

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 945118 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application **945118**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C08L 63/00
C08G 59/14
C09D 11/10
C09D 17/00**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **31.10.1994**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **31.10.1994**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **03.05.1995**

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

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

02.11.1993 DE 4337253 30.06.1994 DE 4422869

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Hoechst Aktiengesellschaft, 65926 Frankfurt am Main, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

**1 • Giencke, Astrid, BRD, SAKSA, (DE)
2 • Neumann, Uwe, Germany, SAKSA, (DE)
3 • Mergardt, Bernd, BRD, SAKSA, (DE)
4 • Walz, Gerd, Germany, SAKSA, (DE)**

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Polymeerisysteemejä, menetelmä niiden valmistamiseksi sekä niiden käyttö painovärien valmistukseen

Polymersystem, förfarande för framställning av dessa användning av dessa vid framställning av tryckfärger

Polymeerisysteemejä, menetelmä niiden valmistamiseksi sekä niiden käyttö painovärien valmistukseen

5 Tämä keksintö koskee kationisia polymeerisysteemejä, menetelmää niiden valmistamiseksi sekä niiden käyttöä painoväreihin tarkoitettujen sideaineiden aineosina.

10 Painovärillä tarkoitetaan seuraavassa sekä painamiseen käyttökelpoisia aineita, joilla on todellinen väri-vaikutus, että väriä antamattomia jatkettuja painovärejä ja painamiseen käyttökelpoisia värittämiä kirkkaita lakkoja, jotka ovat vedellä ohennettavissa.

15 Päästötilanteen parantamiseksi painovärien käytössä orgaanisia liuotteita korvataan yhä suuremmassa määrin vedellä. On yleisesti tunnettua, että vesipohjaisten painovärien perusaineosina käytetään hartseja, jotka sisältävät happamia tai emäksisiä ryhmiä. Kyseiset hartsit on neutra-
20 loitu täydellisesti tai osittain niiden tekemiseksi vesiliukoiseksi tai veteen dispergoitavissa oleviksi. Vesifaa-
25 sissa hartseilla on suuri pigmentin- ja/tai täyteaineen vastaanottokyky, ja ne ovat myös käyttökelpoisia polymeerisina emulgointiaineina emulsiopolymerointimenetelmissä dispersioiden aikaansaamiseksi. Painoteknisten ominaisuuksien optimoimiseksi painoväreihin on lisäksi sisällytetty esimerkiksi pigmenttejä, lateksihiukkasia, täyteaineita, vahoja, vaahdonestoaineita, yhtenäisen kalvon aikaansaantia edistäviä aineita ja monesti myös orgaanisia liuotteita.

30 Pigmentoituja painovärejä valmistettaessa pigmentit jauhetaan osassa käytettäväksi tarkoitettua sideainetta tai tietyissä sideaineissa, tahnamaisissa hartseissa tai hiertohartseissa. Siten aikaansaadut perusvärit tai jauha-
35 tustahnat tuottavat sitten tulokseksi painovärejä, kun ne sekoitetaan lopun sideaineen kanssa edelleen lakaksi. Sel-
laisten perusvärien kanssa käytettävillä hiertohartseilla
täytyy olla monenlaisia ominaisuuksia. Yksi tärkeä ominai-

suus on hyvä kostutuskyky kulloistenkin pigmenttien suhteen. Sen ohella niiden täytyy olla pääsideaineen kanssa yhteensopivia, eivätkä ne saa vaadittavana määränä muuttaa pääsideaineen ominaisuuksia olennaisesti. Lisäksi hierontahartseilla tulisi olla alhainen viskositeetti vesifaasis-
 5 sa. Pigmentoitujen perusvärien, joissa pigmentin ja sideaineen suhde (PBV) on suurempi kuin 0,5:2, edullisesti vähintään 1:2, tulee lisäksi kestää varastointia niin, että pigmentit eivät laskeudu eivätkä muodosta agglomeraatteja.
 10 Tahnat eivät saa myöskään sakeutua, esimerkiksi rakenteellisen viskositeetin ja tiksotropian kehittymisen vuoksi, koska niiden täytyy käyttöä ajatellen säilyä käytännössä pitkähkö ajanjakso pumpattavissa olevana ja juoksevana. Lisäksi on edullista käyttää hierontahartseina sideaineita,
 15 jotka ovat käyttökelpoisia painannassa niissä olosuhteissa, jotka ovat painoprosesseissa tavanomaisia, ja myös tarjoavat siistauksessa hyväksyttävän kierrätyscellun laadun.

Siksi käytetään edullisesti kationisia sideaineita.
 20 DE-hakemusjulkaisu 4 115 731 kuvaa vesipohjaisia painovärikoostumuksia, joilla on sen vuoksi, että niissä käytetään osaksi kationisia hartseja, määrä olla edullinen siistattavuus. Kationisina hartseina on esitetty tavanomaisia kaupallisia akryylihartseja.

Kationisia polymeerisysteemejä on tunnettu monia vuosia ja niitä käytetään erityisesti sähkölakkauksiin. Sellaisia hartseja valmistetaan esimerkiksi antamalla bisfenolien reagoida epikloorihydriinin kanssa (1-vaiheinen prosessi, jossa syntyy toffeemaisia hartseja) tai myös
 30 bisepoksidien kanssa (etenemisreaktioita) ja edelleen amiinien kanssa, jolloin saadaan polymeereja, joissa esiintyy β -hydroksiamiinirakenteita ja jotka hapoilla neutraloinnin jälkeen sisältävät positiivisia varauksia (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. painos,
 35 osa E20, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1987, sivulta 1891

alkaen). Kyseisiä hartseja ei kuitenkaan voida käyttää sideaineina painoväreissä, koska ne sisältävät reaktiivisia epoksidgeja, jotka reagoituaan edelleen paperikuitujen kanssa estävät painoväriin ja paperin erottamisen. Lisäksi
 5 sellaisilla hartseilla on polymeerin suuruudesta ja sisältämiensä pehmittävien osarakenteiden vuoksi liian alhainen lasittumislämpötila, joten niitä ei voida käyttää nopeasti kuivuvina sideaineina takertumattomien painovärien valmistamiseksi.

10 EP-hakemusjulkaisu 0 272 427 koskee sideaineita, jotka ovat hapolla protonoinnin jälkeen vedellä laimennettavissa. Siinä kuvattuja epoksidiin, amiinien ja butadieeni-akryylinitriilikopolymeerien reaktiotuotteita käytetään silloittavina aineosina katodisissa sähkölakkausissa. Al-
 15 haisen lasittumislämpötilansa vuoksi ne eivät kuitenkaan sovellu painojärjestelmiin.

Kansainvälinen julkaisu WO 91/09 917 koskee sideaineita, jotka ovat hapon läsnä ollessa vedellä laimennettavissa. Kyseiset systeemit eivät kuitenkaan sovellu käytettäväksi sideainepohjina vettä sisältävissä painoväreissä, koska pehmittävien polyeetteriryhmien massaosuus hartseis-
 20 sa on suuri.

DE-hakemusjulkaisussa 3 123 536 on esitetty katodisesti saostettavissa oleviin päällystysmassoihin soveltuvia sideaineita, jotka sisältävät kationista synteettistä hartsia vesifaasissa. Kuvatut sideaineet ovat kuitenkin sopimattomia käytettäväksi painoalalla, koska kyseiset kationiset hartsit tuottavat vasta silloiteaineosan kanssa polttamisen jälkeen tulokseksi takertumattomia päällystei-
 25 30 tä.

Julkaisun P 4 314 298.2 perusteella tunnetaan kationisia painovärejä, joita muodostetaan lisäämällä mukaan epoksiryhmiä sisältämättömiä sideaineita, jotka perustuvat hartseihin, jotka sisältävät pääketjussaan β -hydroksiamiinirakenteita. Yksi siinä kuvattujen polymeerihartsien
 35

oleellinen puute on niiden riittämätön myötävaikutus painovärikalvojen vedenkestävyyteen ja kuivumisnopeuteen, joita on parannettava.

