítjuk. A reakcióelegyet 80 °C-on 1
órán keresztül keverjük, majd lehűtjük. Gáz-folyadék-kroma-
tográfiás analízis szerint az 1-(2-hidroxi-etil)-etilénimin
50 ppm-nél kisebb mennyiségben maradt az elegyben. Az infra-
vörös spektrumban egy kis maradék izocianát jelet észlelünk,
amely 7 nap múlva eltűnik. A térhálósító tulajdonságok vizsgá-
latának eredményét a 37. és 39. példában mutatjuk be, és a
reaktivitási teszt eredményeit a 8. példában.

6. példa

Ebben a példában az 5. példa szerint előállított (4)

általános képletű vegyületek előállítását mutatjuk be.

Az 5. példában leírtak szerint járunk el, azzal az eltéréssel, hogy metoxi-propil-acetát helyett dietilén-glikol-dimetil-étert alkalmazunk. A termék reaktivitása és stabilitása hasonló az 5. példa szerinti termékéhez.

7. példa

Ebben a példában olyan (4) általános képletű vegyületek előállítását mutatjuk be, amelyek karbodiimid funkciós csoportokat és hidrofil szegmenseket tartalmaznak, de nem tartalmaznak további reakcióképes funkciós csoportokat vagy gyűrűrendszereket. Ezt a vegyületet összehasonlító vegyületként állítottuk elő az 5., 10., 11., 12., 18., 19., 29., 30., 31., 35. és 36. példák szerinti vegyületek vizsgálatához.

Az 5. példában leírtak szerint járunk el, azzal az eltéréssel, hogy 1-(2-hidroxi-etil)-etilénimin helyett dimetil-etanol-amint használunk. A termék térhálósító tulajdonságait a 37., 38., 40. és 41. példában mutatjuk be, míg a reaktivitási vizsgálat eredményét a 8. példában.

8. példa

Az 5. és 7. példa szerint előállított termék reaktivitását értékeljük ki ebben a példában.

Az 5. és 7. példák szerinti termékek reaktivitását és egy aziridin térhálósító szer (gyártja az ICI Resine B.V., CX-100 néven) hasonlítjuk össze oly módon, hogy meghatározzuk a termékek reakcióját az ecetsavban lévő karboxilcsoportokkal.

50 g 5. példa szerinti terméket, 50 g 7. példa szerinti terméket és 50 g CX-100-at 21 °C-on 5 g 70%-os vizes

ecetsavoldattal vagy 5 g vízzel elegyítünk. 3 perc múlva az elegyek hőmérsékletét mérjük és a karbodiimid funkcionalitás csökkenését IR-spektroszkopiás módszerrel követjük. Az eredményeket az A táblázatban közöljük.

A Táblázat

Térhálósító szer(a)	Reaktáns(b)	Hőmérséklet 3 perc múlva °C	Relatív karbodiimid koncentráció(c)			
			5 perc múlva	15 perc múlva	30 perc múlva	100 perc múlva
5.	H ₂ O	22	100	100	100	100
5.	HAc	60	19	12	4	2
7.	H ₂ O	22	100	100	100	100
7.	HAc	32	30	18	7	2
CX-100	H ₂ O	21				
CX-100	HAc	28				
Ex.7+CX-100	H ₂ O	22	100	100	100	100
Ex.7+CX-100	HAc	40	28	16	7	2

Megjegyzések a táblázathoz:

(a) 5. az 5. példa szerinti termék.

7. a 7. példa szerinti termék.

CX-100 a CX-100 aziridin térhálósító szer.

Ex.7+CX-100 a 7. példa szerinti termék és a CX-100 térhálósító szer 1:1 tömegarányú elegye.

(b) HAc 70 tömeg%-os vizes ecetsav.

(c) A karbodiimid koncentráció csökkenését az IR-spektrumban 2140 cm⁻¹-nél lévő abszorpciós jel csökkenésével határozzuk meg. 100%-nak vesszük azt a jelet, amely az 5. vagy 7. példa szerinti termék azonos koncentráció-

jának felel meg inert oldószerben, vagyis metoxi-propil-
-acetátban.

Az A táblázat eredményei azt mutatják, hogy a karbodiimid funkciós csoportok és aziridin funkciós csoportok jelenléte ugyanazon termékben (5. példa szerinti termék) javulást okoz a termék reaktivitásában, amelyet az alábbiak jeleznek:

- ecetsav hozzáadása után nagyobb a hőmérsékletemelkedés, ha mindkét funkciós csoport jelen van egy molekulán belül, olyan termékkel összehasonlítva, amelyben csak az egyik funkcionalitás van jelen; vagy az aziridin térhálósító szer (CX-100) és egy polikarbodiimid térhálósító szer (7. példa szerinti termék) elegyével összehasonlítva.

- A karbodiimid funkcionalitás csökkenése sokkal gyorsabb, ha mindkét funkcionalitás jelen van egy molekulán belül, mint olyan termékkel összehasonlítva, amelyben csak az egyik típusú funkcionalitás van jelen; vagy egy aziridin térhálósító szer (CX-100) és egy polikarbodiimid térhálósító szer (7. példa szerinti termék) elegyével összehasonlítva.

9. példa

Ebben a példában olyan (4) általános képletű kompozíciók előállítását ismertetjük, amelyek karbodiimid funkciós csoportok, hidrofil szegmensek és reakcióképes funkciós csoportként aziridingyűrű kémiai kompozíciójából állnak.

78,7 g (0,355 mol) IPDI és 0,01 g ón-oktoát elegyéhez 20 - 25 °C-on, keverés közben, nitrogénatmoszférában 6 - 8 óra alatt hozzáadunk 21,3 g (0,355 mol) 1-propanolt. Az elegyet 1 éjszakán keresztül állni hagyjuk, majd hozzáadunk 240,1 g (1,082 mol) IPDI-t, 72 g (0,048 mol) poli(oxi-etilén)-glikolt,

(átlagos moltömege OH számából következtetve mintegy 1500, gyártja a Hoechst PEG-1500S néven) és 2,4 g 2,5-dihidro-3-metil-1-fenil-foszfol-1-oxidot, majd a reakcióelegyet 150 °C-on keverés közben melegítjük. A melegítést és keverést 150 °C-on addig folytatjuk, amíg az izocianát-tartalom a reakcióelegyben eléri a 4,5 - 5 tömeg%-ot. Ezután hozzáadunk 376 g metoxi-propil-acetátot és az elegyet 80 °C-ra hűtjük. Az izocianát-tartalmat újra ellenőrizzük, majd hozzáadunk 0,95 ekvivalens 1-(2-hidroxi-etil)-etilénimint, és ezután 0,075 g dibutil-ón-dodekanoátot, majd az elegyet további metoxi-propil-acetát hozzáadásával 50% szilárdanyag-tartalomra állítjuk. Az elegyet 80 °C-on 1 órán keresztül keverjük, majd lehűtjük. A gáz-folyadék-kromatográfiás analízis szerint a maradék 1-(2-hidroxi-etil)-etilénimin-tartalom 50 ppm-nél kisebb. Az infravörös spektrumban kis maradék izocianát jelet figyelünk meg, amely 7 nap múlva eltűnik.

