



F1000097233B

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU  
UTLAGNINGSSKRIFT

97233

C (45) Patentti myönnetty  
Patent meddelat 11 11 1986

(51) Kv.1k.6 - Int.cl.6

C 08K 5/06, 5/15, C 09D 201/06, C 09J 201/06

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen

|                                                                                             |          |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| (21) Patentihakemus - Patentansökning                                                       | 883006   |
| (22) Hakemispäivä - Ansökningsdag                                                           | 22.06.88 |
| (24) Alkupäivä - Löpdag                                                                     | 22.06.88 |
| (41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig                                                   | 26.12.88 |
| (44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. -<br>Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad | 31.07.96 |
| (32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet                                                        |          |
| 25.06.87 DE 3720984 P                                                                       |          |

(71) Hakija - Sökande

1. Hoechst Aktiengesellschaft, 6230 Frankfurt am Main 80, Germany, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Brindöpke, Gerhard, Loreleistrasse 18, 6230 Frankfurt am Main 80, Germany, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

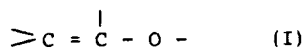
Kovettuvia seoksia ja niiden käyttö  
Härdbara blandningar och användning av dem

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP A 155704 (C 08F 234/02), US A 4009129 (C 08J 9/00)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee kovettuvia seoksia, jotka perustuvat A) hydroksyyliyhmiä sisältäviin yhdisteisiin, B) kovettaviin yhdisteisiin, C) katalyytteihin ja D) mahdollisesti laimentimeen ja mahdollisesti muihin lisäaineisiin, jolloin kovettavina yhdisteinä B) käytetään yhdisteitä, joissa on vähintään kaksi enolieetteriryhmää, joiden kaava on



Keksinnön mukaiset seokset kovettuvat nopeasti matalassakin lämpötilassa ja ne ovat käyttökelpoisia erityisesti muotokappaleiden ja pinnoitteiden valmistuksessa tai lakkojen aineosana.

Uppfinningen avser härdbara blandningar på basis av A) föreningar som innehåller hydroxylgrupper, B) härdande föreningar, C) katalysatorer och D) eventuellt ett förtunningsmedel och eventuellt ytterligare tillsatsämnen, varvid som härdande föreningar B) tjänstgör sådana föreningar som innehåller åtminstone två enoletergrupper med formeln (I).



Blandningarna enligt uppfinningen härdar snabbt redan vid låga temperaturer och de lämpar sig speciellt för framställning av formkroppar, överdrag och som beståndsdel i lack.

## Kovettuvia seoksia ja niiden käyttö

Suojaryhmien kemiasta on tunnettua antaa hydrok-syyli-ryhmäpitoisten yhdisteiden reagoida vinyyli- tai enolieetterien kuten tetrahydropyraanin tai 2-metoksi-pro-  
5 peenin kanssa asetaaleiksi (T.W. Greene, Protective Groups in Organic Synthesis, J. Wiley & Sons, New York 1981).

Lisäksi on tunnettua käyttää kaksikomponenttilak- kana OH-ryhmäpitoista akrylaattihartsia tai  $\epsilon$ -kaprolakto-  
10 nilla modifioitua akrylaattihartsia seoksena polyisosya- naattien kanssa (DE-patenttijulkaisut 3 005 945, 3 027 776 ja 3 148 022). Tunnetut tuotteet ovat osittain osoittautuneet hyviksi, joskaan isosyanaattien käyttö ei ole ongelmatonta.

15 Niinpä onkin pyritty valmistamaan ympäristöystä- vällisempiä tuotteita lähtemällä systeemistä, jotka ei- vät sisällä vapaata isosyanaattia.

Eräässä julkaisussa kuvataankin oksatsolidiini- pitoinen akrylaattihartsi, joka kovetetaan vedellä tai  
20 ilmankosteudella (EP-hakemusjulkaisu 34 720). Tämän sys- teemin haittana on se, että kovettunut pinta estää veden tunkeutumisen syvemmälle pinnoitteeseen, jolloin kerros ei kovetu koko paksuudeltaan.

Lisäksi tunnetaan myös ilman isosyanaattia rea-  
25 goiva kaksikomponenttisysteemi (vrt. Coating 17 (1984), s. 21-22). Tämä muodostuu epoksidi-ryhmäpitoisesta ak- ryylihartsista, joka on kovetettavissa toisella terti- aarisia aminoryhmiä sisältävällä akrylihartsilla. Täl- lä menetelmällä valmistetun tuotteen riittämätön verkkou-  
30 tumisaste on syynä epätydyttävään kemialliseen kestä- vyyteen, joten tällä systeemillä valmistetuilla pinnoit- teilla on vain rajoitettu käyttöalue.

Niinpä keksinnön tehtävänä on ollut verkkoutta- misperiaatteen kehittäminen, jonka kovetuksessa ei tar-  
35 vita vapaita isosyanaatteja, ja joka siten on ympäristö-

ystävällinen, ja lisäksi kovettuvien seosten valmistaminen, jotka merkitsevät parannusta yllä mainittujen yksittäisten haittojen tai ainakin niiden yhdistelmän suhteen.

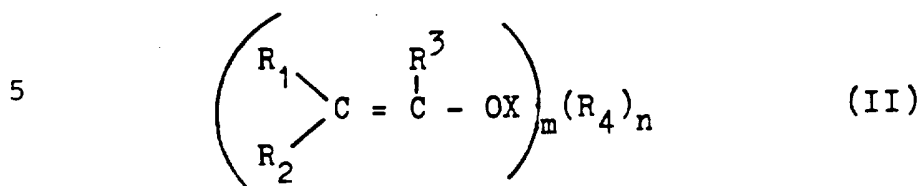
- Nyt on havaittu, että tämä tehtävä on yllättäen ratkaistavissa kovettuvilla seoksilla, jotka pohjautuvat
- A) hydroksyyli-ryhmäpitoisiin yhdisteisiin,
  - B) kovettaviin yhdisteisiin,
  - C) Brönstedt- tai Lewis-happoihin,
  - D) valinnaisesti laimentimeen ja valinnaisesti muihin
- lisäaineisiin, tunnetut siitä, että kovettavat yhdisteet B) ovat yhdisteitä, joissa on vähintään kaksi enolieetteri (vinyylieetteri) ryhmää, jotka ovat kaavaa (I)



- Keksinnön kohteena on lisäksi näiden kovettuvien seosten käyttö, erityisesti muotokappaleiden ja päällysteiden valmistamiseksi sekä aineosina lakoissa tai liimoissa.

- Keksinnön mukaisesti käytettävissä kovetteissa
- B) on vähintään kaksi, edullisesti 2-30 ja erityisesti 2-10 kaavan (I) ryhmää, jotka liittyvät suoraan toisiinsa. Epäsuoran liittymisen esimerkkinä tulee tässä yhteydessä kysymykseen tähde  $R_4$  (ks. alla). Tämä epäsuora liittyminen voi myös käsittää osan oligomeerin ja/tai polymeerin ketjusta eli ryhmät (I) voivat olla oligomeerin tai polymeerinpääketjun sivuketjuissa tai ne voivat muodostaa mainitut sivuketjut. Jos oligomeeri tai polymeeri sisältää ryhmiä (I) ja myös kovete B) on oligomeeri tai polymeeri, ryhmien (I) määrä on yleensä niin suuri, että
- C=C -ekvivalenttipaino on 50-1800, edullisesti 200-1200. Molekyyli-paino  $M_w$  (painokeskimääräinen) ei yleensä saa olla suurempi kuin 25000 ja on edullisesti 500-20 000, erityisesti 500 - 10 000.