5 Keksinnön tehtävänä oli siten tarjota käytettäväksi aminoryhmiä sisältäviä polymeerisysteemejä, joilla ei ole mainittuja tekniikan tason mukaisia puutteita ja jotka ovat käyttökelpoisia polymeerisina sideainekomponentteina painoväreissä.

10 Tehtävä ratkaistiin keksinnön mukaisesti aminoryhmiä sisältävällä polymeerisysteemillä, joka koostuu polymeerista tai polymeeriseoksesta A, joka voidaan valmistaa (a) epoksidien, karbonaattien tai epoksidi-karbonaattien, (b) amiinien ja (c) fenolien
15 välisellä reaktiolla, sekä mahdollisesti veteen liukenevammasta polymeerista B, joka voidaan valmistaa eteenit-
tydyttymättömistä yhdisteistä ainakin osaksi neutraloidun polymeerin tai polymeeriseoksen A ollessa läsnä.

20 Keksintö koskee siis aminoryhmiä sisältävää polymeerisysteemiä, joka koostuu aminoryhmiä sisältävästä polymeerista tai polymeeriseoksesta A, jonka lasittumislämpötila on vähintään 40 °C, keskimääräinen (massakeskimääräinen) moolimassa 2000 - 75 000 ja amiiniluku 50 - 300 ja jonka aminoryhmistä vähintään 35 % on neutraloitu ja joka
25 on valmistettavissa antamalla ainakin yhden yhdisteen kustakin ryhmästä

(a) epoksidit, karbonaatit, epoksidi-karbonaatit,
(b) amiinit ja
(c) fenolit

30 reagoida keskenään sekä neutraloimalla saatava polymeeri tai polymeeriseos A ainakin osaksi ja siirtämällä se veteen, ja mahdollisesti veteen liukenemattomasta polymeerista B, joka voidaan valmistaa polymeroimalla eteenit-
dyttymättömiä monomeereja polymeerin tai polymeeriseoksen
35 A ollessa läsnä.

Aminoryhmiä sisältävien polymeerien tai polymeeri-seosten A lasittumislämpötila on edullisesti vähintään 50 °C, erityisesti vähintään 70 °C.

5 Aminoryhmiä sisältävien polymeerien tai polymeeri-seosten A keskimääräinen (massakeskimääräinen) moolimassa on edullisesti 3000 - 60 000, erityisesti 4000 - 40 000 ja erityisen edullisesti 5000 - 25 000.

10 Aminoryhmiä sisältävän polymeerin tai polymeeri-seoksen A amiiniluku on edullisesti 80 - 250, erityisesti 90 - 180.

Polymeerissa tai polymeeriseoksessa A esiintyvistä aminoryhmistä edullisesti vähintään 50 %, erityisesti vähintään 65 % ja erityisen edullisesti vähintään 80 % on neutraloitu.

15 Yksi keksinnön erityinen suoritusmuoto koskee polymeeriseoksia A, jotka sisältävät vähintään kahta erilaista aminoryhmiä sisältävää polymeeria A1 ja A2.

Kyseisessä erikoissuoritusmuodossa keksinnön mukaisten polymeeriseosten A sisältämällä polymeereilla, 20 jotka sisältävät aminoryhmiä, on edullisesti toisistaan poikkeava keskimääräinen moolimassa. Aminoryhmiä sisältävän polymeerin A1 keskimääräinen moolimassa on tällöin edullisesti alueella 500 - 5000, erityisesti 1000 - 4000, ja aminoryhmiä sisältävän polymeerin A2 keskimääräinen 25 moolimassa on edullisesti alueella 5000 - 20 000, erityisesti 6000 - 10 000. Keksinnön mukaisten polymeeriseosten A sisältämien, aminoryhmiä sisältävien polymeerien A1 ja A2 massasuhte on 95:5 - 5:95, edullisesti 85:15 - 15:85 ja erityisesti 75:25 - 25:75.

30 Esimerkkejä keksinnön mukaisista epoksidi-amiiniadditiotuotteista ovat reaktiotuotteet, joita (a1) epoksiryhmiä sisältävät hartsit, jotka sisältävät edullisesti terminaalisia epoksiryhmiä, ja/tai (a2) karbonaattiryhmiä sisältävät hartsit, jotka sisältävät edullisesti terminaalisia karbonaattiryhmiä, jotka hartsit ovat polyglysidyy- 35

lieettereitä, polyglysidyyliestereitä tai polyglysidyyliamiineja, muodostavat (c) mahdollisesti moniarvoisten fenolien ja/tai alkoholien kanssa sekä (b) tyydyttyneiden ja/tai tyydyttymättömien sekundaaristen ja/tai primaaristen amiinien tai aminoalkoholien kanssa. Viimeksi mainittujen alkyyliryhmä voi olla muunnettu ainakin yhdellä primaarisella ja/tai sekundaarisella hydroksyyli ryhmällä, yhdellä dialkyyliaminoryhmällä ja/tai yhdellä primaarisella aminoryhmällä, joka suojataan lyhytaikaisesti muodostamalla ketimiini.

Keksintö koskee myös menetelmää patenttivaatimuksen 1 mukaisen polymeerisysteemin valmistamiseksi muodostamalla aminoryhmiä sisältävä polymeeri tai polymeeriseos A ainakin yhdestä kuhunkin ryhmistä

- (a) epoksidit, karbonaatit, epoksidi-karbonaatit,
- (b) amiinit ja
- (c) fenolit

kuuluvasta yhdisteestä massapolymeroimalla tai orgaanisen liuotteen ollessa läsnä, neutraloimalla saatava polymeeri tai polymeeriseos A vähintään 35-%:isesti ja siirtämällä se veteen sekä mahdollisesti valmistamalla vesifaasissa polymeerin tai polymeeriseoksen A läsnä ollessa veteen liukenematon polymeeri B emulsio- tai suspensiopolymeroimalla.

Yhdelle erityiselle menettelyvaihtoehdolle on tunnusomaista, että ensin valmistetaan polymeeriseos A valmistamalla vähintään yksi aminoryhmiä sisältävä polymeeri A2 ainakin yhden aminoryhmiä sisältävän polymeerin A1 ollessa läsnä.

Keksinnön mukaisia polymeereja tai polymeeriseoksia A voidaan valmistaa siten, että seoksen, joka koostuu (c1) fenoleista, jotka sisältävät ainakin yhden fenolihydroksyyli ryhmän, ja/tai (c2) moniarvoisista alkoholeista ja/tai ainakin yhdestä (b1) amiinista tai (b2) polyamiinista, annetaan reagoida yhdisteiden a kanssa siten, että

syntyvät reaktiotuotteet eivät enää sisällä vapaita fenoli-, 1,2-epoksi- tai 2-okso-1,3-dioksolaaniryhmiä eivätkä vapaita primaarisia tai sekundaarisia aminoryhmiä. Tämä reaktiosarja voidaan toteuttaa vaiheittain yhdisteitä a
 5 suurentaen tai myös siten, että yhdisteiden b ja yhdisteiden c seoksen annetaan reagoida yhdisteiden a kanssa.