10. példa

Ebben a példában olyan (4) általános képletű kompozíció előállítását ismertetjük, amelyben a reakcióképes funkciós csoport egy epoxidgyűrű. Az 5. példában leírtak szerint járunk el, azzal az eltéréssel, hogy 1-(2-hidroxi-etil)-etilénimin helyett ekvivalens mennyiségű glicidolt alkalmazunk. A térhálósító tulajdonságok vizsgálatának eredményeit a 37. példában ismertetjük.

11. példa

Ebben a példában olyan (4) általános képletű kompozíció előállítását ismertetjük, amelyben a reakcióképes funkciós csoport 2-metil-aziridin.

Az 5. példában leírtak szerint járunk el, azzal az eltéréssel, hogy 1-(2-hidroxi-etil)-etilénimin helyett ekvivalens mennyiségű 2-metil-aziridint alkalmazunk, és a 2-metil-aziridinnel a reakciót 25 - 30 °C-on játszadjuk le. Ón-dodekanoát katalizátor hozzáadása nem szükséges a 2-metil-aziridinnel való reakció elősegítésére. A termék térhálósító tulajdonságainak vizsgálati eredményeit a 37. példában ismertetjük.

12. példa

Ebben a példában olyan (4) általános képletű kompozíció előállítását ismertetjük, amelyben a reakcióképes funkciós csoport N-ciklohexil-azetidín-gyűrű.

Az 5. példában leírtak szerint járunk el, azzal az eltéréssel, hogy 1-(2-hidroxi-etil)-etilénimin helyett N-ciklohexil-3-hidroxi-azetidint alkalmazunk. A kapott termék térhálósító tulajdonságainak vizsgálatára vonatkozó eredményeket a 37. példában ismertetjük.

13. példa

Ebben a példában olyan (4) általános képletű vegyületek előállítását ismertetjük, amelyekben a reakcióképes funkciós csoport aziridín-gyűrű.

Az 5. példában leírtak szerint járunk el, azzal az eltéréssel, hogy az 1-propanollal és IPDI-vel való reakció után IPDI helyett 233,7 g (0,892 mol) diciklohexil-metán-4,4'-diizocianátot alkalmazunk, míg a Tegomer D3403 mennyisége 74,1 g (0,063 mol).

14. példa

Ebben a példában olyan (IV) általános képletű kompozí-

ció előállítását ismertetjük, amelyben a reakcióképes funkciós csoport 2-etil-2-metil-oxazolidin.

Az 5. példában leírtak szerint járunk el azzal az eltéréssel, hogy 1-(2-hidroxi-etil)-etilénimin helyett ekvivalens mennyiségű 2-etil-3-(hidroxi-etil)-2-metil-oxazolidint alkalmazunk.

15. példa

Ebben a példában olyan (4) általános képletű kompozíció előállítását ismertetjük, amelyben a reakcióképes funkciós csoport 4,4-dimetil-oxazolidin.

Az 5. példában leírtak szerint járunk, azzal az eltéréssel, hogy 1-(2-hidroxi-etil)-etilénimin helyett ekvivalens mennyiségű 4,4-dimetil-oxazolidint alkalmazunk, és a 4,4-dimetil-oxazolidin hozzáadását 25-30 °C-on végezzük, valamint ón-dodekanoát katalizátort nem adunk a reakcióelegyhez.

16. példa

Ebben a példában olyan (4) általános képletű kompozíció előállítását ismertetjük, amelyben a reakcióképes funkciós csoport 4-etil-oxazolin.

Az 5. példában leírtak szerint járunk el, azzal az eltéréssel, hogy 1-(2-hidroxi-etil)-etilénimin helyett ekvivalens mennyiségű 4-etil-4-(hidroxi-metil)-oxazolin alkalmazunk.

17. példa

Ebben a példában olyan (4) általános képletű kompozíció előállítását ismertetjük, amelyben a reakcióképes funkciós csoport egy tiazolidingyűrű.

Az 5. példában leírtak szerint járunk el, azzal az

eltéréssel, hogy 1-(2-hidroxi-etil)-etilénimin helyett ekvivalens mennyiségű tiazolidint alkalmazunk és a tiazolidint 25 - 30 °C-on adagoljuk a reakcióelegyhez, ón-dodekanoát katalizátor adagolása nélkül.

18. példa

Ebben a példában olyan (3) általános képletű kompozíció előállítását ismertetjük, amely két reakcióképes funkciós csoportot tartalmaz, mindkettő aziridingyűrű.

227 g (1,00 mol) IPDI, 81,4 g (0,069 mol) Tegomer D3404 és 1,8 g 2,5-dihidro-3-metil-1-fenil-foszfol-1-oxid elegyét 260 g metoxi-propil-acetátban 150 °C-on, keverés közben melegítjük. A keverést és melegítést addig folytatjuk, amíg a reakcióelegy izocianát-tartalma 3,5 - 4 tömeg%, a reakcióelegyet ezután 80 °C-ra hűtjük. Az izocianát-tartalom ellenőrzése után az ekvimoláris mennyiség 95%-ának megfelelő 1-(2-hidroxi-etil)-etilénimint adunk a reakcióelegyhez, majd 0,075 g dibutil-ón-dodekanoátot, és a reakcióelegyet metoxi-propil-acetát hozzáadásával 50% szilárdanyag-tartalomra állítjuk. A reakcióelegyet 80 °C-on 1 órán keresztül keverjük, majd lehűtjük. Gáz-folyadék-kromatográfiás analízis szerint az elegy maradék 1-(2-hidroxi-etil)-etilénimin-tartalma 50 ppm-nél kisebb. Infravörös spektrumában kevés maradék izocianát jel található, amely 7 nap múlva eltűnik. A termék térhálósító tulajdonságainak vizsgálatára vonatkozó eredményeket a 37. példában ismertetjük.

19. példa

Ebben a példában olyan kompozíció előállítását ismertetjük, amely a 18. példa szerinti termék egy hosszú láncú mó-

dosítása.

A 18. példában leírtak szerint járunk el, azzal az eltéréssel, hogy a karbodiimid-csoport kialakítását addig folytatjuk, amíg a reakcióelegyben az izocianát-tartalom eléri a 1,8 - 2,2 tömeg%-ot. A termék térhálósító tulajdonságaira vonatkozó vizsgálatok eredményeit a 37. példában ismertetjük.

20. példa

Ebben a példában olyan (III) általános képletű kompozíció előállítását ismertetjük, amelyben két reakcióképes funkciós csoport van, mindkettő metil-aziridin.

A 18. példában ismertetett módon járunk el, azzal az eltéréssel, hogy 1-(2-hidroxi-etil)-etilénimin helyett ekvivalens mennyiségű 2-metil-aziridint alkalmazunk, és a 2-metil-aziridin hozzáadását 25 - 30 °C-on végezzük, ón-dodekanoát katalizátor adagolása nélkül.

21. példa

Ebben a példában olyan (3) általános képletű kompozíció előállítását ismertetjük, amelyben két reakcióképes funkciós csoport van, mindkettő allilcsoport.

A 18. példában ismertetett módon járunk el, azzal az eltéréssel, hogy 1-(2-hidroxi-etil)-etilénimin helyett ekvivalens mennyiségű allil-alkoholt alkalmazunk.

22. példa

Ebben a példában olyan (3) általános képletű vegyületek előállítását ismertetjük, amelyekben két, ketoximmal védett izocianát funkciós csoport van.