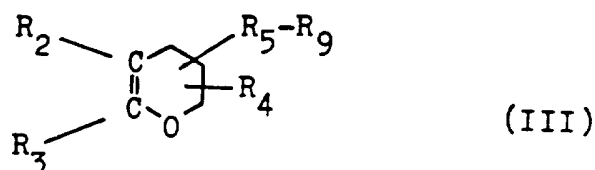
Edullisia ovat keksinnön mukaiset kovetteet B), jotka ovat yleistä kaavaa (II)



jossa  $R_1$ ,  $R_2$  ja  $R_3$  ovat samoina tai erilaisina vety, hiilivetytähde, edullisesti 1-10, erityisesti 1-4 hiiliatomia sisältävä alkyylitähde, 5-12, erityisesti 6-10 hiiliatomia sisältävä sykloalkyylitähde tai 6-15, erityisesti 6-10 hiiliatomia sisältävä aryyli-  
 10 livetytähde, jolloin mainitut tähteet voivat myös muodostaa osan 5- tai 6-jäsenisestä renkaasta,  $R_4$  on m-arvoinen, haarautunut tai haarautumaton, 1-50, edullisesti 2-30 hiiliatomia sisältävä hiilivetytähde, joka valinnaisesti voi sisältää heteroatomeja ja/tai funktioryhmiä ryhmästä 0, NH-,  
 15 ester-, amidi-, uretaani-, urea- ja eetteriryhmät, X on kemiallinen sidos (kun n on 1) tai hiilivetytähde, edullisesti 1-10, erityisesti 1-4 hiiliatomia sisältävä alkyylitähde tai 5-12, erityisesti 6-10 hiiliatomia sisältävä sykloalkyylitähde tai 6-15, erityisesti 6-10  
 20 hiiliatomia sisältävä alkyylitähde (kun n on nolla) tai on tähteen  $R_1$  tai  $R_2$  kanssa osana valinnaisesti substituoitusta, edullisesti 5- tai 6-jäsenisestä renkaasta, jossa tapauksessa  $R_4$  liittyy tähän renkaaseen (kun n on 1), m on vähintään 2, edullisesti 2-30 ja erityisesti 2-10, n on 0 tai 1 sillä ehdolla, että kun n on 0, yhden tähteistä  $R_1$ - $R_3$  on merkittävä kuten  $R_4$ , ja kun n on 1, mikään tähteistä  $R_1$ - $R_3$  ei saa merkitä kuten  $R_4$ .  
 30

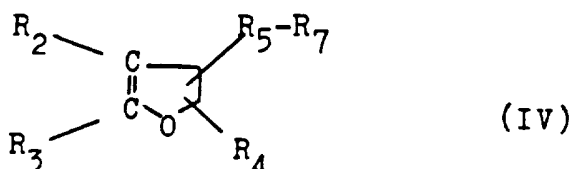
Jos tähde X muodostaa osan rengassysteemistä. Vastaavat kovetteet B) ovat edullisesti seuraavaa kaavaa (III) tai (IV)

5



(III)

10



(IV)

joissa R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> ja R<sub>4</sub> merkitsevät kuten yllä ja R<sub>5</sub>-R<sub>9</sub> ja vastaavasti R<sub>5</sub>-R<sub>7</sub> merkitsevät kuten R<sub>1</sub>-R<sub>3</sub>.

Oligomeeriset tai polymeeriset kovetteet B) saadaan esim. liittämällä kaavoja (II) - (IV) olevia pienimolekyyllisiä bisenoli- tai bisvinyylieettereitä OH-ryhmäpitoisiin oligomeereihin tai polymeereihin (polyoleihin). Määräsuhteet on tällöin valittava siten, että muodostuneet adduktit sisältävät vielä vapaita enolieetteri- tai vinyylieetteriryhmiä. Polyoleina tulevat tällöin periaatteessa kysymykseen samat polyolit, jotka on seuraavassa kuvattu yhdisteiden A) yhteydessä, joskin käsiteltävänä oleviin tarpeisiin käytetään tosin enimmäkseen pienimolekyyllisiä polyoleja, joiden molekyylipaino (M<sub>w</sub>) on 1000:een saakka. Jos nämä adduktit sisältävät enoli(vinyyli)etteriryhmien lisäksi myös ylimäärin OH-ryhmiä, ne pystyvät itseverkkoutumiaan.

Sopivien kovetteiden B) esimerkkeinä mainittakoon tässä etyleeniglykolidivinyylieetteri, butaanidiolidivinyylieetteri, butaanidiolidi-isopropenyylieetteri, neopen-tyyliglykolidi-isopropenyylieetteri, dimeerisen akroleiinin Tischtschenko-esteri. Lisäksi tulevat oligomeerisinä tai polymeerisinä edustajina kysymykseen näiden pienimolekyylisten eetterien ja polyolien muodostamat additiotuotteet, jolloin käyttökelpoisia polyoleja ovat moniarvoiset alkoholit kuten etaanidioli, erilaiset propaani-, butaani-, pentaani-, heksaani-, oktaanidiolit tai niiden homo-

logit, vastaavat oligomeeriset eetterit, lisäksi glyseroli, trimetyloliettaani tai -propaani, heksanitrioli, pentaeryttrioli, dipentaerytritoli, sorbitoli, polyvinyylialkoholi, bisfenoli A, resorsinoli, hydrokinoni tai vastaavat, OH-ryhmäpitoiset isosyanuraatit kuten trishydroksietyyli-isosyanuraatti, OH-ryhmäpitoiset epoksihartsit, OH-ryhmäpitoiset polyeetterit, OH-ryhmäpitoiset polyesterit tai OH-ryhmäpitoiset polyakrylaatit, jolloin näiden polymeerien molekyylipaino ( $M_w$ ) on edullisesti 500 - 20 000.

Lisäesimerkkeinä mainittakoon tässä myös monovinyylietterien tai asetaalien ja yllä mainittujen polyolien reaktiotuotteet, jotka saadaan antamalla polyolin reagoida ensimmäisessä vaiheessa monovinyylietterin tai asetaalin kanssa uudeksi asetaaliksi, joka toisessa vaiheessa pilkotaan polyvinyylietteriksi. Esimerkkinä mainittakoon trimetylolipropaanin trisisopropenylietteri. Sopivia ovat myös additiotuotteet, joiden muodostajina ovat hydroksiryhmäpitoiset monovinyylietterit kuten etyleeniglykoli-, 1,4-butyleeniglykolimonovinyylietteri tai metanolidihydropyraani ja polyisosyanaatit kuten tetrametyleenidi-isosyanaatti, heksametyleenidi-isosyanaatti, 2,2,4-trimetyyliheksametyleenidi-isosyanaatti, 1,12-dodekaanidi-isosyanaatti, sykloheksaani-1,3- ja 1,4-di-isosyanaatti, 1-1-isosyanato-3,3,5-trimetyyli-5-isosyanatometyylisykloheksaani (=isoforonidi-isosyanaatti, IPDI), perhydro-2,4' ja/tai -4,4'-difenyylimetaani-isosyanaatti, 1,3- ja 1,4-fenyleenidi-isosyanaatti, 2,4- ja 2,6-tolyleenidi-isosyanaatti, difenyylimetaani-2,4'- ja/tai -4,4'-di-isosyanaatti, 3,2'- ja/tai 3,4-di-isosyanato-4-metyylidifenyylimetaani, naftyleeni-1,5-di-isosyanaatti, trifenyylimetaani-4,4',4"-tri-isosyanaatti tai näiden yhdisteiden seokset.

Näiden yksinkertaisen isosyanaattien ohella sopivia ovat myös sellaiset, joiden isosyanaattiryhmät liittävässä tähteessä on heteroatomeja.

Esimerkkejä ovat tällöin karbodi-imidiryhmät, allofonaattiryhmät, isosyanuraattiryhmät, uretaaniryhmät, asyloidut urearyhmät ja polyisosyanaaatit, joissa on bi-ureettiryhmiä.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä erityisen käyt-  
5 tökelpoisia ovat tunnetut isosyanaaatit, joita käytetään lähinnä lakkojen valmistuksessa, esim. yllä mainittujen yksinkertaisten polyisosyanaattien biureetti-, isosyanaatti- tai uretaaniryhmäpitoiset modifiointituotteet, erityisesti tris(6-isosyanatoheksyyli)biureetti tai  
10 pienimolekyylliset, uretaaniryhmäpitoiset polyisosyanaaatit, jollaisia saadaan antamalla ylimäärin käytetyn IPDI:n reagoida yksinkertaisen, moniarvoisten, molekyyli-  
painon 62 - 300 omaavien alkoholien, erityisesti trime-  
tylolipropaanin kanssa. On selvää, että keksinnön mukais-  
15 ten tuotteiden valmistuksessa voidaan myös käyttää mai-  
nittujen polyisosyanaattien halutunlaisia seoksia.

Sopivia polyisosyanaatteja ovat lisäksi tunnetut isosyanaattipääteryhmiä sisältävät esipolymeerit, jol-  
laisia saadaan erityisesti annettaessa yllä mainittujen  
20 yksinkertaisten polyisosyanaattien, erityisesti di-  
isosyanaattien reagoida alimäärin käytettävien orgaa-  
nisten yhdisteiden kanssa, joissa on vähintään kaksi  
isosyanaattiryhmien kanssa reagoivaa ryhmää. Käyttökelpo-  
isia ovat eriyteisesti yhdisteet, joissa on yhteensä  
25 vähintään kaksi aminoryhmää ja/tai hydroksyyli-ryhmä ja  
joiden molekyyli-paino on alueella 300-10 000, edullisesti  
400-6000. Käytetään edullisesti vastaavia polyhydroksyy-  
liyhdisteitä, esim. polyuretaanikemiasta tunnettuja  
hydroksipolyestereitä, hydroksipolyeettereitä ja/tai  
30 hydroksyyli-ryhmäpitoisia akrylaattihartseja.