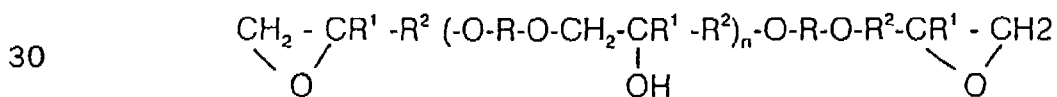
Keksinnön mukaisia polymeereja tai polymeeriseoksia A voidaan valmistaa siten, että ensin valmistetaan (a1) yhdisteet, jotka sisältävät ainakin yhden 1,2-epoksiryhmän, tai (a2) yhdisteet, jotka sisältävät ainakin yhden
 10 2-okso-1,3-dioksolaaniryhmän (karbonaattiryhmän), tai (a3) epoksidi-karbonaattisekayhdisteet, jotka kukin jo sisältävät fenoliaineosan c, mahdollisesti etukäteen, ja niiden annetaan reagoida ainakin yhden (b1) amiinin tai (b2) polyamiinin kanssa siten, että syntyvät reaktiotuotteet ei-
 15 vät enää sisällä vapaita 1,2-epoksi- tai 2-okso-1,3-dioksolaaniryhmiä eivätkä vapaita primaarisia tai sekundaarisia aminoryhmiä ja ovat siten jatkoreaktioita epoksidien ja/tai amiinien kanssa ajatellen suurin piirtein inertte-
 20 jä. Vapaalla aminoryhmällä tarkoitetaan tässä yhteydessä aminoryhmää, joka sisältää vielä ainakin yhden vetyatomiin liittyneenä typpi-atomiin.

Polymeerit voidaan muodostaa myös siten, että käytettävien yhdisteiden a, b ja c sekä niiden osuuksien valinnan avulla valmistetaan samanaikaisesti erilaisia polymeereja A.
 25

Käytettävät epoksiyhdisteet a1 sisältävät keskimäärin ainakin yhden 1,2-epoksiryhmän, edullisesti kaksi 1,2-epoksiryhmää, molekyyliä kohden. Ne voivat olla joko tyydyttyneitä tai tyydyttymättömiä ja alifaattisia, sykloalifaattisia, aromaattisia tai heterosyklisiä sekä sisältää myös hydroksyyli-ryhmiä. Lisäksi ne voivat sisältää sellaisia substituentteja, jotka eivät aiheuta sekoitus- tai reaktio-olosuhteita mitään häiritseviä sivureaktioita,
 30
 35 esimerkiksi alkyyli-, aryyli- tai alkyyliaryylisubstitu-

entteja, eetteriryhmiä tai vastaavia. Sellaisia epoksiyhdisteitä al ovat esimerkiksi moniarvoisten fenolien glysidyylieetterit, esimerkiksi resorsinolin, hydrokinonin, 4,4'-dihydroksidifenyyylimetaanin, isomeeristen dihydroksidifenyyylimetaanien seosten (bisfenoli F:n), 4,4'-dihydroksi-3,3'-dimetyylidifenyyylimetaanin, 4,4'-dihydroksidifenyylidimetyylimetaanin (bisfenoli A:n), 4,4'-dihydroksidifenyyylimetaanin, 4,4'-dihydroksidifenyyლისykloheksaanin, 4,4'-dihydroksi-3,3'-dimetyylidifenyylipropaanin, 4,4'-dihydroksidifenyylin, 4,4'-dihydroksidifenyyლისulfonin, tris(4-hydroksifenyyli)metaanin, 4,4'-dihydroksibentsofenonin, bis(4-hydroksifenyyli)-1,1-isobutaanin, bis(4-hydroksi-t-butyylifenyyli)-2,2-propaanin, bis(2-hydroksinaftyyli)metaanin, 1,5-dihydroksinaftaleenin, bis(4-hydroksifenyyli)eetterin ja edellä mainittujen yhdisteiden hydraus-, klooraus- ja bromaustuotteiden sekä novolakkojen glysidyylieetterit. Myös moniarvoisten alkoholien glysidyylieettereiden käyttö osana yhdisteitä al käy päinsä. Esimerkkeinä sellaisista moniarvoisista alkoholeista mainittakoon etyleeniglykoli, dietyleeniglykoli, trietyleeniglykoli, 1,2-propyleeniglykoli, 1,4-propyleeniglykoli, 1,5-pentaanidioli, 1,2,6-heksaanitrioli, glyseroli, trimetylolipropaani ja bis(4-hydroksisykloheksyyli)-2,2-propaani.

Tämän keksinnön puitteissa glysidyylieettereillä tarkoitetaan edullisesti glysidyylieettereitä, joilla on yleinen kaava I,

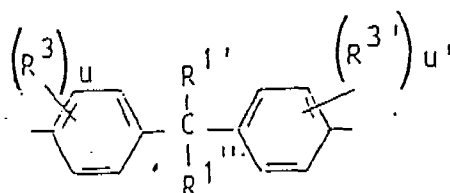


(I)

jossa

R tarkoittaa ryhmää

5



R^1 , $R^{1'}$ ja $R^{1''}$ tarkoittavat toisistaan riippumattomasti vettyä tai ryhmää C_mH_{2m+1} ,

10 R^2 tarkoittaa suoraketjuista tai haaroittunutta, tyydyttynyttä hiilivetyryhmää, joka sisältää korkeintaan 8 hiiliatomia, edullisesti ryhmää $-CH_2-$,

R^3 ja $R^{3'}$ tarkoittavat kumpikin, toisistaan riippumattomasti, halogeenia tai aryyli-, alkyyli- tai aryylialkyyli-

15 mää,

n on 0 - 8, edullisesti 1 - 6,

m on 1 - 8, edullisesti 1 ja

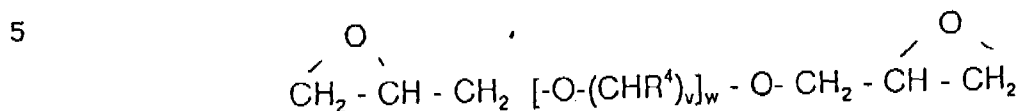
u ja u' ovat toisistaan riippumattomasti 0 - 4, edullisesti 0 tai 1.

20 Kyseisten polyglysidyyliettereiden keskimääräinen moolimassa (M_n) on noin 200 - 10 000 ja epoksiekvivalenttimassa noin 120 - 5000. Sellaiset hartsit ovat epikloorihydriinin tai metyyliepikloorihydriinin dihydroksidifenyyylimetaanin (bisfenoli F:n) tai dihydroksidifenyylipropaanin (bisfenoli A:n), dihydroksibentsofenonin tai dihydrok-

25 sinaftaleenin kanssa muodostamia reaktiotuotteita. Polyepoksideja, joilla on sopiva moolimassa, valmistetaan joko valitsemalla bisfenolin ja epikloorihydriinin moolisuhde sopivaksi tai antamalla monomeeristen diglysidyyliyhdisteiden reagoita lisäbisfenolin kanssa lisäten mahdollisesti

30 mukaan katalyyttejä, kuten Lewis-happoja tai fosfoniumsuoloja. Epoksihartsit voivat olla täydellisesti tai osaksi hydrattuja, tai voidaan käyttää rakenteeltaan ja moolimassaltaan erilaisten hartsien seoksia.

Osa kuvatusta polyglysidyylietteristä voidaan lisäksi korvata alifaattisilla polyglysidyyliettereillä, joilla on kaava II,



(II)

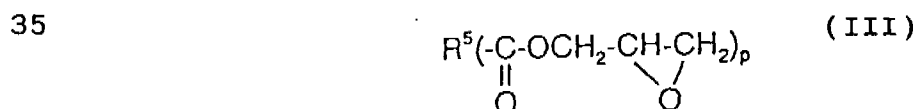
jossa R⁴ tarkoittaa vetyä tai C₁₋₄-alkyyli ryhmää, joka mahdollisesti on substituoitu,

v on 2 - 6 ja

w on 2 - 100, edullisesti 3 - 50.