A 18. példában ismertetett módon járunk el, azzal az eltéréssel, hogy 1-(2-hidroxi-etil)-etilénimin helyett ekvi-



valens mennyiségű metil-etil-ke-ton-oximot alkalmazunk. A metil-etil-ke-ton-oximot 20 °C-on adjuk a reakcióelegyhez, és ezután az elegyet 55 - 60 °C-on további 1 órán keresztül ke-verjük.

23. példa

Ebben a példában olyan (3) általános képletű kompo-zíció előállítását ismertetjük, amelyben két reakcióképes funkciós csoport van, mindkettő trietoxi-szilán.

A 18. példában ismertetett módon járunk el, azzal az eltéréssel, hogy 1-(2-hidroxi-etil)-etilénimin helyett ekvi-valens mennyiségű 1-amino-3-(3-trietoxi-szilil-propil)-amint alkalmazunk (gyártja a Union Carbide Corporation, Silane A-1100 néven). A Silane A-1100-at 25 - 30 °C-on reagáltat-juk, dibutil-ón-oktoát katalizátor alkalmazása nélkül.

24. példa

Ebben a példában olyan (3) általános képletű kompo-zíció előállítását ismertetjük, amely két trimetoxi-szilán funkciós csoportot tartalmaz.

A 23. példában ismertetett módon járunk el, azzal az eltéréssel, hogy Silane A-1100 helyett ekvivalens mennyiségű 1-amino-3-(trietoxi-szilil)-propánt alkalmazunk (gyártja a Union Carbide Corporation, Silane A-1110 néven, a továbbiakban Silane A-1110-nek nevezzük).

25. példa

Ebben a példában olyan (3) általános képletű kompo-zíció előállítását ismertetjük, amelyben két reakcióképes funkciós csoport van, és mind a kettő két trimetoxi-szilán-funkciót tartalmaz.

A 23. példában ismertetett módon járunk el, azzal az eltéréssel, hogy 1-amino-3-(trietoxi-szilil)-propán helyett ekvivalens mennyiségű di-(3-trimetoxi-szilil-propil)-amint alkalmazunk (gyártja a Union Carbide Corporation, Silane Y-9492 néven).

26. példau

Ebben a példában olyan (3) általános képletű kompozíció előállítását ismertetjük, amelyben két reakcióképes funkciós csoport van, trietoxi-szilán- és trimetoxi-szilán-funkciók elegyeként.

A 23. példában ismertetett módon járunk el, azzal az eltéréssel, hogy egy ekvivalens Silane A-1100 helyett fél ekvivalens Silane A-1110-et és fél ekvivalens Silane A-1100-at alkalmazunk.

27. példa

Ebben a példában olyan (II) általános képletű kompozíció előállítását ismertetjük, amelyben az R^5-F^2 csoport trimetoxil-szilil-propil-csoporttal szubsztituált diaminból származik, amelyben mind a két terminális funkciós csoport trimetoxi-szilán-funkció.

A 18. példában leiratak szerint járunk el, azzal az eltéréssel, hogy a karbodiimid funkciós csoport kialakítását addig folytatjuk, amíg az izocianát mennyisége az eredeti mennyiségnek 5,5 - 6%-a lesz, és az 1-(2-hidroxi-etil)-etilénimin ekvivalens mennyiségét fél ekvivalens N-(3-trimetoxi-szilil-propil)-1,2-diamino-etánnal (gyártja a Union Carbide Corporation, Silane A-1120 néven, továbbiakban Silane A-1120-nak nevezzük), és fél ekvimoláris mennyiségű Silane A-1110-

-zel helyettesítjük, a szilánokat 25 - 30 °C-on adjuk a reakcióelegyhez, dibutil-ón-oktoát katalizátor adagolása nélkül.

28. példa

Ebben a példában olyan (3) általános képletű kompozíció előállítását ismertetjük, amely szulfonáttal végződő poli(oxi-alkilezett) oldalláncokat tartalmaz, és két reakcióképes funkciós csoportot, amelyek közül mind a kettő aziridingyűrű.

A 18. példában leírtak szerint járunk el, azzal az eltéréssel, hogy a Tegomer D3403 helyett ekvivalens mennyiségű 2-(hidroxi-metil)-2-[(nátrium-szulfonáttal végződő oxi-alkilezett)-(hidroxi-metil)]-bután-1-olt, EO/PO tömegarány 85/15 alkalmazunk, amelynek moltömege mintegy 1340 és a Th. Goldschmidt AG gyártja Tegomer DS-3117 néven, továbbiakban Tegomer DS-3117-nek nevezzük.

29. példa

Ebben a példában olyan (3) általános képletű kompozíció előállítását ismertetjük, amely szulfonát csoporttal terminált poli(oxi-alkilezett) oldalláncokat tartalmaz és két reakcióképes funkciós csoportot, amelyet közül mind a kettő trimetoxi-szilán-funkció.

A 24. példában leírtak szerint járunk el, azzal az eltéréssel, hogy Tegomer D3403 helyett ekvimoláris mennyiségű Tegomer DS-3117-et alkalmazunk. A termék térhálósító tulajdonságaira vonatkozó vizsgálati eredményeket a 38. példában ismertetjük.

30. példa

Ebben a példában olyan (3) általános képletű vegyü-

let előállítását ismertetjük, amely karbodiimidfunkciókat és szulfonsavsóval terminált poli-alkoxilezett oldalláncokból álló hidrofil szegmenseket és négy funkciós csoportot tartalmaz, amelyek közül mind a négy trimetoxi-szilán-funkció.

A 25. példában leírtak szerint járunk el, azzal az eltéréssel, hogy Tegomer D3403 helyett ekvivalens mennyiségű Tegomer DS-3117-et alkalmazunk. A termék térhálósító tulajdonságaira jellemző vizsgálati eredményeket a 38., 40. és 41. példákban ismertetjük.

31. példa

Ebben a példában olyan (3) általános képletű vegyület előállítását ismertetjük, amely karbodiimid funkciókat és szulfonsavsóval terminált poli-alkoxilezett oldalláncokból álló hidrofil szegmenseket, valamint reakcióképes funkciós csoportként két trietoxi-szilán-funkciót tartalmaz.

A 23. példában leírtak szerint járunk el, azzal az eltéréssel, hogy Tegomer D3403 helyett ekvivalens mennyiségű Tegomer DS-3117-et alkalmazunk. A termék térhálósító tulajdonságaira jellemző vizsgálati eredményeket a 40. példákban ismertetjük.

32. példa

Ebben a példában olyan (3) általános képletű kompozíció előállítását ismertetjük, amely aromás csoportokat és két reakcióképes funkciós csoportot tartalmaz, amelyek közül mind a kettő 2-metil-aziridin-gyűrű.