Näissä tunnetuissa esipolymeereissä isosyanaatti-ryhmien ja NCO:n suhteen reaktiivisten vetyatomien suhde on 1,05-10:1, edullisesti 1,1-3;1, jolloin vetyatomit ovat edullisesti peräisin hydroksyyli-ryhmistä.

Keksinnön mukainen kovetuskomponentti B) on käsiteltävänä olevassa selityksessä kuvattu yhtenäisenä kemiallisena yksilönä. Käytännössä esiintyy lukuisia statistisia seoksia, jotka joutuvat lähtöaineiden monifunktionaalisuudesta. Tällä ei ole merkitystä keksinnön mukaisina kovetteina käytön kannalta. On selvää, että voidaan myös käyttää erilaisten enoli- tai vinyylieetterien seoksia. Monissa tapauksissa saattaa olla eduksi käyttää keksinnön mukaisia kovetteita B) yhdessä tunnettujen, edullisesti isosyanaattia sisältämättömien kovetteiden kuten vaihtoesteröintikovetteiden kanssa, mikäli ne eivät häiritse keksinnön mukaisia katalyyttejä.

Keksinnön mukaisesti käytettävissä yhdisteissä A) on hydroksyyli-ryhmiä, jotka kovetusprosessin aikana reagoivat kovetteen B) enolieetteri- tai vinyylieetteri-ryhmien kanssa. Hydroksyyli-luku on yleensä 30-250, edullisesti 45-200 ja erityisesti 50-180 mg KOH/g ja tällaisten yhdisteiden A) hydroksyyli-ekvivalenttipaino on 150-1000, edullisesti 200-500. Näissä OH-ryhmäpitoisissa yhdisteissä A) voi valinnaisesti olla muitakin funktio-ryhmiä, esim. karboksyyli-ryhmiä. Happoluku on kuitenkin tällaisessa tapauksessa yleensä alle 30, edullisesti alle 20. Näissä yhdisteissä A) voi valinnaisesti olla myös C=C -kaksoisidoksia.

Yhdisteiden A) molekyyli-paino (painokeskimääräinen,  $M_w$ ) määritettynä geelikromatografisesti (polystyreenistandardi) on tavallisesti alueella n. 300 - n. 50 000, edullisesti n. 5000 - n. 20 000. Molekyyli-paino voi kuitenkin poikkeustapauksissa olla 100 000 ja enemmänkin. Polymeereinä tulevat tällöin kysymykseen polymeeraatit, polykondensaatit tai polyadditioyhdisteet.

Yhdisteiden A) esimerkkejä ovat OH-ryhmäpitoiset muovit (polyolit) kuten polyeetteripolyolit, polyasetaalipolyolit, polyesteriamidipolyolit, epoksihartsipolyolit tai niiden reaktiotuotteet  $CO_2$ :n kanssa, fenolihartsi-

polyolit, polyureapolyolit, polyuretaanipolyolit, selluloosaesteri ja -eetteripolyolit, vinyyliesterien osaksi saippuoidut homo- ja sekapolymeraatit, osaksi asetalisoidut polyvinyylialkoholit, polyesteripolyolit tai akrylaattihartsipolyolit, josta molemmat viimeksimainitut ovat edullisia. Tällaisia polyoleja, joita myös voidaan käyttää seoksina, on kuvattu esim. DE-hakemusjulkaisussa 3 124 784.

Edullisesti käytettävät polyesteripolyolit saadaan tunnettuun tapaan antamalla moniarvoisten, edullisesti kaksiarvoisten ja valinnaisesti myös kolmiarvoisten alkoholien reagoida moniarvoisten, edullisesti kaksiarvoisten karboksyylihapojen kanssa valinnaisesti seoksena monokarboksyylihapojen kanssa. Vapaiden polykarboksyylihapojen asemasta voidaan polyesterien valmistuksessa käyttää myös vastaavia polykarboksyylihapoanhydridejä tai vastaavia yksiarvoisten, 1-6 hiiliatomia sisältävien alkoholien polykarboksyylihapoestereitä tai niiden seoksia.

Polykarboksyylihapot voivat luonteeltaan olla alifaattisia, sykloalifaattisia, aromaattisia ja/tai heterosyklisiä ja valinnaisesti substituoituja esim. halogeeniatomeilla ja/tai tyydyttymättömiä. Tällaisten karboksyylihapojen ja niiden johdannaisten esimerkkeinä mainittakoon meripihkahappo, adipiinihappo, korkkihappo, atselaiinihappo, sebasiinihappo, ftaalihappo, tereftaalihappo, isoftaalihappo, trimellitiinihappo, pyromellitiinihappo, tetrahydroftaalihappo, heksahydroftaalihappo, di- ja tetraklooriftaalihappo, endometyleenitetrahydroftaalihappo ja sen heksakloorijohdannainen, glutaarihappo, maleiinihappo, fumaarihappo tai mikäli saatavissa, niiden anhydridit, dimeeriset ja trimeeriset rasvahapot kuten öljyhappo, valinnaisesti seoksena monomeeristen rasvahapojen kanssa, tereftaalihappodimetyyliesteri, tereftaalihappobisyskloesteri, lisäksi sykliset monokar-

boksyylihapot kuten bentsoehappo, p-tert-butyylibentsoehappo tai heksahydrobentsoehappo.

Moniarvoisina alkoholeina tulevat kysymykseen esim. etyleeniglykoli, propyleeniglykoli-1,2 ja -1,3, butyleeniglykoli-1,4 ja -2,3, di- $\beta$ -hydroksietyylibutaanidioli, heksaanidioli-1,6, oktaanidioli-1,8, neopen-tyyliglykoli, sykloheksaanidioli, 1,4-bis(hydroksimetyyli)-sykloheksaani, 2,2-bis(4-hydroksisykloheksyyli)propaani, 2,2-bis(4-( $\beta$ -hydroksietoksi)fenyyli)propaani, 2-metyyli-1,3-propaanidioli, glyseroli, trimetylolipropaani, heksaanitrioli-1,2,6, butaanidioli-1,2,4, tri( $\beta$ -hydroksietyyli)isosyanuraatti, trimetylolietaani, pentaerytritol, kinitoli, mannitoli, sorbitoli, formoosi ja niiden hydroksialkylointituotteet, lisäksi dietyleeniglykoli, trietyleeniglykoli, tetraetyleeniglykoli, polyetyleeniglykoli, dipropyleeniglykoli, tripropyleeniglykoli, polypropyleeniglykolit, dibutyleeniglykoli, polybutyleeniglykolit ja ksyleeniglykoli. Voidaan myös käyttää polyestereitä, jotka muodostuvat laktoneista kuten  $\epsilon$ -kaprolaktonista tai hydroksikarboksyylihapoista kuten hydroksipivaliinihaposta,  $\omega$ -hydroksidekaanihaposta,  $\omega$ -hydroksikapronihaposta, tiolykolihaposta tai niiden kanssa.

Edullisia polyestereitä ovat myös polykarboksyylihapojen ja glysidyyliyhdisteiden reaktiotuotteet, jollaisia on kuvattu esim. DE-hakemusjulkaisussa 2 410 513.

Keksinnön mukaiset polyesterit valmistetaan tunnettuun tapaan menetelmin, jotka on kuvattu yksityiskohtaisesti esim. teoksissa "Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie", Verlag Chemie Weinheim, 4. painos (1980), osa 19, s. 61 ja seuraavat, tai H. Wagner ja H.F. Sarx, "Lackkunstharze", Carl Hander Verlag, München (1971), s. 86-152. Esteröinti tapahtuu valinnaisesti tavanomaisen esteröintikatalyytin kuten happojen, emästen tai siirtymämetalliyhdisteiden, esim. titaanitetrabutyy-

laatin katalyyttisen määrän läsnä ollessa lämpötilassa n. 80-260°C, edullisesti 100-200°C. Esteröintireaktio saa jatkaa niin pitkälle, että saavutetaan halutut hydroksyyli- ja happolukuarvot.