Esimerkkejä niistä ovat moolimassaltaan erilaisista polypropyleeniglykoleista tai polybutyleeniglykoleista saatavat bisglysidyylietterit. Epoksihartseja voidaan myös muuntaa reaktioilla pitkäketjuisten polyalkoholien kanssa, kuten heksaani-1,6-diolin, neopentyyliglykolin, bisetoksyloidun neopentyyliglykolin, hydroksipivaliinihapon neopentyyliglykoliesterin, bis(hydroksimetyyli)sykloheksaanin, monoanhydropentaerytritolin, polytetrahydrofuraanidiolin, polykaprolaktonidiolin, polykaprolaktaamidiolin tai polybutadieenidiolin kanssa, sopivien emäksisten tai happamien katalyyttien, kuten boorifluoridi-amiinikompleksien, ollessa läsnä. Primaarisia hydroksyyli ryhmiä sisältävien polyalkoholien voidaan antaa reagoida suoraan polyglysidyyliettereiden kanssa sopivien katalyyttien ollessa läsnä, kun taas sekundaaristen hydroksyyli ryhmien voidaan antaa reagoida ensin di-isosyanaatin kanssa. Saatava isosyanaattipääätteinen reaktiotuote voidaan sitten sisällyttää vaikeuksitta sillaksi kahden polyglysidyyliyksikön väliin, jolloin moolimassa ja funktionaalisuus kasvavat.

Epoksiyhdisteinä tulevat lisäksi kysymykseen (poly)glysidyyliesterit, joilla on kaava III,



jossa

R⁵ tarkoittaa suoraketjuista tai haaroittunutta, tyydytty-
nyttä tai tyydyttymätöntä hiilivetyryhmää, joka sisältää
korkeintaan 40 hiiliatomia, edullisesti korkeintaan 10
5 hiiliatomia, tai fenyyli-ryhmää, joka mahdollisesti on
substituoitu, ja

p on 1 - 5, edullisesti 2 tai 3, erityisesti 2.

Sellaisia polykarboksyylihapojen polyglysidyyliestereitä
saadaan aikaan antamalla epikloorihydriinin tai muiden
10 vastaavien epoksiyhdisteiden reagoida alifaattisten, syk-
loalifaattisten tai aromaattisten polykarboksyylihapojen
kanssa, kuten oksaalihapon, adipiinihapon, glutaarihapon,
tereftaalihapon, heksahydroftaalihapon, 2,6-naftaleenidi-
karboksyylihapon tai dimeeristen rasvahapojen kanssa.
15 Esimerkkejä sellaisista estereistä ovat tereftaalihapon
diglysidyyliesteri ja heksahydroftaalihapon diglysidyyli-
esteri.

Epoksiryhmiä sisältävinä hartseina al tulevat kysy-
mykseen myös yhdisteet, joiden epoksiryhmistä osan on an-
20 nettu reagoida amiinien kanssa. Amiiniluvun alentamiseksi
sellaiset aminoepoksihartsit voivat myös olla tyydytty-
neillä tai tyydyttymättömillä polykarboksyylihapoilla
ja/tai hydroksialkyylikarboksyylihapolla edelleen muunnet-
tuja. Alifaattisia, sykloalifaattisia ja/tai aromaattisia
25 polykarboksyylihappoja, joissa ketjun pituus vaihtelee,
ovat esimerkiksi adipiinihappo, sebasiinihappo, fumaari-
happo ja maleiinihappo sekä niiden anhydridit, isoftaali-
happo ja dimeeriset rasvahapot. Hydroksialkyylikarboksyy-
lihapoilla tarkoitetaan maitohappoa, dimetylolipropioni-
30 happoa sekä myös karboksyyli- ja hydroksyyli-ryhmiä sisäl-
täviä polyestereitä. Annettaessa ylimäärän polyglysidyyli-
eetteriä, jolla on pieni moolimassa, reagoida polykarbok-
syylihapojen ja/tai polyalkoholien kanssa saadaan väli-
vaiheena muunnettuja polyglysidyylietereitä, joiden voi-

daan sitten antaa reagoida edelleen amiinien ja/tai amino-alkoholien kanssa.

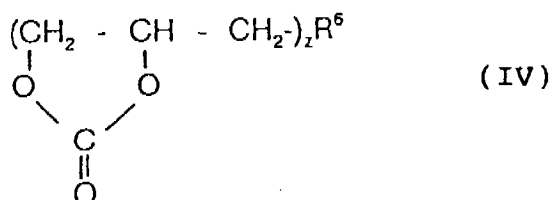
Voidaan myös käyttää heterosyklisiä polyepoksiyhdisteitä, kuten 1,3-diglysidyyli-5,5-dimetyylihydantoinia, triglysidyyli-isosyanuraattia tai bisimideistä saatavia diepoksieja. Erään toisen sopivan polyepoksidien ryhmän muodostavat fenolisten novolakkahartsien polyglysidyylietterit, joita käyttämällä funktionaalisuus voidaan nostaa kahdesta noin 6 glysidyyli ryhmään molekyyliä kohden. Alentamalla funktionaalisuutta pitkäketjuisilla alkyyli-fenoleilla, kuten dodekyyli-fenolilla, voidaan molekyyliin sisällyttää ylimääräisiä osarakenteita.

Muita sopivia epoksiyhdisteitä on kuvattu käsikirjassa A. M. Paquin, Epoxidverbindungen und Epoxidharze, Springer Verlag, Berliini 1958, luku IV; teoksessa Lee ja Neville, Handbook of Epoxy Resins, 1967, luku 2; sekä teoksessa Wagner ja Sarx, Lackkunstharze, Carl Hanser Verlag 1971, sivulta 174 alkaen.

Yhdisteinä a2 voidaan käyttää mitä tahansa aineita, kunhan ne sisältävät ainakin yhden, edullisesti kaksi tai kolme, 2-okso-1,3-dioksolaaniryhmää (syklistä karbonaattiryhmää) molekyyliä kohden eivätkä sisällä muita sellaisia funktionaalisia ryhmiä, jotka häiritsevät reaktiota aineosan b kanssa. Niiden moolimassan M_n (lukukeskimääräinen moolimassa, määritettynä geelikromatografian avulla käyttäen standardina polystyreenejä) tulisi yleensä olla alueella 100 - 10 000, edullisesti 150 - 5000, ja 2-okso-1,3-dioksolaaniekvivalenttimassan alueella 100 - 1500. Sykliset karbonaattiryhmät sijaitsevat edullisesti pääteasemissa, mutta aineosana a2 voidaan käyttää yhdisteitä, jotka sisältävät mainittuja ryhmiä tilastollisesti pitkin molekyyliketjua jakautuneina ja joita voidaan valmistaa kopolymeroimalla olefiinityydyttymättömiä yhdisteitä, jotka sisältävät mainittuja syklisiä karbonaattiryhmiä. Yhtä

sellaista valmistusmenetelmää on kuvattu esimerkiksi DE-hakemusjulkaisussa 3 644 373.