174 g (1,0 mol) 2,4- és 2,6-toluoldiizocianát kereskedelmi forgalomban lévő elegyéhez (gyártja az American Cyanamid) 293 g metoxi-propil-acetátban keverés közben, 1 óra

alatt, a hőmérsékletet 40 °C alatt tartva 18,6 g (0,3 mol) etándiolt adunk. A reakcióelegyet 15 percen keresztül keverjük, majd hozzáadunk 118 g (0,1 mol) Tegomer D3403-at és a hőmérsékletet 90 °C-ra emeljük. A reakcióelegyet 90 °C-on 1,5 órán keresztül keverjük, majd hozzáadunk 0,3 g 2,5-dihidro-3-metil-1-fenil-foszfol-1-oxidot, ekkor szén-dioxid kezd fejlődni. A reakcióelegyet 90 °C-on keverjük addig, amíg az izocianát mennyisége a reakcióelegyben 2,8 - 3,2 tömeg% lesz. Hozzáadunk 146 g dimetil-formamidot és az elegyet 20 °C-ra hűtjük. Az izocianát-tartalmat újra ellenőrizzük, majd ekvivalens mennyiségű 2-metil-aziridint adunk hozzá. A reakcióelegyet 15 percen keresztül tovább keverjük. Az infravörös spektrum arra utal, hogy kevés maradék izocianát van jelen, de ez 7 nap alatt eltűnik.

33. példa

Ebben a példában olyan (1) általános képletű, elágazó szénláncú termék előállítását ismertetjük, amely reakcióképes funkciós csoportként aziridingyűrűket tartalmaz.

13,4 g (0,1 mol) trimetilol-propán, 144,3 g (0,65 mol) IPDI és 59 g (0,05 mol) Tegomer D3403 elegyét 90 °C-on 1 órán keresztül keverjük. Hozzáadunk 1,2 g 2,5-dihidro-3-metil-1-fenil-foszfol-1-oxidot és a reakcióelegy hőmérsékletét 150 °C-ra emeljük. Az elegyet 150 °C-on keverjük addig, amíg az elegy izocianát-tartalma a 2,0 - 2,2%-ot eléri. A reakcióelegyet 80 °C-ra hűtjük. Az izocianát-tartalmat újra ellenőrizzük, majd az ekvivalens mennyiség 95%-ának megfelelő mennyiségű 1-(2-hidroxi-etil)-etilénimint adunk hozzá, és ezután 0,075 g dibutil-ón-dodekanoátot, majd az elegyet további

metoxi-propil-acetát hozzáadásával 30% szilárdanyag-tartalomra állítjuk. A reakcióelegyet 80 °C-on 1 órán keresztül keverjük, majd lehűtjük. Gáz-folyadék-kromatográfiás analízis szerint a maradék 1-(2-hidroxi-etil)-etilénimin mennyisége 50 ppm-nél kisebb. Az infravörös spektrumban kevés maradék jel van, amely 7 nap alatt eltűnik.

34. példa

Ebben a példában olyan (1) általános képletű elágazó szénláncú termék előállítását ismertetjük, amelyben az R⁵-F² csoport egy trimetoxi-szilil-propil-csoporttal szubsztituált diaminból származik, és terminális csoportként trimetoxi-szilán-funkciókat tartalmaz.

4 g (0,03 mol) trimetilol-propán, 122,1 g (0,55 mol) IPDI és 66,7 g (0,05 mol) Tegomer D-3117 elegyét 157 g metoxi-propil-acetátban keverés közben 90 °C-ra melegítjük. A reakcióelegyet 1 órán keresztül tovább keverjük, majd a hőmérsékletet 150 °C-ra emeljük. Hozzáadunk 1,2 g 2,5-dihidro-3-metil-1-fenil-foszfol-1-oxidot, és az elegyet 150 °C-on tovább melegítjük, amíg az izocianát-tartalom a reakcióelegyben 3,6 tömeg% lesz. Az elegyet 20 °C-ra lehűtjük. Az izocianát mennyiségének ellenőrzése után fél ekvivalens mennyiségű Silane A-1120-at plusz fél ekvimoláris mennyiségű Silane A-1110-et adunk az elegyhez. A reakcióelegy szilárdanyag tartalmát további metoxi-propil-acetát hozzáadásával 30%-ra állítjuk be. A reakcióelegyet 0,5 órán keresztül tovább keverjük.

35. példa

Ebben a példában egy karbodiimid funkciós csoport

nélküli vegyület előállítását ismertetjük, amelyben terminális csoportként trimetoxi-szilán funkciós csoportok vannak. Ezt a terméket összehasonlító anyagként állítottuk elő a 30. és 31. példa szerinti termékek 40. példa szerinti vizsgálatára.

199,8 g (0,9 mol) IPDI, 40,2 g (0,3 mol) dimetilol-propionsav és 200 g (0,2 mol) polipropoxi-diol (átlagos mol-tömege 1000 és gyártja a Voranol PPG-1025 néven) elegyét 110 g metoxi-propil-acetátban keverés közben 100 °C-on 2 órán keresztül melegítjük. Az elegyet 20 °C-ra hűtjük, és az izocianát mennyiségének meghatározása után ekvivalens mennyiségű Silane Y-9492-t adunk hozzá 20 °C-on. A reakcióelegyet 50%-os végső szilárdanyag-tartalomra állítjuk be további metoxi-propil-acetát hozzáadásával. A reakcióelegyet 30 percen keresztül tovább keverjük.

A kapott termék átlagos mol-tömege ugyanakkora, mint a 30. példa szerinti terméké, és ugyanaz a trimetoxi-szilán koncentrációja is. A térhálósító tulajdonságok vizsgálatának eredményeit a 40. példában ismertetjük.

36. példa

Ebben a példában olyan vegyület előállítását ismertetjük, amely karbodiimid funkciókat nem tartalmaz és terminális trietoxi-szilán funkciókkal rendelkezik. Ezt a terméket összehasonlító vegyületként állítottuk elő a 30. és 31. példa szerinti termékek 40. példa szerinti vizsgálatára.

A 35. példában ismertetett módon járunk el, azzal az eltéréssel, hogy Silane Y-9492 helyett ekvivalens mennyiségű Silane A-1100-at használunk.

A kapott termék átlagos mol-tömege ugyanakkora, mint a

31. példa szerinti terméké, és ugyanakkora a trietoxi-szilán koncentrációja is. A termék vizsgálatának eredményeit a 40. példában ismertetjük.

37. példa

Ebben a példában az 5., 7., 10., 11., 12., 18. és 19. példák szerinti termékek térhálósító tulajdonságait értékeljük ki poliuretán diszperzióban.

Az 5., 7., 10., 11., 12. 18. és 19. példák szerinti termékeket azonos térfogatú vízzel hígítjuk. A diszperziókat kézi keveréssel keverjük, karboxilcsoportokat tartalmazó poliuretán vizes diszperziójával (gyártja a Stahl Holland B.V., RU-4385 néven, a továbbiakban RU-4385-nek nevezzük) különböző koncentrációkban. 200 μm és 600 μm vastagságú filmeket állítunk elő, és szobahőmérsékleten vulkanizáljuk. Meghatározzuk a filmek mechanikus tulajdonságait, olvadáspontjait, és etanolban való duzzadási százalékait. Összehasonlító vizsgálatban CX-100 aziridin térhálósító szert (ICI Resins), Bayderm Fix PCL (Bayer) és Ucar X 25 SE (Union Carbide Corporation) polikarbodiimid térhálósító szereket is használunk.

A kapott eredményeket a B táblázatban közöljük, az összes eredmények két kísérlet átlagértékét mutatják.

Ezek az eredmények azt mutatják, hogy a karbodiimid funkciós csoportok, hidrofil szegmensek és reakcióképes funkciós csoportok kémiai kompozíciójából álló térhálósító szerek hatását az RU-4385 filmek térhálósodására a szokásos polikarbodiimid térhálósító szerekkel szemben az alábbiak jellemzik:

- a térhálósító funkciók ekvivalens mennyiségeinél megnövekedett filmfeszültséget kapunk;

- a térhálósító funkciók ekvivalens mennyiségeinél kisebb mértékű etanolfelvételt kapunk;
- a térhálósító funkciók ekvivalens mennyiségeinél megnövekedett olvadáspontot kapunk.