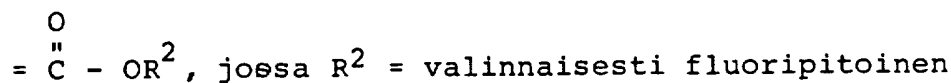
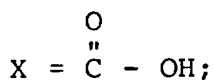
- 5 Komponenttina A) käytettävät edulliset akrylaattihartsipolyolit ovat homo- tai sekapolymeraatteja. Nämä ovat johdettavissa esim. alla mainituista monomeereistä (b<sub>1</sub>), jolloin valinnaisesti voidaan käyttää muitakin monomeerejä (b<sub>2</sub>) - (b<sub>7</sub>):

- 10 (b<sub>1</sub>) Akrylaatti- ja metakrylaatti (= (met)akrylaatti)-monomeerit, jotka ovat yleistä kaavaa

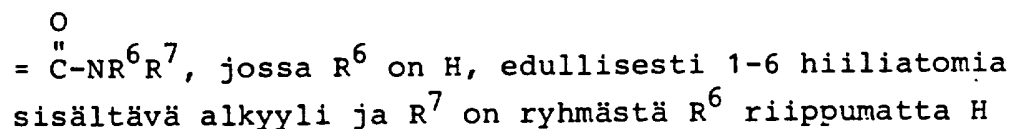
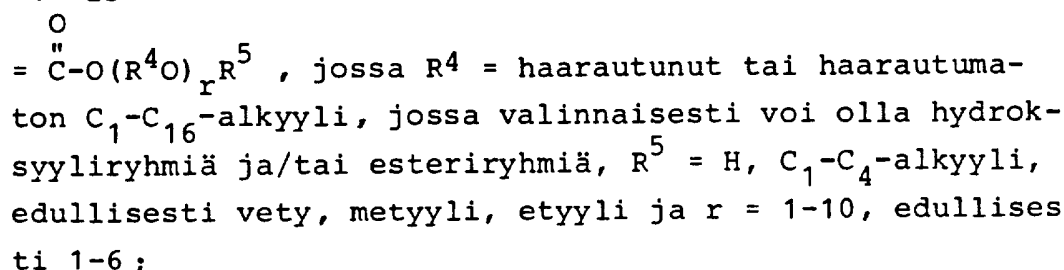


jossa R<sup>1</sup> ja X merkitsevät seuraavasti:

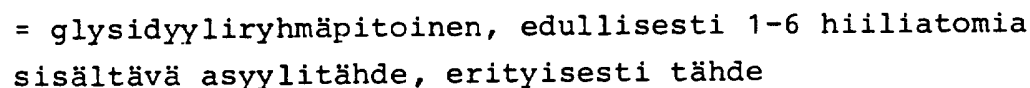
- 15 R<sup>1</sup> = H, metyyli;



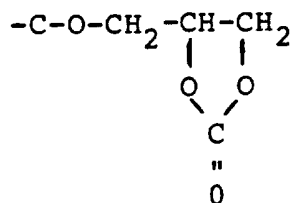
- 20 C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-alkyyli-tähde, edullisesti C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkyyli;



- 30 tai edullisesti 1-6 hiiliatomia sisältävä alkyyli;



= karbonaattiryhmäpitoinen, edullisesti 1-6 hiiliatomia sisältävä asyyliühde, erityisesti tähde



5

- Näiden monomeerien ( $b_1$ ) edustajia ovat esim. akryyli- tai metakryylihapo (=(met)akryylihapo), fumaari-, maleiini- tai itakonihapo, joista edullinen on (met)akryylihapo. Esimerkkejä tässä yhteydessä ovat näiden happojen ja etyleeniglykolin, propyleeniglykolin-1,2 tai -1,3, butyleeniglykolin-1,4, trimetylolipropaanin, glyserolin jne. muodostamat esterit, lisäksi näiden happojen ja pääte-epoksidien kuten heksenoksidin tai dodekenoksidin muodostamat reaktiotuotteet sekä näiden happojen ja glysidyyliesterien, edullisesti  $\alpha$ -asemassa haarautuneiden, tyydyttyneiden, 8-14 hiiliatomia sisältävien monokarboksyylihappojen muodostamat reaktiotuotteet, esim. Cardura E  $10^{\wedge}$  ("versatiinihapon" glysidyyliesteri). Mikäli käytetään vastaavia tyydyttymättömien dikarboksyylihappojen estereitä, näissä saa olla vain yksi C=C -kaksoissidos. Edullisia ovat hydroksietyyli- tai hydroksipropyli(met)akrylaatti.
- Erityisen hyviä elastisia ominaisuuksia saavutetaan käyttämällä hydroksialkyli (met)akryylihapon ja  $\epsilon$ -kaprolaktonin reaktiotuotetta. Muina funktionaalisina estereinä voidaan käyttää glysidyyli(met)akrylaattia sekä siitä hiilidioksidiadditiolla saatua syklistä karbonaattia.
- ( $b_2$ ) olefiinit kuten etyleeni, propyleeni;  
 ( $b_3$ ) vinyyliaromaattiset hiilivedyt kuten styreeni tai substituoidut styreenit kuten  $\alpha$ -metyylistyreeni ja p-metyylistyreeni;  
 ( $b_4$ ) tyydyttymättömien mono- tai dikarboksyylihappojen esterit, hapot, amidit tai nitrilit. Esterit ovat tällöin

35

- edullisia. Happoina tulevat kysymykseen yllä kohdassa (b<sub>1</sub>) mainitut hapot. Esterien alkoholikomponentti sisältää yleensä 1-18, edullisesti 1-13 hiiliatomia. Esimerkkejä ovat (met)akryylihapon metyyli-, etyyli-, butyyli-,  
5 2-etyyliheksyyli-, lauryyli- tai stearyyliesteri. Sopivia alkoholikomponentteja ovat myös rasva-alkoholit, sykloalkoholit, etyleeni- tai propyleeniglykolien monoalkyylietterit sekä versatiinialkoholi. Happoina tulevat kysymykseen esim. akryyli-, metakryyli-, maleiini-,  
10 fumaari- tai itakoni happo sekä 2-akryyliamido-2-metyyli-propaanisulfonihappo. Näiden lisäksi ovat sopivia myös näiden happojen substituoidut tai substituomattomat amidit. Substituoituina amideina voivat olla mono- ja dialkyyliamidit, joiden alkyyli- tai -amido-ryhmässä on 1-10 hiili-  
15 atomia, eetteröidyt ja eetteröimättömät hydroksialkyyliamidit, joiden alkyyli- ja eetteriosassa on 1-6 hiiliatomia, mono- ja dialkyyliaminoalkyyliamidit, joiden alkyyli-ryhmässä on 1-6 hiiliatomia. Yksilöiden mainittakoon tässä (met)akryylihappoamidi, hydroksietyyli- tai hydroksi-  
20 roksipropyli(met)akryyliamidi. Nitriileistä mainittakoon esim. (met)akryliinitriili;  
(b<sub>5</sub>) edullisesti  $\alpha$ -asemassa haarautuneen alifaattisen, tyydyttyneen monokarboksylihapon tyydyttymättömät esterit, esim. 2-20, edullisesti 2-6 hiiliatomia sisältä-  
25 vien karboksylihappojen vinyyliesterit kuten vinyyliasetaatti, vinyylipropionaatti, vinyylilinalaatti.  
Edullisia ovat kuitenkin  $\alpha$ -asemassa haarautuneiden, 8-14 hiiliatomia sisältävien karboksylihappojen, erityisesti  $\alpha$ -monoalkaani- tai  $\alpha$ -dialkaanimonokarboksyli-  
30 lihappojen, esim. ns. "versatiinihappojen" vinyyliesterit (vinyyliversataatti);  
(b<sub>6</sub>) vinyyliyhdisteet (muut kuin vinyyliesterit) kuten vinylietterit, esim. metyyli-, etyyli- tai alkyyli-  
vinylietterit, joiden alkyyli-ryhmässä on 3-6 hiiliato-  
35 mia, allylietterit kuten allyyliglysidyylietteri, N-vinyylipyrrolidoni;

(b<sub>7</sub>) uretaaniryhmiä sisältävät monomeerit, esim. vinyyliuretaanit, jotka saadaan vinyyli-isosyanaatin ja tavanomaisten päättämisaineiden reaktiossa; jälkimmäisen ryhmän esimerkkejä ovat N-vinyylikarbamiinihappo-tert-butyyliesteri, N-vinyylikarbamiinihapposykloheksyyliesteri, N-vinyylikarbamiinihappo- $\beta$ -kaprolaktaamiaddukti.

Yllä mainittujen ryhmien (b<sub>1</sub>) - (b<sub>7</sub>) puitteissa voidaan myös käyttää yksittäisten edustajien seoksia.

Nämä akrylaattihartsipolyolit valmistetaan tavalliseen tapaan, edullisesti radikaaliketjuperiaatteella ja tavanomaisten oksas-, liuos-, saostus-, dispersio-, emulsio- tai helmipolymerointimenetelmien avulla. Oksas-, liuos- tai emulsiopolymerointi ovat edullisia. Polymerointi käynnistetään tavanomaisilla radikaalinmuodostajainitiatoreilla. Sopivia initiaattoreita ovat esim. vetyperoksidi, orgaaniset hydroperoksidit ja peroksidit kuten di-tert-butyyliperoksidi, tert-butyyliperbentsoaatti, dikumyyliperoksidi, p-mentaanihydroperoksidi, tert-butyylihydroperoksidi, kumolihydroperoksidi, meripihkahappoperoxidi, lisäksi alifaattiset atsoyhdisteet, jotka hajoavat radikaaleiksi polymerointiololoissa, esim. 2,2-atsobis-2,4-dimetyylivaleronitriili, 2,2-atsobisisobutyronitriili ja vastaavat atsonitriilit. Initiaattorien käyttömäärä on yleensä 0,05-5 paino-%, edullisesti 0,1-3,0 paino-% monomeerien määrästä laskettuna. Optimimäärä ja optimaalisesti tehokas initiaattori löydetään helposti kokeiden avulla.