Aineosalla a2 on edullisesti yleinen kaava IV,



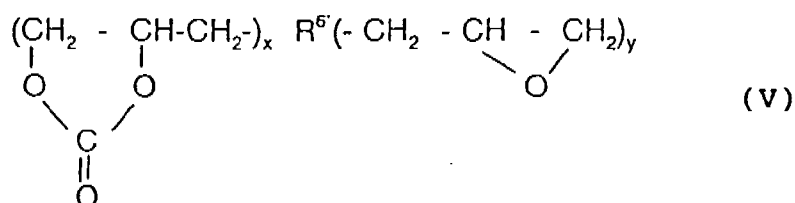
jossa

R⁶ on fenolista, polyeetteristä, polyeetteripolyolista, polyesteristä tai polyesteripolyolista peräisin oleva z-valenttinen ryhmä, joka mahdollisesti sisältää myös amino- tai alkyyliaminoryhmiä; z-valenttinen hiilivetyryhmä, edullisesti 2 - 18 hiiliatomia sisältävä alkyleeniryhmä, joka mahdollisesti sisältää inerttejä ryhmiä; z-valenttinen poly(sek)amiiniryhmä tai z-valenttinen ryhmä, joka on peräisin reaktiotuotteesta, jollaisia epoksidi-karbonaattiyhdisteet muodostavat polyamiinien, polyolien, polykaprolaktonipolyolien, hydroksyyli-ryhmiä sisältävien polyestereiden, polyeettereiden, polyglykolien, funktionaalisia hydroksyyli-, karboksyyli- tai aminoryhmiä sisältävien polymeeriöljyjen, joiden keskimääräinen moolimassa on 800 - 10 000, polykarboksyylihappojen ja funktionaalisia hydroksyyli- tai aminoryhmiä sisältävien polytetrahydrofuraanien kanssa sekä polyamiinien ja α,α-dialkyylialkaanimonokarboksyylihappojen, esimerkiksi versatiinihapon (Shell Chemie, 9 - 12 hiiliatomia sisältävä α-haaroittunut monokarboksyylihapo), glysidyyliestereiden, joiden bruttokaava on C₁₂H₂₂O₃ - C₁₄H₂₆O₃, välisten reaktiotuotteiden kanssa; ja z on 1 - 5, edullisesti 2 tai 3, erityisesti 2.

Sellaisia yhdisteitä ja niiden valmistusta on kuvattu esimerkiksi DE-hakemusjulkaisussa 3 726 497.

Monissa tapauksissa voi olla tarkoituksenmukaista käyttää aineosana a3 lisäksi tai mahdollisesti yksinomaan epoksidi-karbonaattisekayhdisteitä, joilla on yleinen kaava V,

5



10

jossa

R⁶ on fenolista, polyeetteristä, polyeetteripolyolista, polyesteristä tai polyesteripolyolista peräisin oleva
 15 (x+y)-valenttinen ryhmä, joka mahdollisesti sisältää myös amino- tai alkyyliaminoryhmiä; (x+y)-valenttinen hiilive-
 tyryhmä, edullisesti 2 - 18 hiiliatomia sisältävä alkylee-
 niryhmä, joka mahdollisesti sisältää inerttejä ryhmiä;
 20 (x+y)-valenttinen poly(sek)amiiniryhmä tai (x+y)-valentti-
 nen ryhmä, joka on peräisin reaktiotuotteesta, jollaisia epoksidi-karbonaattiyhdisteet muodostavat polyamiinien,
 polyolien, polykaprolaktonipolyolien, hydroksyyli-ryhmiä
 sisältävien polyesterien, polyeetterien, polyglyko-
 lien, funktionaalisia hydroksyyli-, karboksyyli- tai ami-
 25 noryhmiä sisältävien polymeeriöljyjen, joiden keskimääräi-
 nen moolimassa on 800 - 10 000, polykarboksyylihappojen ja
 funktionaalisia hydroksyyli- tai aminoryhmiä sisältävien
 polytetrahydrofuraanien kanssa sekä polyamiinien ja α,α-
 dialkyylialkaanimonokarboksyylihappojen, esimerkiksi ver-
 30 satiinihapon, glysidyyliestereiden, joiden bruttokaava on
 C₁₂H₂₂O₃ - C₁₄H₂₆O₃, välisten reaktiotuotteiden kanssa; ja
 x ja y ovat toisistaan riippumatta 1 - 5, edullisesti 2
 tai 3, erityisesti 1.

Edullisia lähtöaineita syklisten karbonaattien ja
 35 mahdollisesti käytettävien epoksidi-karbonaattisekayhdis-

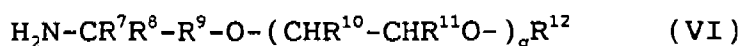
teiden valmistamiseksi ovat moniarvoisten fenolien ja alkoholien, esimerkiksi bisfenoli A:n tai bisfenoli F:n, polyglysidyylieetterit. Glysidyylieettereitä saadaan aikaan esimerkiksi antamalla polyfenolin reagoida epikloori-
 5 hydriinin kanssa. Polyfenoleita ovat esimerkiksi bis(4-hydroksifenyyli)-2,2-propaani, bis(4-hydroksifenyyli)metaani, 4,4'-dihydroksibentsofenoni, bis(4-hydroksifenyyli)eetteri, bis(4-hydroksifenyyli)-1,1-isobutaani, bis(2-hydroksinaftyyli)metaani ja 1,5-dihydroksinaftaleeni.
 10 Epoksiryhmien lisäksi edullisesti polyfenolin polyglysidyylieetteri sisältää vapaita hydroksyyliryhmiä. Myös syklisten ureoiden diglysidyyliadditiotuotteet ovat käyttökelpoisia.

Amiineina ni voidaan käyttää primaarisia monoamiineja, jotka sisältävät edullisesti alkyyli- tai alkanoli-
 15 ryhmiä, esimerkiksi metyyliamiinia, etyyliamiinia, propyyliamiinia, isopropyyliamiinia, butyyliamiinia, isobutyyliminiä, 2-aminobutaania, 4-aminobutan-2-olia, isopentyyliamiinia, pentyyliamiinia, 3-metyyli-
 20 butyyliamiinia, heptyyliamiinia, oktyyliamiinia, 2-etyyliheksyyliamiinia, isononyyliamiinia, isotridekyyliamiinia, 2-aminometyyli-1-propanolia, monoetanoli-
 25 amiinia, neopentanoli-
 30 amiinia, metoksispropyyliamiinia, 2-(2-aminoetoksi)etanolia, kookosrasva-amiinia, oleyyliamiinia, stearyyliamiinia, talirasva-amiinia, dekyyliamiinia, dodekyyliamiinia, tetradekyyliamiinia, heksadekyyliamiinia, oktadekyyliamiinia, syklopentyyliamiinia, sykloheksyyliamiinia, 3-metoksispropyyliamiinia, 3-etoksispropyyliamiinia, 3-butoksispropyyliamiinia, 3-isononyylioksispropyyliamiinia, 3-aminopropyyli-
 35 trimetoksi(etoksitridekyylioksi)silaania ja 2-amino-2-hydroksimetyyli-1,3-propaanidiolia. Voidaan myös käyttää sekundaarisia monoamiineja, edullisesti dialkyyliamiineja, monoalkyylihydroksialkyyliamiineja tai dihydroksialkyyliamiineja. Esimerkkejä sellaisista yhdisteistä ovat dimetyyliamiini, dietyyliamiini,

dipropyyliamiini, di(n- tai iso)propyyliamiini, dibutyylimini, di-isobutyylimini, di-s-butyylimini, N-metyyllibutyylimini, N-metyyliaminoetanoli, dietanoliamiini, dipentyylimini, dioktyylimini, di(2-etyyliheksyyli)-
 5 amiini, di-isononyylimini, N-etyyllibutyylimini, N-etyylisykloheksyyliamiini, disykloheksyyliamiini, distearyylimini, di(kookosalkyyli)amiini, di(talialkyyli)-
 10 amiini sekä myös sykliset amiinit, kuten morfoliini, pyrrolidiini, oksatsolidiini ja aniliini, joka viimeksi mainittu voi olla substituoitu. Sekundaaristen amiinien tilalla voidaan myös käyttää primaaristen amiinien monoepoksidien kanssa muodostamia reaktiotuotteita.

Lisäksi voidaan käyttää primaarisia amiineja, joilla on yleinen kaava VI,

15



jossa

20 R^7 ja R^8 tarkoittavat vetyä, alkyyli- tai hydroksyyli-ryhmää,

R^9 tarkoittaa suoraketjuista tai haaroittunutta alkyyli-ryhmää, erityisesti 1 - 3 hiiliatomia sisältävää alkyyli-ryhmää,

25 R^{10} ja R^{11} tarkoittavat vetyä tai alkyyli-ryhmää, joka sisältää 1 - 4 hiiliatomia,

R^{12} tarkoittaa vetyä tai alkyyli-, sykloalkyyli- tai fenyyli-ryhmää, edullisesti 1 - 6 hiiliatomia sisältävää alkyyli-ryhmää, ja

q on 0 - 5.