B Táblázat

Térhálósító szer Tömeg% (a)	Típus (c)	Mechanikai tulajdonságok (MPA) (d)				Nyúlás (%) (e)	Olv.pont (°C) (f)	Tömeg- növe- kedés (%) (g)
		M100	M200	M300	M400			
-	--	1,8	2,5	3,3	3,8	560	200	d
1	CX-100 c)	2,9	4,8	7,2	-	290	245	140
6	XL-25SE	2,7	3,7	4,9	6,9	450	230	260
6	Fix PCL	2,5	3,4	4,5	6,2	420	215	270
7	Ex.7 c)	2,7	3,5	4,6	6,3	450	230	230
9	Ex.5	4,2	6,2	-	-	300	245	140
6	Ex.5 c)	3,8	5,5	8,1	12,9	340	240	180
3	Ex.5	2,9	4,1	5,5	6,2	400	225	290
1,5	Ex.5	2,4	3,4	4,3	5,1	500	215	540
6	Ex.10 c)	3,0	4,4	6,3	9,1	450	235	270
6	Ex.11 c)	3,4	4,6	6,2	8,3	510	235	200
6	Ex.12 c)	3,7	5,4	7,9	12,7	360	235	170
6	Ex. 18 c)	4,0	6,2	9,3	-	280	240	166
6	Ex. 19 c)	4,3	7,2	11,6	-	350	240	177

Megjegyzések:

- (a) az A táblázathoz fűzött megjegyzésekben megadott;
- (c) az alkalmazott koncentrációban az összes funkcionalitás ekvivalens az RU-44385 poliuretán (gyártja a Stahl Holland B.V.) diszperzióban lévő karboxilcsoportok koncentráció-

jával;

az XL 25SE egy polikarbodiimid térhálósító szer;

Ucar XL 255SE beszerezhető a Union Carbide Corporation-től;

Fix PCL egy polikarbodiimid térhálósító szer, Bayderm Fix PCL néven gyártja a Bayer.

- (d) MPA jelentése megapascal (10^6 Nm^{-2}). A mechanikus tulajdonságokat és a megnyúlást Instron 1025 Tensile Tester-rel mértük, 600 μm vastagságúra kifeszített filmekkel. M100-ná, M200-nál, M300-nál és M400-nál feltüntetett értékek jelentik a filmek nyújtófeszültségét, miközben 100, 200, 300 és 400%-kal megnyújtjuk azokat. A "-" jellel jelölt pontokban a filmek elszakadtak;
- (e) nyulás, a maximális megnyúlást jelenti, mielőtt a film elszakad, Instron 1026 Tensile Tester-rel mérve;
- (f) olvadáspont, a filmek olvadáspontja Kofler bank type WME készülékkel mérve;
- (g) tömegnövekedés a 200 μm -el megnyújtott film arányos tömegű növekedését jelenti, amelyet szárítás és térhálósítás után 20 percen keresztül 20 °C-on alkoholban áztattunk; d azt jelenti, hogy a film feloldódik.

38. példa

Ebben a példában a 7., 29. és 30. példa szerint előállított termékek térhálósító tulajdonságait értékeljük ki poliuretán diszperzióban.

A 7., 29. és 30. példák szerinti előállított termékeket azonos térfogatú vízzel hígítjuk. A diszperziókat kézi

keveréssel karboxilcsoportokat tartalmazó RU-4385 különböző koncentrációjú vizes diszperzióival keverjük. 200 μm és 600 μm vastagságú filmeket készítünk, és szobahőmérsékleten vulkanizáljuk. Meghatározzuk a vulkanizált filmek mechanikai tulajdonságait, olvadáspontjait és duzzadási százalékát etanolban. A kapott eredményeket a C táblázatban ismertetjük, minden egyes tulajdonságnál két kísérlet átlagértékét adjuk meg.

C Táblázat

Térhálósító szer Tömeg% Típus (h)	Mechanikai tulajdonságok (MPA) (d)				Nyúlás (%) (e)	Olv.pont ($^{\circ}\text{C}$) (f) (i)	Tömeg- növe- kedés (%) (g)
	M100	M200	M300	M400			
7 Ex.7 c)	2,8	3,6	4,8	6,5	420	230	230
12 Ex.29	5,2	7,8	12,7	19,3	350	b & b	161
10 Ex.29 c)	4,7	6,0	10,5	16,0	500	b & b	176
6 Ex.29	3,4	4,9	7,1	8,5	550	b & b	219
12 Ex.30 c)	4,6	7,9	-	-	273	b & b	127
-	2,2	2,9	3,9	4,5	700	200	d

Megjegyzés:

- (c), (d), (e), (f) és (g) megjegyzés ugyanaz, mint a B táblázatban megadott;
- (h) 7, 29 és 30 jelentése 7., 29. és 30. példa szerint előállított termék;
- (i) b & b jelentése a film 220 és 260 $^{\circ}\text{C}$ között rideggé válik és megbarnul, de nem olvad meg.

A C táblázat eredményei azt mutatják, hogy ha ugyanabban a molekulában mind a karbodiimid funkciók, mind a trimetoxi-szilil-funkciók jelen vannak (29. és 30. példa ter-

mékei) ez fokozott térhálósító hatást vált ki RU-4385 filmekben a csak polikarbodiimid funkciós csoportot tartalmazó térhálósító szerekkel összehasonlítva (7. példa szerinti termék), amit az alábbiak jeleznek:

- összemérhető karbodiimid koncentrációk esetén megnövekedik a filmek nyújtása;
- a 29. és 30. példa szerinti terméket tartalmazó RU-4385 filmeknek nincs olvadáspontja, de a filmek 220 °C feletti hőmérsékleten megbarnulnak és rideggé válnak.

39. példa

Ebben a példában az 5. példa szerinti termék térhálósító tulajdonságait vizsgáljuk poliakrilát/polimetakrilát emulziókban.

Az 5. példa szerinti terméket azonos térfogatú vízzel hígítjuk. A diszperziót kézi keveréssel vagy RA-38-val vagy Ri-193-val (karboxilcsoportokat tartalmazó vizes poliakrilát/polimetakrilát emulziók, gyártja a Stahl Holland B.V.) keverjük. 200 μm és 600 μm vastagságú filmeket készítünk, szárítjuk, és szobahőmérsékleten térhálósítjuk. Meghatározzuk a filmek mechanikai tulajdonságait, olvadáspontjait és duzzadási százalékát. Összehasonlítási célból CX-100 aziridin térhálósító szert alkalmazunk. A kapott eredményeket a D táblázatban közöljük.