Määrätyissä tapauksissa saattaa olla toivottavaa lisätä polymerointiseokseen muitakin ketjunpituutta modifioivia aineita (säätelyaineita) kuten merkaptaneja, dimeroitua  $\alpha$ -metyylistyreeniä ja vastaavia. Näiden yhdisteiden käyttömäärä on yleensä 0,1-5,0 paino-%, edullisesti 0,1-3,0 paino-% monomeerien kokonaismäärästä laskettuna.

Jos liuos polymeroidaan, tulevat polymeroinnissa kysymykseen tavanomaiset, polymerointioloissa inertit orgaaniset liuottimet kuten halogenoidut hiilivedyt, eetterit kuten dietyylieetteri, dietyleeniglykolidimetyylieetteri, tetrahydrofuraani tai dioksaani, ketonit kuten metyylietyyliketoni, asetoni, sykloheksanoni jne. esterit kuten butyyliasetaatti, etyyliglykooliasetaatti, metyyliglykooliasetaatti, metoksipropyyliasetaatti, alifaattiset tai aromaattiset hiilivedyt kuten heksaani, heptaani, sykloheksaani, bentseeni, ksyleeni ja tolueni. Liuottimia voidaan tällöin käyttää yksinään tai seoksina.

Keksinnön mukaisiin tarkoituksiin sopivat edelleen akrylaattihartsipolyolit, jotka on kuvattu esim. DE-patenttihakemuksessa P 36 44 372.7 ja EP-patenttihakemuksessa 86.117 167.6.

Komponenttien A) ja B) keskinäiset määräsuhteet riippuvat yhdisteen A) sisältämien hydroksyyli ryhmien lukumäärästä ja yhdisteen B) sisältämien kaksoissidosten summasta. Riittävän verkkoutumistiheyden saavuttamiseksi yhdisteen A) sisältämien aktiivisten H-atomien (hydroksyyli ryhmien) ja yhdisteen B) sisältämien kaksoissidosten suhde on yleensä n. 2:1...1:2, edullisesti n. (0,8...1,2):1... n. 1:(0,8...1,2).

Sopivia komponentteja C) (katalyyttejä) ovat Lewis- ja Brönstedt-hapot, edullisesti viimeksimainitut. Esimerkkejä ovat rikkihappo, sulfonihapot kuten p-toluenisulfonappo, metaanisulfonihappo, bentseenisulfonihappo, dodekyylibentseenisulfonihappo, alkyylisyleenisulfonihapot, dinonyylinaftaleenisulfonihappo, kamferisulfonihappo, naftaleenidisulfonihappo ja dinonyylinaftaleenidisulfonihappo sekä niiden pyridiinin kanssa muodostuvat suolat; lisäksi voidaan tässä mainita booritrifluori ja sen eetterien ja/tai alkoholien kanssa muodostuvat kompleksit. Katalyytin määrä on yleensä 0,01-5, edullisesti 0,02-2 paino-% komponenttien A) ja B) summasta lasket-

tuna. Määrä voi vaihdella yhdisteiden A) ja B) reaktiivisuudesta, kulloisenkin liuottimen luonteesta, katalyytin tehokkuudesta ja menetelmän aiotusta toteuttamistavasta riippuen.

5                   Laimentimien, joita keksinnön mukaiset kovettuvat seokset voivat valinnaisesti sisältää komponenttina D), on oltava inerttejä seoskomponenttien suhteen. Tähän tarkoitukseen sopivia ovat tavanomaiset orgaaniset liuottimet kuten halogenoidut hiilivedyt, eetterit kuten dietyylieetteri, dimetyylidiglykoli, tetrahydrofuraa-  
10 ni tai dioksaani, ketonit kuten metyylietyyliketoni, asetonit, sykloheksanoni ja vastaavat, esterit kuten butyyliasetatti, etyyli glykoli asetatti, metyyli glykoli asetatti, metoksi propyyli asetatti, alifaattiset ja/tai  
15 aromaattiset hiilivedyt kuten heksaani, heptaani, sykloheksaani, bentseeni, ksyleeni, tolueeni sekä aromaattiset liuottimet, joiden kiehumisalue on n. 150-180°C (korkealla kiehuvat maaöljyjakeet, esim. Solvesso<sup>R</sup>). Liuottimia voidaan tällöin käyttää yksinään tai seoksina ja erityisesti seoksina silloin, kun yksittäisen liuottimen liuotuskyky on liian pieni ko. olosuhteissa liian pienen pölyn vuoksi.

                  Keksinnön mukaiset seokset voivat komponenttina D) käsittää myös tavanomaisia lisäaineita kuten väriaineita,  
25 pigmenttejä, pigmenttitahnoja, täyteaineita, pehmitteitä, antioksidantteja, stabilointiaineita, tensidejä, juoksevuus- ja sakeuttamisaineita, reaktiivisuutta jarruttavia aineita ja neutraloivia aineita. Nämä lisäaineet, joiden käyttömäärät ovat tavanomaisia, voidaan lisätä  
30 keksinnön mukaisiin seoksiin valinnaisesti vasta välittömästi ennen työstöä.

                  Väriaineista tai pigmenteistä, jotka voivat olla epäorgaanisia tai orgaanisia, mainittakoon esim. titaanidioksidi, grafiitti, noki, sinkkikromaatti, strontiumkromaatti, bariumkromaatti, lyijykromaatti, lyijysyane-

35

amidi, lyijysilikokromaatti, kalsiummolybdaatti, mangaanifosfaatti, sinkkioksidi, sinkkisulfidi, kadmiumsulfidi, kromioksidi, nikkelititaanikelta, kromititaanikelta, rautaoksidipuna, rautaoksidimusta, ultramariinisini, ftalotsyaniinikompleksit, naftaalipuna ja vastaavat.

Sopivia täyteaineita ovat esim. talkki, kiille, kaoliini, liitu, kvartsijauhe, asbestijauhe, liuskejauhe, bariumsulfaatti, erilaiset piihapot, silikaatit ja vastaavat.

Keksinnön mukaiset kovettuvat seokset valmistetaan sekoittamalla komponentit A), B) ja C) sekä valinnaisesti D). Pienen viskositeetin omaavat komponentit voidaan sekoittaa sellaisinaan, valinnaisesti lämmittäen kohotetussa lämpötilassa. Suuren viskositeetin omaavat tuotteet, mikäli kovettuvia seoksia ei käytetä jauhelakana, liuotetaan tai dispergoidaan mainittuihin laimentimiin ennen sekoittamista.

Keksinnön mukaisten seosten kovettuminen tapahtuu kovetustuskatalyyttien läsnä ollessa hyvin nopeasti ja yleensä kovetus tapahtuu lämpötilassa  $-10 - 180^{\circ}\text{C}$ , edullisesti  $0-100^{\circ}\text{C}$  ja erityisesti  $20-80^{\circ}\text{C}$ . Hyvin kovettuneita tuotteita saadaan esim. jo huoneen lämpötilassa ajassa 2-24 tuntia tai  $60^{\circ}\text{C}$ :ssa ajassa 10-40 minuuttia.

Koska lähdetään edullisesti oligomeerisistä ja/tai polymeerisistä yhdisteistä A) ja B), saadaan oligomeerisiä ja/tai polymeerisiä, verkkoutuneita reaktiotuotteita.

Kovetusreaktio on toteutettavissa yhdessä vaiheessa toimimalla esim. ekvivalenttimäärillä komponentteja A) ja B). Tuotteen käyttöaika ja ominaisuudet riippuvat puolestaan menetelmäoloista eli lähtöaineiden luonteesta ja määrästä, katalyytin annostuksesta ja käytetystä lämpötilasta. Esim. verkkoutuneen tuotteen elastisuus voidaan pitää määrätyissä rajoissa esim. komponentteina A) ja B) käytettyjen oligomeerien ja/tai polymeerien

ketjunpituuden säädöllä. Joskin kovetus tapahtuu säännön-  
mukaisesti panoksittain, keksinnön puitteissa on myös mah-  
dollista suorittaa komponenttien sekoitus ja reaktio jat-  
kuvatoimimisesta esim. automaattisella lakkauslaitteella.

5                   Keksinnön mukaisten seosten käyttöajat vaihtelevat yhdisteiden A) ja B) valinnasta ja katalyytin tai katalyyttiyhdistelmän luonteesta ja määrästä riippuen 5 minuutista n. 12 tuntiin. Tämä mahdollistaa laajan työstettävyyssvaran. Tuotteen tästä edullisesta ominai-  
10 suudesta johtuen ja samalla sen huoneen lämpötilassa tai kohotetussa lämpötilassa tapahtuvasta nopeasta ja varmasta kovettumisesta ja sen kemiallisesta kestävyys-  
destä johtuen se sopii erinomaisesti lakkojen sideai-  
neeksi.