30 Esimerkkeinä käyttökelpoisista yhdisteistä, jotka ovat viimeksi mainittua tyyppiä, mainittakoon etanoliamiini, propanoliamiini, butanoliamiini, etyleeniglykoli(2-aminoetyyli)etteri ja dietyleeniglykolimono(3-aminopropyyli)etteri. Primaarisia amiineja käytettäessä amiini
 35 voi reagoida epoksiryhmän kanssa sen mukaan, millaisessa

suhteessa niitä on tarjolla, niin että molekyyli kasvaa. Esimerkkeinä diamiineista mainittakoon Jeffamine^R M -sarja, Jeffamine^R D -sarja ja Jeffamine^R ED -sarja (Texaco). Lisäksi kysymykseen tulevat di- ja triamiinit, jotka sisältävät primaarisia ja/tai sekundaarisia aminoryhmiä, esimerkiksi lauryylipropyleenidiamiini ja (tali)alkyyli)propyleenidiamiini.

Primaariset monoamiinit reagoivat yhdisteiden al kanssa yleensä niin, että ketju pitenee, ja yhdisteiden a2 kanssa niin, että ketju katkeaa, kun taas sekundaariset monoamiinit reagoivat yhdisteiden al kanssa yleensä niin, että ketjun kasvu pysähtyy. Primaaristen amiinien ketjua pidentävän vaikutuksen ohella voidaan kuitenkin käyttää hyväksi myös sekundaaristen aminoryhmien osittaista muodostumista seurauksena niiden reagoinnista yhdisteiden al kanssa, jotta saadaan kohotetuksi amiinilukua. Myös yhdisteet a3 ja/tai polyamiinit b2 reagoivat vastaavalla tavalla.

Polyamiineilla b2 tarkoitetaan yhdisteitä, jotka sisältävät molekyylissään vähintään kaksi aminoryhmää. Yleensä kyseiset yhdisteet sisältävät 2 - 50, edullisesti 2 - 20, hiiliatomia.

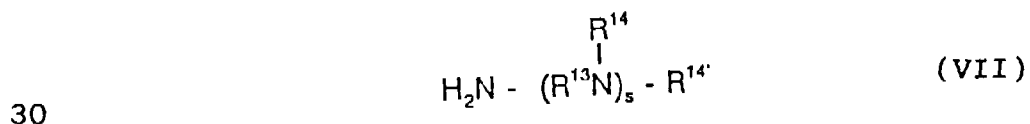
Sopivia polyamiineja b2 ovat esimerkiksi sellaiset, jotka sisältävät ainoastaan primaarisia aminoryhmiä, edullisesti kaksi primaarista aminoryhmää. Sellaiset polyamiinit reagoivat yhdisteiden a2 kanssa niin, että ketju pitenee, ja niitä käytetään edullisesti polyamiinien kanssa, erityisesti primaaristen/tertiäaristen diamiinien kanssa, sekoitettuina. Reaktiossa vähintään difunktionaalisen yhdisteen a2 kanssa viimeksi mainitut toimivat ketjun kasvun pysäyttäjinä.

Sopivia polyamiineja b2 ovat myös esimerkiksi sellaiset, jotka sisältävät ainoastaan sekundaarisia aminoryhmiä, edullisesti kaksi sekundaarista aminoryhmää. Sellaisen polyamiinien reagoidessa yhdisteiden al kanssa

tapahtuu ketjun piteneminen. Edullisia ovat pitkäketjuiset diamiinit, esimerkiksi N,N'-dialkyyldiaminoalkaanit ja reaktiotuotteet, joita monoepoksidit, esimerkiksi tyydyt-
 5 tyneet glysidyylietterit tai -esterit, tai epoksialkaanit muodostavat primaaristen diaminoalkaanien kanssa, esimerkiksi additiotuotteen kanssa, joka saadaan heksaani-1,6-diamiinista ja 2 moolista versatiinihapon glysidyyliesteriä. Monoepoksideina voidaan tällöin käyttää myös tyydyt-
 10 tyneitä tai tyydyttymättömiä glysidyyliettereitä tai α -epoksideja, joiden ketjun pituus vaihtelee, kuten 1,2-epoksidodekaania tai buteenioksidia.

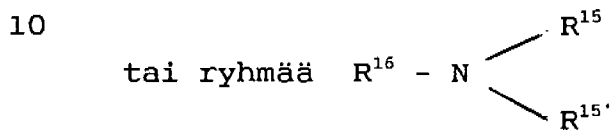
Polyamiineina b2 tulevat kysymykseen myös sellaiset polyamiinit, jotka sisältävät ainakin yhden primaarisen aminoryhmän ja sen lisäksi vielä sekundaarisia ja/tai ter-
 15 tiaarisia aminoryhmiä. Polyamiinit, jotka sisältävät primaaristen aminoryhmien lisäksi vielä sekundaarisia aminoryhmiä, voidaan aineosan a2 kanssa toteutetun reaktion jälkeen muuntaa esimerkiksi yhdisteillä a1 ja/tai mono-
 20 epoksiyhdisteillä, edullisesti eteenioksidilla, propeenioksidilla, 2-etyyliheksaanihapon glysidyyliesterillä tai versatiinihapon glysidyyliesterillä, tertiaarisia ryhmiä sisältäviksi. Vaihtoehtoisesti niiden voidaan myös antaa reagoida isosyanaattien kanssa, jolloin muodostuu urearakenteita.

25 Polyamiineja b2 voidaan kuvata esimerkiksi seuraavalla kaavalla VII:



jossa
 s on nolla tai kokonaisluku 1 - 6, edullisesti 1 - 4,
 R¹³ tarkoittaa divalenttista, edullisesti ei-aromaattista
 35 hiilivetyryhmää, joka sisältää 2 - 18 hiiliatomia, edulli-

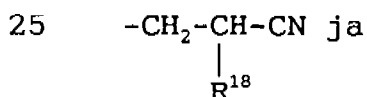
sesti haaroittunutta tai haaroittumatonta alkyleeniryhmää, joka sisältää 2 - 10 hiiliatomia, erityisesti 2 - 6 hiiliatomia, tai sykloalkyleeniryhmää, joka sisältää 5 - 12 hiiliatomia, edullisesti 6 - 10 hiiliatomia, tai aryylialkyleeniryhmää, joka sisältää 7 - 12 hiiliatomia, edullisesti 8 - 10 hiiliatomia, tai polyoksialkyleeniryhmää, joka sisältää 2 - 18 hiiliatomia, R^{14} ja $R^{14'}$ tarkoittavat toisistaan riippumattomasti vetyä



R^{15} ja $R^{15'}$ tarkoittavat toisistaan riippumattomasti vetyä, C_{1-20} -alkyyliiryhmää, edullisesti C_{1-6} -alkyyliiryhmää, tai C_{1-16} -hydroksialkyyliiryhmää, edullisesti ryhmää $-\text{CH}_2-\text{CH}-R^{17}$,
 $\quad\quad\quad |$
 $\quad\quad\quad \text{OH}$

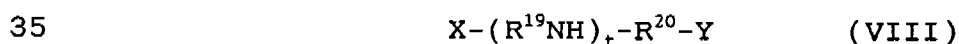
R^{16} :lla on sama merkitys, joka ilmoitettiin R^{13} :lle, sen riippumatta kuitenkin R^{13} :sta,

R^{17} tarkoittaa C_{1-12} -alkyyliiryhmää tai ryhmää $-\text{CH}_2-\text{O}-(C_{1-12}-\text{alkyyli})$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{aryyli}$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(C_{1-12}-\text{alkyyli})$ tai



R^{18} tarkoittaa vetyä tai C_{1-6} -alkyyliiryhmää tai R^{15} ja R^{16} ovat osa 5-, 6- tai 7-jäsenistä alifaattista rengasta sillä edellytyksellä, että kun s on nolla, $R^{14'}$ ei ole vety.