D Táblázat

Polimer	Térhálósító szer		Mechanikai tulajdonságok					Nyúlás (%) (e)	Olv./lágyulás-pont (°C) (j)	Tömeg-növekedés (%) (k)
	Tömeg%	Típus (a)	M100	M200	M300	M400	M500			
RA-38	-	-	0,20	0,21	0,21	0,21	0,21	>3000	165/95	Y
RA-38	6	Ex.5	0,59	0,89	1,28	1,75	2,23	600	>260/185	97
RA-38	1	CX-100	2,26	6,20	-	-	-	240	>260/220	60
Ri-193	-	-	0,28	0,31	0,36	0,42	0,46	1100	>260/220	Y
Ri-193	6	Ex.5	0,74	1,19	1,87	-	-	340	>260/>260	41
Ri-193	1	CX-100	1,48	-	-	-	-	80	>260/>260	20

Megjegyzések:

- (a) ugyanaz, mint az A táblázatban megadott;
- (d), (e) és (g) a B táblázat megjegyzésében megadott;
- (j) olvadáspont, illetve lágyuláspont Heizbank Kofler System type WME-vel meghatározva;
- (k) Y azt jelenti, hogy a film etanolt abszorbeál és kocsonyásodik.

A D táblázat eredményei azt mutatják, hogy az 5. példa szerinti térhálósító szer hatékonyan alkalmazhatjuk akrilát emulziókban, noha valamivel kevésbé hatékony, mint a CX-100 aziridin térhálósító szer. Fokozott nyúlás, magasabb olvadáspont és jobb oldószerrel szembeni ellenállás kapható, mint a standard akrilát diszperziókkal.

40. példa

Ebben a példában a 7., 30., 31., 35. és 36. példák szerint előállított termékek térhálósító tulajdonságait értékeljük ki.

Ebben a példában a terminális alkoxi-szilán-funkciókkal rendelkező és karbodiimid funkciók nélküli oligomereket hasonlítjuk össze a mind karbodiimid, mind alkoxi-szilán-funkciót tartalmazó oligomerekkel.

A 7., 30., 31., 35. és 36. példa szerinti termékeket azonos térfogatú vízzel hígítjuk. A diszperziókat kézi keveréssel bekeverjük a karboxilcsoportokat tartalmazó RU-4385 poliuretán különböző koncentrációjú vizes diszperzióiba. 200 μm vastagságú filmeket készítünk, szárítjuk és szobahőmérsékleten vulkanizáljuk. A vulkanizált film duzzadási százalékát mérjük. Az eredményeket az E táblázatban közöljük.

E Táblázat

Térhálósító szer		Tömegnövekedés (%)	
Tömeg%	Típus (a)	(g)	(h)
7	7. példa	220	
10	31. példa	204	
10	36. példa	g	
20	36. példa	g	
12	30. példa	167	
12	35. példa	g	
24	35. példa	g	

Megjegyzések:

- (a) a 7., 31., 36., 30. és 35. példa a 7., 31., 36., 30. és 35. példa szerinti termékeket jelenti;
- (g) és (h) jelentése a D táblázattal kapcsolatban megadott.

Az E táblázat eredményei azt mutatják, hogy a karbodiimid-funkciót nem tartalmazó terminális alkoxi-szilán-

funkciót tartalmazó oligomerek nem képesek térhálósítani a karboxilcsoportokat tartalmazó poliuretánt. Ezt a tényt mutatja, hogy a karbodiimid-funkciók nélküli termékeket tartalmazó poliuretánból képzett film annyi alkoholt vesz fel, hogy kocsonyás anyag keletkezik. Ha azonban a filmet olyan termékkel alakítjuk ki, amely mind karbodiimid-, mind alkoxi-szilán-funkciót tartalmaz, a kapott film csak kis mértékben duzzad.

41. példa

Ebben a példában a 7. és 30. példák szerinti termékek térhálósító tulajdonságait hasonlítjuk össze polimetakrilát diszperzióban.

A 7. és 30. példák szerinti termékeket azonos térfogatú vízzel hígítjuk. A diszperziókat kézi keveréssel karboxilcsoportokat tartalmazó polimetakrilát diszperzióba keverjük (gyártja a Stahl Holland B.V.). 200 μm és 600 μm vastagságú filmeket készítünk, szárítjuk és szobahőmérsékleten vulkanizáljuk. Meghatározzuk a kapott filmek mechanikus tulajdonságait, olvadáspontjait és duzzadási százalékát etanolban összehasonlítva anyagként meghatározzuk a CX-100 aziridin térhálósító szer tulajdonságait is. Az eredményeket az F táblázatban közöljük.

F Táblázat

Térhálósító szer Tömeg% (a)	Típus (a)	Mechanikai tulajdonságok (MPA) (d)				Nyúlás (%) (e)	Olv.pont (°C) (f)	Tömeg- növe- kedés (%) (g)
		M100	M200	M300	M400			
-	--	0,5	0,7	1,1	1,5	740	>260/220	g
1c)	CX-100	1,7	-	-	-	180	>260/>260	27
4	Ex.7	1,0	1,5	2,3	3,5	400	>260/>260	100
7c)	Ex.7	1,5	2,5	3,6	-	335	>260/>260	88
4	Ex.30	0,6	1,1	1,9	2,0	460	>260/>260	133
7	Ex.30	1,2	1,9	2,9	-	360	>260/>260	64
12c)	Ex.30	2,1	4,0	-	-	240	>260/>260	44

Megjegyzések:

- (a) a 7. és 30. példa a 7., illetve 30. példa szerint elő-
állított termékeket jelenti;
- (c) ezekben a koncentrációkban a karbodiimidfunkcio-
nalitás 0,75 ekvivalens az Ri-193-ban lévő
karboxilcsoportok koncentrációjához képes;
- (d), (e), (f) és (g) jelentése a B táblázattal kapcsolatban
megadott.

Az F táblázat eredményei azt mutatják, hogy a karbo-
diimidfunkciók és a dimetoxi-szilil-funkciók jelenléte
ugyanabban a molekulában (30. példa szerinti termék) a karbo-
diimid-csoportok összemérhető összkoncentrációját alkalmazva
fokozott térhálósító hatást ad Ri-193 filmekben a polikarbo-
diimid térhálósító szerekhez képest. Ez kitűnik az alábbi-
akból:

- a karbodiimidfunkciók összemérhető koncentrációiban a

- film nagyobb nyúlási feszültségét mérjük;
- a karbodiimidfunkciók ekvivalens mennyiségeinél alacsonyabb etanol-felvételt kapunk.

Ezt a fokozott térhálósító aktivitást a térhálósított polimer rendszerben létrejött Si-O-Si kötésekkel kialakított térháló magyarázza.