15                   Edullisten ominaisuuksiensa ansiosta keksinnön mukaisilla seoksilla on monipuolinen käyttö esim. valmistettaessa muotokappaleita (valuhartseja) esim. työkalujen valmistuksessa tai pinnoitteiden ja/tai välipäällysteiden valmistuksessa mitä erilaisimmille  
20 alustoille, esim. orgaanisille tai epäorgaanisille alustoille, jollaisia ovat puu, puukuituaineet (puun liimaus), luonnon tai synteettiset tekstiilit, muovit, lasi, keramiikka, rakennusaineet kuten betoni, kuitulevyt, tekokivet, erityisesti kuitenkin metallit. Keksinnön  
25 mukaiset seokset voivat lisäksi olla aineosana liimoissa, kiteissä, laminointahartseissa, muovisementteissä ja erityisesti aineosana maaleissa ja lakoissa teollisten esineiden, kotitalouslaitteiden ja huonekalujen pinnoittamiseksi sekä rakennusteollisuudessa, joka käsittää  
30 esim. jääkaapit, pesukoneet, sähkölaitteet, ikkunat ja ovat. Levittäminen voi tapahtua sivelemällä, ruiskuttamalla, kastamalla tai sähköstaattisesti.

                  Keksinnön mukaisten seosten edullisena käyttöalueena on autolakkojen (pohja- ja/tai pintalakkojen) erityisesti autonkorjauslakkojen valmistus. Tärkeintä on  
35

tällöin ksyleeninkestävyys ja samalla myös hyvä super-  
bensiinin kestävyys. Koska keksinnön edullisen toteutta-  
mismuodon keksinnön mukaiset seokset pystyvät itsestään  
5 kovettumaan huoneen lämpötilassa suhteellisen lyhyessä  
ajassa ilman ympäristöä kuormittavien aineiden vapautumis-  
ta, käytöllä autonkorjauslakkana on käytännössä huomattava merkitys.

Seuraavissa ohjeissa ja esimerkeissä prosentti-  
arvot ovat aina painoprosentteja ja osat ovat paino-  
10 osia. Vakuumilla tarkoitetaan aina vesisuihkupumpulla  
saavutettavaa vakuumia.

#### Esimerkit

a) Kovetuskomponentin B) valmistus

1) Suspendoitiin 12,3 osaa trimetylolipropaania  
15 ja 66,7 osaa 3,4-dihydro-2H-pyran-2-yylimetyyli-3,4-di-  
hydro-2H-pyraani-2-karboksylaattia (seuraavassa lyhen-  
teenä DHPDHPC) 34 osaan butyyliasetaattia, lisättiin  
0,1 osaa dodekyylibentseenisulfonihappoa ja sekoitettiin  
24 tuntia huoneen lämpötilassa. Suodattamisen jälkeen  
20 saatiin väritön hartsiliuos. Ekvivalenttipaino 380, kiinto-  
aineepitoisuus 70 %.

2) Suspendoitiin 24,2 osaa trishydroksietyyli-  
isosyanuraattia ja 55,8 osaa DHPDHPC:stä 33 osaan bu-  
tyyliasetaattia, lisättiin 0,1 osaa dodekyylibentseeni-  
25 sulfonihappoa ja sekoitettiin huoneen lämpötilassa sakan  
liukenemiseen saakka. Suodatuksen jälkeen saatiin kir-  
kas hartsiliuos. Ekvivalenttipaino 718, kiintoaineepitoi-  
suus 71 %.

3) Suspendoitiin 14,3 osaa trimetylolipropaania  
30 ja 65,7 osaa DHPDHPC:tä 36 osaan butyyliasetaattia,  
lisättiin 0,15 osaa kamferisulfonihappoa ja sekoitettiin  
huoneen lämpötilassa. Suodatettiin 24 tunnin kuluttua.  
Saatiin väritön hartsiliuos. Ekvivalenttipaino 435,  
kiintoaineepitoisuus 69 %.

4) Liuotettiin 191 osaa syanuraattiryhmäpitoista polyisosyanaattia, joka pohjautui heksametyleenidi-isosyanaattiin (Desmodur<sup>R</sup> N 3300) ja 19 osaa trimetyyliheksametyleenidi-isosyanaattia 149 osaan propyleeniglykolimonometyylietteriasetaattia, lisättiin 0,1 osaa dibutyylitinadilauraattia 40 minuutin aikana 50°C:ssa ja lisättiin seos, jossa oli 137 osaa 1,4-butyleeniglykolimonovinyylietteriä ja 0,35 osaa hydrokinonimonometyylietteriä. Lopuksi jälkisekoitettiin isosyanaattipitoisuuteen alle 0,1 % saakka. Saatiin kirkkaankeltainen hartsiliuos. Ekvivalenttipaino 420, kiintoainepitoisuus 70 %.

5) Liuotettiin 245 osaa syanuraattiryhmäpitoista polyisosyanaattia, joka pohjautui isoforonidi-isosyanaattiin (N=C=O -pitoisuus 17,1 %), 241 osaan butyyliasettaattia, lisättiin 0,1 osaa dibutyylitinadilauraattia 60 minuutin aikana 50°C:ssa ja lisättiin seos, jossa oli 116 osaa 1,4-butyleeniglykolimonovinyylietteriä ja 0,5 osaa hydroksikinonimonometyylietteriä. Tämän jälkeen jälkisekoitettiin isosyanaattipitoisuuteen alle 0,1 % saakka. Saatiin lievästi kellertävä hartsiliuos. Ekvivalenttipaino 600, kiintoainepitoisuus 60 %.

b) Kovettuvan seoksen valmistus ja kovetustuotteen käyttötekniikka koetus

25 Sideaineena (komponenttina A)) käytettiin seuraavia liuotettuja, OH-ryhmäpitoisia hartseja.

| nro | Nimi                                | Koostumus                                       | OH-luku              | Kiintoaine-<br>pitoisuus<br>paino-% |
|-----|-------------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------|-------------------------------------|
| 5   | 1 Synthacryl <sup>R</sup>           | hydroksyylliryh-<br>mäpit.akrylaat-<br>tiharts  | 78 <sup>1)</sup>     | 65 <sup>2)</sup>                    |
|     | 2 Macrynal <sup>R</sup><br>SM 510 n | hydroksyylliryh-<br>mäpit. akrylaat-<br>tiharts | n. 160 <sup>1)</sup> | 60 <sup>3)</sup>                    |
| 10  | 3 Macrynal <sup>R</sup><br>VSM 2155 | hydroksyylliryh-<br>mäpit. akrylaat-<br>tiharts | n. 200 <sup>1)</sup> | 60 <sup>4)</sup>                    |
|     | 4 Alftalat <sup>R</sup><br>AN 950   | hydroksyylliryh-<br>mäpit. polyes-<br>teriharts | 95 <sup>1)</sup>     | 70 <sup>5)</sup>                    |

1) määritetty DIN 53783 mukaan kiinteästä hartsista laskettuna

2) liuotettu butyyliasetaattiin

3) liuotettu ksyleeni-etyylyglykoliaasetaattiin (2:1)

4) liuotettu etyylyglykoliaasetaattiin

5) liuotettu ksyleeniin

20 Katalyyttinä (=komponenttina C) käytettiin seuraavia yhdisteitä vastaavien liuosten muodossa:

| nro | Rakenne                                     | Liuotin                        | Kiintoaine-<br>pitoisuus<br>paino-% |
|-----|---------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| 25  | 1 p-tolueenisulfonihappo                    | diglykolidime-<br>tyylieetteri | 10                                  |
|     | 2 dodekyylibentseenisul-<br>foni happo      | butyyliasetaatti               | 10                                  |
| 30  | 3 kamferisulfonihappo                       | diglykolidimetyy-<br>lieetteri | 10                                  |
|     | 4 dinonyyli-naftaleenidi-<br>sulfonihappo   | butyyliasetaatti               | 10                                  |
|     | 5 dinonyyli-naftaleenimo-<br>nosulfonihappo | butyyliasetaatti               | 10                                  |

Kovettuvien seosten valmistamiseksi sekoitettiin seuraavassa taulukossa mainitut painomäärät sideaineita ja kovetteita ja seokset laimennettiin butyyliasetaatilla kiintoainepitoisuuteen 50 %. Kun pinnoitus-

5 materiaaliin oli sekoitettu taulukossa mainittu katalyytti, materiaali levitettiin päällystysterällä 100  $\mu$ m:n paksuisena märkäkalvona lasilevyille ja kovetettiin huoneen lämpötilassa tai 60°C:ssa (45 min).