Tässä yhteydessä sopivia polyamiineja ovat lisäksi myös sellaiset, joilla on kaava VIII,



jossa X ja Y tarkoittavat ryhmää NH_2 tai OH olematta kuitenkaan samoja, R^{19} :llä ja R^{20} :llä on toisistaan riippumatta sama merkitys kuin R^{13} :lla edellä esitetyssä kaavassa VII ja t:llä on sama merkitys kuin s:llä edellä esitetyssä kaavassa VII.

Lisäksi sopivia ovat myös esimerkiksi polyamiinit ja polyaminopolyolit, joita on kuvattu DE-hakemusjulkaisuissa 3 644 371, 3 726 497 ja 3 809 695. Nämä kirjallisuuslähteet, mukaan luettuina niissä kuvatut edulliset suoritusmuodot, otetaan tässä huomioon. Lisäksi kysymyseen tulevat myös polyaminoamidit tai kaksi primaarista aminoryhmää sisältävien amiinien ja dikarboksyylihappojen, esimerkiksi adipiinihapon tai dimeeristen rasvahappojen, väliset kondensaatiotuotteet sekä polyglykoliamiinit tai amiiniadditiotuotteet, esimerkiksi amiini-epoksihartsiadditiotuotteet.

Esimerkkejä sopivista polyamiineista b2 ovat etyleenidiamiini, propyleenidiamiini, 2-metyylipentametyleenidiamiini, pentametyleenidiamiini, heksametyleenidiamiini, trimetyyliheksametyleenidiamiini, neopentyylidiamiini, oktametyleenidiamiini, triasetonidiamiini, dioksidekaanidiamiini, dioksidodekaanidiamiini ja niiden korkeammat homologit, sykloalifaattiset diamiinit, kuten 1,2-, 1,3- ja 1,4-sykloheksaanidiamiini, lauryylipropyleenidiamiini ja talialkyylipropyleenidiamiini, 4,4'-metyleenibissykloheksyyliamiini, 4,4'-isopropyleenibissykloheksyyliamiini, isoforonidiamiini, trisyklododekenyylidiamiini, mentaanidiamiini, 4,4'-diamino-3,3'-dimetyylidisykloheksyyliimetaani, 3-aminometyyli-1-(3-aminopropyyli-1-metyyli)-4-metyyllisykloheksaani, N-metyylietyleenidiamiini, N-aminoetyylipiperatsiini, 2-aminoetyylipiperatsiini, N,N-dimetyylietyleenidiamiini, N,N-dimetyylipropyleenidiamiini, N,N-dimetyyliaminopropyyliamiini, N,N-bisaminopropyyli-N,N'-dimetyyliaminopropyyliamiini ja N,N-dihydroksietyleenidiamiini, aromaattiset amiinit, kuten m-ksylyleenidiamiini, ali-

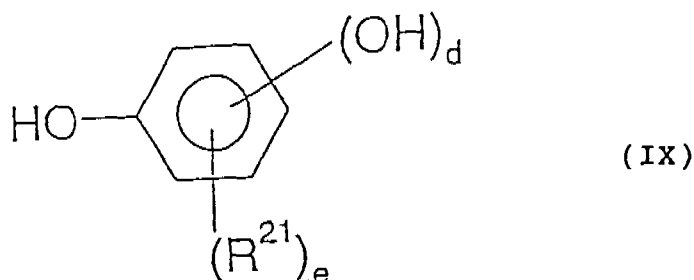
faattiset poly(tri-, tetra-)amiinit, kuten dietyleenitriamiini, dipropyleenitriamiini, bisheksametyleenitriamiini, trietyleenitetra-amiini, tetraetyleenipenta-amiini, pentaetyleeniheksa-amiini, metyyli-iminobispropyyliamiini, N-alkyyliaminodipropyleenitriamiinit [alkyyli = CH_3 -, C_4H_9 -, $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3$ -] ja tetrapropyleenipenta-amiini, sekä lisäksi alkanoliamiinit, kuten aminoetyylietanoliamiini, N-(2-hydroksipropyyli)etyleenidiamiini, etyleeniglykolibispropyyliamiini, hydroksietyyliaminoetyyliamiini, hydroksietyylidietyleenitriamiini ja polyoksipropyleenidiamiini, jonka keskimääräinen moolimassa on edullisesti noin 200 - 400. Edullisia polyamiineja ovat N,N-bisaminopropyyli-N-metyyliamiini, M-aminopropyylimetyyliamiini, N-aminopropyylipropyyliamiini, talialkyylipropyleenidiamiini ja erityisesti dimetyyliaminopropyyliamiini ja dietyyliaminopropyyliamiini, N-sykloheksyyli-1,3-propyleenidiamiini, 3-dimetyyliaminopropyyliamiini, 2-etyyliaminoetyyliamiini ja dimetyyliaminoneopentyyliamiini.

Fenoleina c, joita voidaan käyttää yksittäin tai seoksina, mainittakoon fenoli, m-kresoli, 3,5-dimetyylifenoli, m-etoksifenoli, p-oksibentsyyllifenoli ja o-oksibentsyyllifenoli. Edullisesti käytetään sellaisia fenoleja c, jotka sisältävät vähintään kaksi fenolihydroksyyli ryhmää, esimerkiksi resorsinolia, hydrokinonia, 4,4'-dihydroksidifenyyylimetaania, isomeeristen dihydroksidifenyyylimetaanien seoksia (bisfenoli F:ää), 4,4'-dihydroksi-3,3'-dimetyylidifenyyylimetaania, 4,4'-dihydroksidifenyylidimetyylimetaania (bisfenoli A:ta), 4,4'-dihydroksidifenyyylimetaania, 4,4'-dihydroksidifenyylisykloheksaania, 4,4'-dihydroksi-3,3'-dimetyylidifenyylipropania, 1,2-, 1,3-, 1,5-, 1,6-, 2,2'- ja 4,4'-dihydroksidifenyyliä, 4,4'-, 2,5'- ja 3,3'-dihydroksi-2,2'-bipyridyyliä, 4,4'-dihydroksidifenyylisulfonia, 4,4'-bis(4-hydroksifenyyli)valeriaanahappoa ja sen amidia, bis(4-hydroksifenyyli)sulfidia, 2,2-bis(4-hydroksifenyyli)etikkahappoa ja sen amidia, tris(4-hydroksife-

nyyli)metaania, 4,4'-dihydroksibentsofenonia, bis(4-hydroksifenyyli)-1,1-isobutaania, bis(4-hydroksi-t-butyylifenyyli)-2,2-propaania, bis(2-hydroksinaftyyli)metaania, 1,5-dihydroksinaftaleenia, bis(4-hydroksifenyyli)eetteriä
 5 tai edellä mainittujen yhdisteiden hydraus-, klooraus- ja bromaustuotteita sekä novolakkoja. Erityisen edullisia ovat resorsinoli, bisfenoli A ja bisfenoli F.