Szabadalmi igénypontok

1. Térhálósító kompozíció, amely karbodiimid funkciós csoportokat és karbodiimid funkciós csoportoktól eltérő reakcióképes funkciós csoportokat tartalmazó oligomer anyag.
 2. Az 1. igénypont szerinti kompozíció, amely továbbá hidrofil szegmens csoportokat tartalmaz.
 3. A 2. igénypont szerinti kompozíció, amely legalább 2 tömeg% hidrofil szegmens csoportot tartalmaz.
 4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti kompozíció, amelynek (1) általános képletében
- R¹ jelentése egyértékű szerves csoport, amely nem mutat reakcióképesítést a karbodiimid funkciós csoportokkal vagy az F¹ és F² csoportokkal szemben;
- R² jelentése kétértékű szerves csoport, amely nem mutat reakcióképesítést a karbodiimid funkciós csoportokkal vagy az F¹ és F² csoportokkal szemben;
- R³ jelentése hidrofil részeket tartalmazó kétértékű szerves csoport, amely nem mutat reakcióképesítést karbodiimid funkciós csoportokkal vagy az F¹ és F² csoportokkal szemben;
- R⁴ jelentése kétértékű szerves csoport, amely nem mutat reakcióképesítést karbodiimid funkciós csoportokkal vagy az F¹ és F² csoportokkal szemben;
- R⁵ jelentése szerves vegyületből származó maradék, amely elágazási helyként szolgál a karbodiimid funkciós csoport és az F² csoport között;
- Q jelentése szerves vegyületből származó maradék, amely

elágazási helyként szolgál, vagy $-R^1$ vagy $-R^4-F^1_s$ csoportot jelent;

F¹ jelentése karbodiimid funkciós csoporttól eltérő reakcióképes funkciós csoport;

F² jelentése karbodiimid funkciós csoporttól eltérő reakcióképes funkciós csoport;

k értéke 0 - 10;

l értéke 0 - 4;

m értéke 0 - 5;

n értéke 0 - 10;

o értéke 0 - 5;

p értéke 0 - 4;

q értéke 1 - 6;

r értéke 1 - 6;

s értéke 1 - 6;

x értéke 0 vagy egy pozitív szám és

y értéke legalább 1,

mimellett $x+y$ a Q csoport vegyértékének felel meg, és R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , F^1 , F^2 , k, l, m, n, o és p jelentése azonos vagy eltérő lehet minden egyes Q csoporthoz kapcsolódó csoportban.

5. A 4. igénypont szerinti kompozíció, amelyben az $R^2-N=C=N$, $R^3-N=C=N$ és R^5-F^2 csoportok azonos típusú csoportok blokkjaiként, vagy különféle csoportok véletlenszerű elrendezésében, vagy ezek keverékeként vannak jelen.

6. A 4. vagy 5. igénypont szerinti kompozíció, amelyben a Q egy $-R^1$ vagy $-R^4-F^1_s$ általános képletű egyértékű csoportot jelent, vagyis a kompozíció (2) általános képleté-

ben R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , F^1 , F^2 , n , o , p , r és s jelentése a 4. igénypontban megadott, és Q^1 jelentése $-R^1$ vagy $-R^4-F^1_s$ csoport, ahol R^1 jelentése a 4. igénypontban megadott.

7. A 6. igénypont szerinti kompozíció, amelyben Q jelentése $-R^4-F^1_s$, és o értéke 0, vagyis a kompozíció (3) általános képletében R^2 , R^3 , R^4 , F^1 , n , p és s jelentése a 4. igénypontban megadott, és az R^2 , R^3 , R^4 és F^1 jelentése azonos vagy eltérő lehet.

8. A 6. igénypont szerinti kompozíció, amelyben Q jelentése R^1 és o értéke 0, vagyis a kompozíció (4) általános képletében R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , F^1 , n , p és s jelentése a 4. igénypontban megadott, és R^1 , R^2 , R^3 , R^4 és F^1 jelentése azonos vagy eltérő lehet.

9. A 4-8. igénypontok bármelyike szerinti kompozíció, amelyben az R^4 csoportok és az F^1 csoportok azonosak.

10. A 4-9. igénypontok bármelyike szerinti kompozíció, amelyben az R^1 csoport a karbodimid funkciós oligomer vagy polimer terminális csoportja és egy adott esetben helyettesített szénhidrogéncsoportot jelent.

11. A 10. igénypont szerinti kompozíció, amelyben az R^1 csoport legfeljebb 25 szénatomot tartalmaz.

12. A 10. vagy 11. igénypont szerinti kompozíció, amelyben az R^1 csoport legalább 4 szénatomot tartalmaz.

13. A 10-12. igénypontok bármelyike szerinti kompozíció, amelyben az R^1 csoport alkil-, alkenil-, cikloalkil-, cikloalkenil- vagy arilcsoportot jelent, és adott esetben szubsztituálva lehet olyan szubsztituensekkel, amelyek nem zavarják a karbodiimidfunkciót vagy az F^1 és F^2 csoportokat.

14. A 10-13. igénypontok bármelyike szerinti kompozíció, amelyben az R^1 csoport egy monoizocianát maradéka, amelyből az izocianátfunkció vesz részt a karbodiimid kialakításában.

15. A 10-13. igénypontok bármelyike szerinti kompozíció, amelyben az R^1 csoport egy diizocianát maradéka, amelyből az egyik izocianát funkciós csoportot egy amino- vagy hidroxil-vegyület köti le, és a második izocianát funkciós csoport vesz részt a karbodiimid kialakításában.

16. A 4-9. igénypontok bármelyike szerinti kompozíció, amelyben az R^1 csoport egy diizocianát és egy polialkoxi-alkil-amin, polialkoxi-alkanol vagy szulfonsav-só csoportot tartalmazó polialkoxi-amin vagy polialkoxi-alkanol monoaddíciós termékének maradéka, amelyből a második izocianát funkciós csoport vesz részt a karbodiimid kialakításában.

17. A 4-16. igénypontok bármelyike szerinti kompozíció, amelyben az R^2 csoport egy alkil-, alkenil-, cikloalkil-, cikloalkenil- vagy arilcsoportot jelent, amelyek adott esetben olyan csoportokkal vannak szubsztituálva, amelyek nem reagálnak a karbodiimidfunkcióval, vagy az F^1 és F^2 csoporttal.

18. A 4-17. igénypontok bármelyike szerinti kompozíció, amelyben R^2 egy diizocianátból származó szénhidrogén-maradékot jelent, amelyből mindkét izocianátfunkció részt vesz a karbodiimid kialakításában.

19. A 4-18. igénypontok bármelyike szerinti kompozíció, amelyben az R^3 csoport két diizocianát és egy poli-alkoxi-diol, egy poli-alkoxi-diamin, egy poli-alkoxi-oldalláncot tartalmazó diol vagy diamin vagy egy szulfonsav-só

maradékot tartalmazó poli-alkoxi-oldallánccal rendelkező diol vagy diamin addíciós termékének maradéka, amelyből a két terminális izocianátfunkció vesz részt a karbodiimid kialakításában.

20. A 4-19. igénypontok bármelyike szerinti kompozíció, amelyben az R^4 csoport egy alifás, cikloalifás vagy aromás diizocianát és egy reakcióképes funkciós csoporthoz vagy reakcióképes gyűrűrendszerhez egy alkil-, cikloalkil- vagy arilcsoporttal kapcsolódó vagy a gyűrűrendszerhez közvetlenül kapcsolódó hidroxil- vagy aminocsoport addíciós termékének maradéka, amelyből a második izocianátfunkció vesz részt a karbodiimid kialakításában.

21. A 4-20. igénypontok bármelyike szerinti kompozíció, amelyben az R^5 csoport két izocianát és egy láncában vagy oldalláncában reakcióképes funkciós csoportot vagy reakcióképes gyűrűrendszert tartalmazó dihidroxi-, diamino- vagy amino-hidroxi-vegyület addíciós termékének maradéka, amelyből a terminális izocianátfunkciók vesznek részt a karbodiimid kialakításában.

22. A 4-20. igénypontok bármelyike szerinti kompozíció, amelyben az R^5 csoport egy diizocianát és egy poliamin- vagy polihidroxil-vegyület addíciós termékének maradéka, amely részben egy reakcióképes funkciós csoporttal kapcsolódik az R^4 -hez hasonló módon, és a maradék izocianátfunkciók vesznek részt a karbodiimid kialakításában.