Seuraavassa taulukossa käytetyt lyhenteet:

10 HH = lämpökovetus = 45 minuuttia 60°C:ssa, RT = huoneen lämpötila, i.O. = lakkakalvosta ei todettu vaurioita, DHPDHPC = 3,4-dihydro-2H-pyran-2-yyylimetyyli-3,4-dihydro-2H-pyraani-2-karboksylaatti, 1. Anl. = kalvopin-

nan lievää irtoamista, Anl. = kalvopinta irronnut.

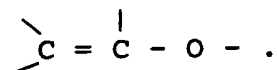
## Taulukko

| Läpinäkyvä lakkakalvo<br>(märkäkalvo 100 <sub>u</sub> ) |                                  |       |        |                               |                                   |       |                       |                  |                   | Heilurikovuus      |                                         | Kestävyys (10 vrk)                      |        |
|---------------------------------------------------------|----------------------------------|-------|--------|-------------------------------|-----------------------------------|-------|-----------------------|------------------|-------------------|--------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|--------|
| Esim.                                                   | Sideaine<br>(komp. A))<br>Tyyppi | Määrä | Tyyppi | Kovete<br>(komp. B))<br>Määrä | Katalyytti<br>(komp. C)<br>Tyyppi | Määrä | Kovetus-<br>lämpötila | 1 vrk<br>kulutt. | 10 vrk<br>kulutt. | Königin mukaan (S) | Kuluttua<br>superbensii-<br>niä vastaan | Kuluttua<br>superbensii-<br>niä vastaan | Vastaa |
|                                                         |                                  |       |        |                               |                                   |       |                       |                  |                   |                    |                                         |                                         |        |
| 1                                                       | 1                                | 66,3  | 2      | 29,3                          | 1                                 | 0,13  | HH                    | 132              | 158               | 1. Anl.            | 1. Anl.                                 | Anl.                                    |        |
| 2                                                       | 2                                | 46,8  | 1      | 25,6                          | 1                                 | 0,30  | RT                    | 106              | 163               | 1. O.              | 1. O.                                   | Anl.                                    |        |
| 3                                                       | 2                                | 46,8  | 2      | 39,0                          | 1                                 | 0,40  | RT                    | 95               | 152               | 1. O.              | 1. O.                                   | 1. Anl.                                 |        |
| 4                                                       | 2                                | 46,8  | DHPDHP | 8,3                           | 1                                 | 0,31  | RT                    | 112              | 174               | 1. O.              | 1. O.                                   | 1. Anl.                                 |        |
| 5                                                       | 2                                | 46,8  | 3      | 32,7                          | 4                                 | 0,20  | RT                    | 115              | 168               | 1. O.              | 1. O.                                   | 1. Anl.                                 |        |
| 6                                                       | 2                                | 46,8  | 2      | 37,0                          | 3                                 | 0,30  | HH                    | 147              | 187               | 1. O.              | 1. O.                                   | i. O.                                   |        |
| 7                                                       | 2                                | 46,8  | 2      | 38,5                          | 2                                 | 0,40  | HH                    | 143              | 175               | 1. O.              | 1. O.                                   | i. O.                                   |        |
| 8                                                       | 3                                | 46,7  | 2      | 48,8                          | 1                                 | 0,20  | RT                    | 94               | 150               | 1. O.              | 1. O.                                   | i. O.                                   |        |
| 9                                                       | 3                                | 46,7  | DHPDHP | 10,9                          | 4                                 | 0,10  | RT                    | 101              | 153               | 1. O.              | 1. O.                                   | i. O.                                   |        |
| 10                                                      | 4                                | 50,7  | 2      | 30,0                          | 2                                 | 0,35  | HH                    | 93               | 145               | 1. Anl.            | 1. Anl.                                 | Anl.                                    |        |
| 11                                                      | 4                                | 50,7  | 1      | 20,5                          | 1                                 | 0,50  | HH                    | 100              | 147               | Anl.               | Anl.                                    | Anl.                                    |        |
| 12                                                      | 2                                | 59,0  | 5      | 42,0                          | 4                                 | 0,70  | HH                    | 92               | 148               | 1. O.              | 1. O.                                   | 1. Anl.                                 |        |
| 13                                                      | 3                                | 47,0  | 5      | 42,0                          | 5                                 | 0,90  | HH                    | 100              | 164               | 1. O.              | 1. O.                                   | 1. O.                                   |        |
| 14                                                      | 2                                | 59,0  | 6      | 60,0                          | 4                                 | 0,80  | HH                    | 94               | 158               | 1. O.              | 1. O.                                   | 1. O.                                   |        |
| 15                                                      | 3                                | 47,0  | 6      | 60,0                          | 4                                 | 0,70  | HH                    | 105              | 172               | 1. O.              | 1. O.                                   | 1. O.                                   |        |

## Patenttivaatimukset

1. Kovettuvat seokset, jotka ovat käyttökelpoisia lakkojen tai liimojen aineosana sekä muotokappaleiden ja pinnoitteiden valmistuksessa ja jotka pohjautuvat
- 5 A) hydroksyyliiryhmiä sisältäviin yhdisteisiin, jotka on valittu hydroksyyliiryhmäpitoisista polyestereistä, polyeettereistä, polyasetaaaleista, polyeetteriamideista, epoksihartseista, fenoliformaldehydihartseista, polyuretaaneista, polyureoista, selluloosaestereistä, selluloosa-
- 10 eettereistä, akrylaattihartseista, vinyyliesterien osaksi saippuoiduista homo- tai sekapolymerisaateista ja osaksi asetalisoiduista polyvinyylialkoholeista,
- B) kovettaviin yhdisteisiin,
- 15 C) Brönstedt- tai Lewis-happoihin,
- D) valinnaisesti laimentimeen ja valinnaisesti muihin lisäaineisiin, t u n n e t u t siitä, että kovettavina yhdisteinä B) käytetään yhdisteitä, joissa on vähintään kaksi enolieetteriryhmää, joilla on kaava (I)

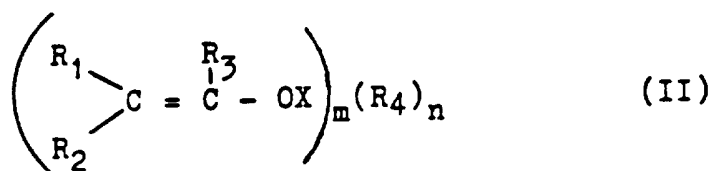
20



2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset kovettuvat seokset, t u n n e t u t siitä, että kovettavat yhdisteet B) sisältävät 2 - 30 kaavan (I) mukaista ryhmää.
- 25

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaiset kovettuvat seokset, t u n n e t u t siitä, että kovettavilla yhdisteillä B) on seuraava kaava (II)

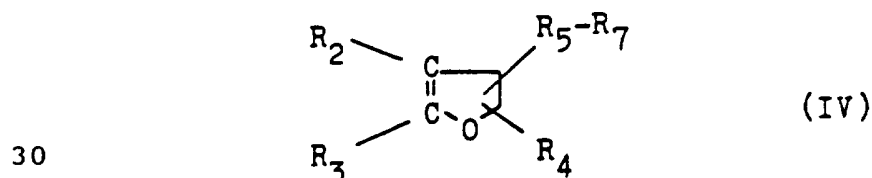
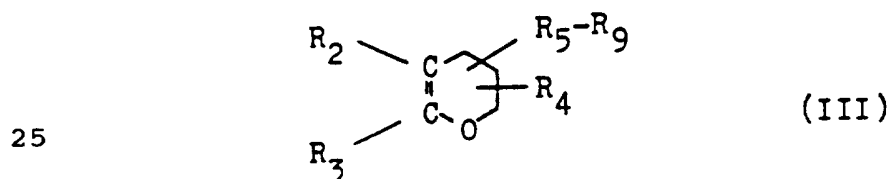
30



- jossa  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  ja  $\text{R}_3$  ovat samat tai erilaiset ja tarkoittavat
- 35 vetyä, hiilivetyryhmää, edullisesti 1 - 10 hiiliatomia

sisältävää alkyyliryhmää, 5 - 12 hiiliatomia sisältävää sykloalkyyliiryhmää tai 6 - 15 hiiliatomia sisältävää aryyliiryhmää, jolloin mainitut ryhmät  $R_1 - R_3$  voivat myös muodostaa osan edullisesti 5- tai 6-jäsenisestä renkaasta,  $R_4$  on m-arvoinen, haarautunut tai haarautumaton, 1 - 50 hiiliatomia sisältävä hiilivetyryhmä, joka valinnaisesti voi sisältää heteroatomeja ja/tai funktionaalisia ryhmiä ryhmästä O, NH-, ester-, amidi-, uretaani-, urea- ja eetteriryhmät, X on kemiallinen sidos ( $n = 1$ ) tai 1 - 10 hiiliatomia sisältävä hiilivetyryhmä, 5 - 12 hiiliatomia sisältävä sykloalkyyliiryhmä tai 6 - 15 hiilitomia sisältävä aryyliiryhmä ( $n = 0$ ) tai on yhdessä ryhmän  $R_1$  tai  $R_2$  kanssa mahdollisesti substituoidun 5- tai 6-jäsenisen renkaan osana, jossa tapauksessa  $R_4$  liittyy tähän renkaaseen ( $n = 1$ ), m on vähintään 2, n on 0 tai 1 sillä ehdolla, että kun n on 0, niin yhdellä ryhmistä  $R_1 - R_3$  täytyy olla  $R_4$ :n merkitys, ja kun n on 1, niin millään ryhmistä  $R_1 - R_3$  ei saa olla  $R_4$ :n merkitystä.

4. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 3 mukainen kovettuva seos, t u n n e t t u siitä, että kovettavalla yhdisteellä B) on kaava (III) tai (IV)



joissa  $R_2$ ,  $R_3$  ja  $R_4$  merkitsevät samaa kuin edellä ja  $R_5 - R_9$  ja vastaavasti  $R_5 - R_7$  merkitsevät samaa kuin  $R_1 - R_3$ .

5. Yhden patenttivaatimuksista 1 - 4 mukaiset kovettuvat seokset, t u n n e t t u siitä, että yhdisteet

B) ovat yhdisteitä ryhmästä etyleeniglykolidivinyylietteri, butaanidiolidivinyylietteri, butaanidiolidi-isopropenylietteri, neopentyyliglykolidi-isopropenylietteri, dimeerisen akroleiinin Tischtschenko-esteri tai näiden  
5 pienimolekyylisten eetterien ja polyolien muodostamat additiotuotteet.

6. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 4 mukaiset kovettuvat seokset, t u n n e t u t siitä, että yhdisteet B) ovat hydroksiryhmäpitoisten monovinyylietterien ja  
10 polyisosyanaattien muodostamia additiotuotteita.

7. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 6 mukaiset kovettuvat seokset, t u n n e t u t siitä, että yhdisteen A) aktiivisten H-atomien ja yhdisteen B) kaksoissidosten suhde on 2:1 - 1:2.

8. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 7 mukaiset kovettuvat seokset, t u n n e t u t siitä, että yhdisteen A) hydroksyylliluku on 30 - 200.

9. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 8 mukaisten seosten käyttö muotokappaleiden tai pinnoitteiden valmistamiseksi.

10. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 9 mukaisten seosten käyttö lakkojen tai liimojen aineosana.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että lakat ovat autolakkoja tai  
25 autonkorjauslakkoja.

## Patentkrav

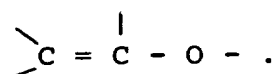
1. Härdbara blandningar vilka är användbara som beståndsdel i lack eller lim samt vid framställning av formkroppar och överdrag och vilka baserar sig på

A) föreningar som innehåller hydroxylgrupper och valts bland hydroxylgrupphaltiga polyestrar, polyetrar, polyacetaler, polyeteramider, epoxidhartser, fenolformaldehydhartser, polyuretaner, polyureor, cellulosaestrar, cellulosaestrar, akrylathartser, partiellt förtvålade homo- eller sampolymerisat av vinylestrar och partiellt acetaliserade polyvinylalkoholer,

B) härdande föreningar,

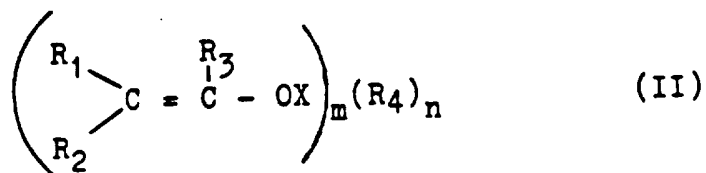
C) Brönstedt- eller Lewissyror,

D) eventuellt ett utspädningsmedel och eventuellt andra tillsatsmedel, k ä n n e t e c k n a d e av att som härdande föreningar B) används föreningar med åtminstone två enoletergrupper med formeln (I)



2. Härdbara blandningar enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d e av att de härdande föreningarna B) innehåller 2 - 30 grupper med formeln (I).

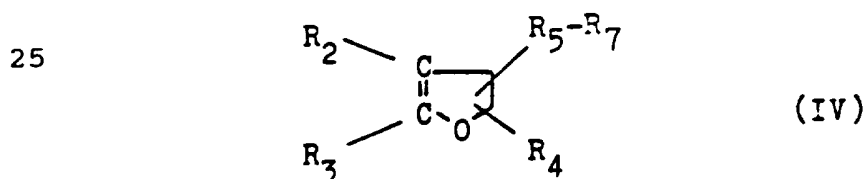
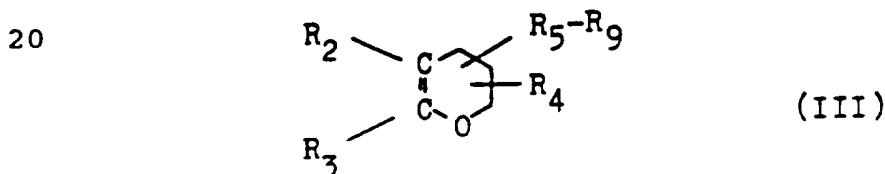
3. Härdbara blandningar enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d e av att de härdande föreningarna B) har följande formel (II)



i vilken  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  och  $\text{R}_3$  är lika eller olika och betecknar väte, en kolvätegrupp, företrädesvis en alkylgrupp med 1 - 10 kolatomer, en cykloalkylgrupp med 5 - 12 kolatomer el-

ler en arylgrupp med 6 - 15 kolatomer, varvid grupperna  $R_1$   
 -  $R_3$  även kan bilda en del av en ring med företrädesvis 5  
 eller 6 medlemmar,  $R_4$  är en m-värd, förgrenad eller oför-  
 grenad kolvätegrupp med 1 - 50 kolatomer, vilken grupp  
 5 eventuellt kan innehålla heteroatomer och/eller funktio-  
 nella grupper ur gruppen O, NH-, ester-, amid-, uretan-,  
 urea- och etergrupper, X är en kemisk bindning ( $n = 1$ )  
 eller en kolvätegrupp med 1 - 10 kolatomer, en cykloalkyl-  
 grupp med 5 - 12 kolatomer eller en arylgrupp med 6 - 15  
 10 kolatomer ( $n = 0$ ) eller är tillsammans med gruppen  $R_1$  eller  
 $R_2$  en del av en eventuellt substituerad ring med 5 eller 6  
 medlemmar, varvid  $R_4$  är ansluten till denna ring ( $n = 1$ ),  
 m är åtminstone 2, n är 0 eller 1 förutsatt att då n är 0,  
 anger en av grupperna  $R_1 - R_3$  gruppen  $R_4$ , och då n är 1, får  
 15 ingen av grupperna  $R_1 - R_3$  ange  $R_4$ .

4. Härdbar blandning enligt något av patentkraven 1  
 - 3, k ä n n e t e c k n a d av att den härdande förenin-  
 gen (B) har formeln (III) eller (IV)



i vilka  $R_2$ ,  $R_3$  och  $R_4$  betecknar samma som ovan och  $R_5 - R_9$   
 30 respektive  $R_5 - R_7$  betecknar samma som  $R_1 - R_3$ .

5. Härdbara blandningar enligt något av patentkra-  
 ven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a d e av att föreningarna  
 B) är föreningar ur gruppen etylenglykoldivinyleter, bu-  
 tandioldivinyleter, butandioldiisopropenyleter, neopentyl-  
 glykoldiisopropenyleter, Tischtschenkoester av dimert ak-  
 35

rolein eller additionsprodukter av dessa lågmolekylära etrar och polyoler.

5 6. Härdbara blandningar enligt något av patentkraven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a d e av att föreningarna B) är additionsprodukter bildade av hydroxigrupphaltiga monovinyletrar och polyisocyanater.

10 7. Härdbara blandningar enligt något av patentkraven 1 - 6, k ä n n e t e c k n a d e av att förhållandet mellan föreningens A) aktiva H-atomer och föreningens B) dubbelbindningar är 2:1 - 1:2.

8. Härdbara blandningar enligt något av patentkraven 1 - 7, k ä n n e t e c k n a d e av att föreningens A) hydroxyltal är 30 - 200.

15 9. Användning av blandningar enligt något av patentkraven 1 - 8 vid framställning av formkroppar eller överdrag.

10. Användning av blandningar enligt något av patentkraven 1 - 9 som beståndsdel i lack eller lim.

20 11. Användning enligt patentkrav 10, k ä n n e t e c k n a d av att lacken är billack eller bilreparationslack.