23. A 4-22. igénypontok bármelyike szerinti kompozíció, amelyben a Q csoport egy poliizocianát maradéka, amelyből az izocianátfunkció vesz részt a karbodiimid kialakítá-

sában.

24. A 4-22. igénypont bármelyike szerinti kompozíció, amelyben a Q csoport egy di- vagy poliizocianát és egy diol, poliol, diamin, poliamin vagy amino-hidroxil-vegyület adduktumának maradéka, amelyből a maradék izocianátfunkciók vesznek részt a karbodiimid kialakításában.

25. A 4-24. igénypontok bármelyike szerinti kompozíció, amelyben az F¹ és F² csoportok jelentése halogénatom, alkenilcsoport, arilén-csoport, alkinilcsoport, arilin, alkán-dién, aldehid, dialkilacetál, ditioacetál, keton, telítetlen aldehid, keton vagy karbonsav-észter, nitril, imin, alkil-alkoxi-szilán, alkoxi-szilán, anhidrid, vegyes anhidrid, oxim-mal védett diizocianát, diketon, keto-észter, tioketo-észter, ketotio-észter, vagy tioketo-tioészter vagy két vagy több fenti csoport keveréke.

26. A 25. igénypont szerinti kompozíció, amelyben az F¹ és F² csoportok jelentése trimetoxi-szilán vagy trietoxi-szilán.

27. A 25. igénypont szerinti kompozíció, amelyben az F¹ és F² csoportok jelentése vinilfunkció.

28. A 25. igénypont szerinti kompozíció, amelyben az F¹ és F² csoportok jelentése ketoximmal védett izocianát-funkció.

29. A 4-24. igénypontok bármelyike szerinti kompozíció, amelyben az F¹ és F² csoportok jelentése egy 3-, 4-, 5-, 6-, 7- vagy 8-tagú gyűrű, amely egy vagy több nitrogén-és/vagy oxigén- és/vagy kénatomot és/vagy ketofunkciót és/vagy tioketofunkciót tartalmaz.

30. A 29. igénypont szerinti kompozíció, amelyben az F¹ és F² jelentése aziridin-, epoxid-, tiirán-, azirin-, oxirén-, tiirén-, azetidín-, oxetán-, tietán-, béta-laktám-, béta-lakton-, tietanon-, furán-, pirrolin-, dihidrofurán-, di-hidrotiofén-, pirrolidin-, tetrahydrofurán-, tetrahydrotiofén-, oxazolidin-, dioxolán-, oxatiolán-, tiazolidin-, imidazolin-, ditiolán-, pirazolidin-, pirazolin-, oxazolin-, tiazolin-, imidazolin-, dioxol-, oxazolón-, pirrolidon-, butirolakton-, tiobutirolakton-, butirotiolakton-, tiobutirotiolakton-, oxazolidon-, dioxolán-2-on-, tiazolidinon-, dihidropiridin-, tetrahidropiridin-, pirán-, dihidropirán-, tetrahidropirán-, borostyánkősav-anhidrid-, szukcinimid-, tiopirán-, dihidrotiopirán-, tetrahidrotiopirán-, dihidropirimidin-, tetrahidropirimidin-, hexahidropirimidin-, dioxán-, morfolin-, tiamorfolin-, ditián- vagy triazingyűrű, vagy két vagy több fenti csoport keveréke.

31. A 30. igénypont szerinti kompozíció, amelyben az F¹ és F² csoport jelentése aziridin-, azetidín- vagy epoxidgyűrű.

32. A 30. igénypont szerinti kompozíció, amelyben az F¹ és F² csoport jelentése oxazolin-, oxazolidin- vagy tiazolidingyűrű.

33. A 4-32. igénypontok bármelyike szerinti kompozíció, amelyben k és n átlagértéke egyenes szénláncú rendszerekben 1-4, és elágazó szénláncú rendszerekben 0-4.

34. A 4-33. igénypontok bármelyike szerinti kompozíció, amelyben az l és p értéke 0,05 - 2.

35. A 4-34. igénypontok bármelyike szerinti kompo-

zició, amelyben m és o értéke 0-1.

36. A 4-35. igénypontok bármelyike szerinti kompozíció, amelyben q, r és s értéke 1 vagy 2.

37. Vizes emulzió, amely egy, az 1-36. igénypontok bármelyike szerinti kompozíciót tartalmaz.

38. Vizes polimer oldatot, diszperziót vagy emulziót tartalmazó polimer kompozíció, amely térhálósító szerként 0,5 - 30 tömeg%-ban egy, az 1-36. igénypontok bármelyike szerinti kompozíciót tartalmaz.

39. A 38. igénypont szerinti polimer kompozíció, amely 2-15 tömeg% térhálósító szert tartalmaz.

40. Eljárás polimerek térhálósítására, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy a térhálósítást az 1-36. igénypontok bármelyike szerinti kompozícióval, mint térhálósító szerrel végezzük.

41. A 40. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy karboxilcsoportokat tartalmazó polimert térhálósítunk.

42. A 41. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy a polimer egy poliuretén, poliakrilát vagy polimetakrilát vagy ezek valamely elegye.

43. Eljárás az 1-36. igénypontok bármelyike szerinti oligomer anyag előállítására, amely karbodiimid funkciós csoportokat, hidrofil szegmenseket és karbodiimid funkciós csoportoktól eltérő reakcióképes funkciós csoportokat tartalmaz, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy a karbodiimid funkciós csoportok kialakítására alkalmas körülmények között reagáltatunk egy diizocianátot, egy hidrofil-diólt vagy

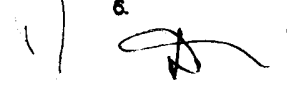
-diamint és adott esetben egy monoizocianátot, a reakciót addig folytatjuk, amíg a kívánt NCO tömeg%-ot a reakcióelegyben elérjük, majd a maradék NCO csoportokat legalább egy reakcióképes protont és legalább egy karbodiimid funkciós csoporttól eltérő egyéb reakcióképes csoportot tartalmazó vegyülettel reagáltatjuk.

67 old + 1 rajz

ur

A meghatalmazott:

DANUBIA
Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.
6.



Aktaszámunk: 73832-3118 SI

Ügyintézőnk: dr. Kiss Ildikó

wr

$$[N=C=N-(R^2-N=C=N)]_k - \begin{pmatrix} R^5 \\ 1 \\ F^2 \\ q \end{pmatrix}_m - (R^3-N=C=N)_1 - R^1]_x \quad (1)$$

$$[N=C=N-(R^2-N=C=N)]_n - \begin{pmatrix} R^5 \\ 1 \\ F^2 \\ r \end{pmatrix}_o - (R^3-N=C=N)_p - R^4 - F^1]_y$$

$$Q^1 \quad [N=C=N-(R^2-N=C=N)]_n - \begin{pmatrix} R^5 \\ 1 \\ F^2 \\ r \end{pmatrix}_o - (R^3-N=C=N)_p - R^4 - F^1]_s \quad (2)$$

$$F^1_s - R^4 - N=C=N - (R^2-N=C=N)_n - (R^3-N=C=N)_p - R^4 - F^1_s \quad (3)$$

$$R^1 - N=C=N - (R^2-N=C=N)_n - (R^3-N=C=N)_p - R^4 - F^1_s \quad (4)$$