Fenoleina c voidaan käyttää erityisesti alkyloituja, aryloituja tai alkyyliryloituja, yksi- ja/tai moniarvoisia fenoleja, jotka mahdollisesti ovat isomeroituja. Alkyloinnilla, aryloinnilla ja aryylialkyloinnilla tarkoitetaan tässä yhteydessä fenolirungon aromaattisten ytimien elektrofiilista substituointia tyydyttymättömillä yhdisteillä. Fenoleja c voidaan kuvata erityisesti kaavalla IX,

15



20

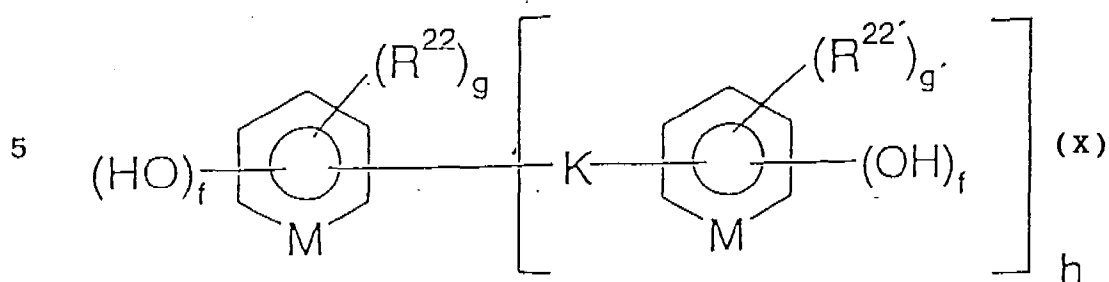
jossa

R^{21} tarkoittaa C_{2-18} -alkyyli ryhmää, edullisesti C_{2-4} -alkyyli-ryhmää, C_{5-6} -sykloalkyyli ryhmää, fenyyli ryhmää, ainakin yhdellä C_{1-18} -alkyyli ryhmällä substituoitua fenyyli ryhmää tai ainakin yhdellä fenyyli ryhmällä substituoitua C_{2-18} -alkyyli-ryhmää,

d on luku 0 - 4, edullisesti 1 tai 2, ja

30 e on luku 1 - 5, jolloin e:n arvo on pienempi tai yhtä suuri kuin erotus 5 - d;

tai kaavalla X,



jossa

10 f on 1 tai 2,

g on 1 - 4,

g' on 0 - 4,

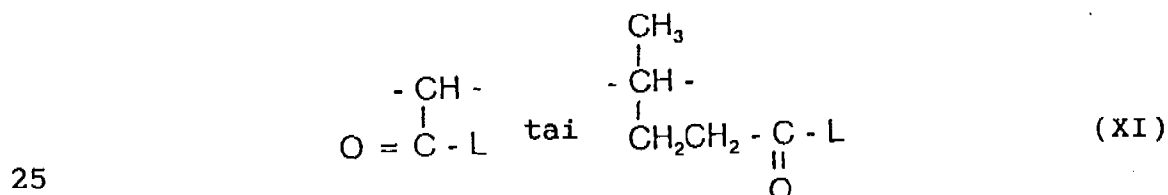
h on 1 tai 2,

15 M tarkoittaa ryhmää =CH- tai heteroatomia, edullisesti
typpiä, atomia,

R²²:lla on sama merkitys kuin R²¹:llä,

R^{22'} tarkoittaa vetyä tai sillä on sama merkitys kuin
R²¹:llä,

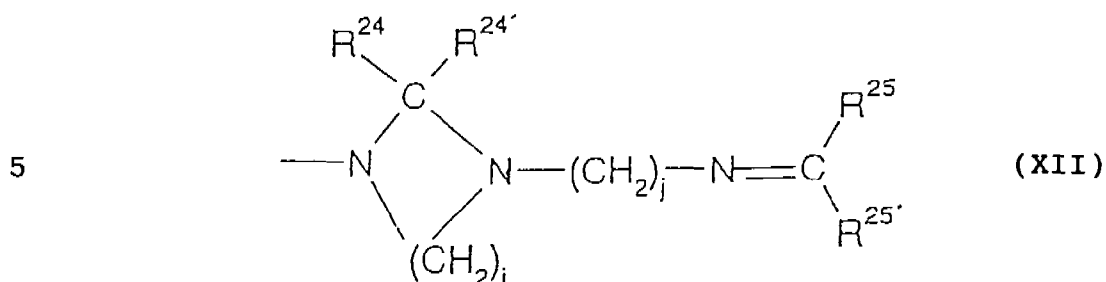
20 K tarkoittaa yksinkertaista sidosta, ryhmää CH₂, C(CH₃)₂,
S(O), S, S-S tai C(O) tai ryhmää, jolla on kaava XI,



L tarkoittaa hydroksyyli-ryhmää, ryhmää



tai ryhmää, jolla on kaava XII,



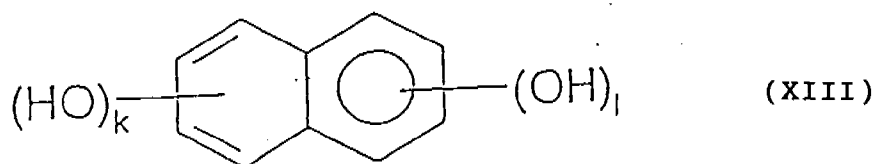
jossa

10 R^{23} , R^{24} , R^{25} , $R^{23'}$, $R^{24'}$ ja $R^{25'}$ tarkoittavat toisistaan riippumattomasti vetyä tai C_{1-4} -alkyyliiryhmää ja i ja j ovat toisistaan riippumattomasti 1 - 4, edullisesti 2 tai 3.

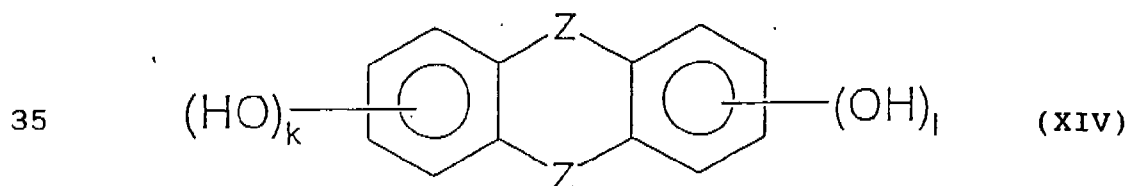
15 Keksinnön mukaan edullisesti käytettävien alkyloitujen, aryloitujen ja alkyyliaryloitujen fenolien c valmistuksessa voidaan fenolirunkoina käyttää yksi- tai moniytimisiä fenoleja, esimerkiksi fenolia, edullisesti sellaisia, jotka sisältävät useampia hydroksyyliiryhmiä liittyneinä samaan aromaattiseen renkaaseen, esimerkiksi flo-
20 roglusinolia, pyrogallolia, hydrokinonia, pyrokatekolia ja erityisesti resorsinolia.

Fenolirungoiksi soveltuvat myös fenolit, jotka pohjautuvat fuusioituneisiin aromaattisiin rengasrakenteisiin. Viimeksi mainittuja voidaan kuvata esimerkiksi kaavalla XIII

25



tai kaavalla XIV,



joissa

k on 0 - 2 ja

l on 1 - 3, edullisesti 1 tai 2,

jolloin lukujen k ja l summa on vähintään 2, ja

5 Z tarkoittaa ryhmää $=CH-$ tai $>C=O$, happiatomia tai typpi-atomia.

Esimerkkeinä mainittakoon 1,4-dihydroksinaftaleeni ja sen paikkaisomeerit, kinitsariini ja antraflaviinihap-
po.

10 Fenolit c voivat puolestaan toimia myös fenolirun-
koina muiden yhdisteiden c valmistuksessa.

Fenoleina c edullisesti käytettävät mono(alkyyli-
aryyli)fenolit ovat sinänsä tunnettuja yhdisteitä, joita
kutsutaan kirjallisuudessa usein myös styryloiduiksi feno-
15 leiksi. AT-patenttijulkaisussa 284 444 esitettyjen suori-
tusmuotojen mukaan styreenien reaktiot fenolien kanssa
ovat tunnettuja ja ovat pohjimmiltaan alkylointireaktioi-
ta, joissa styreenien vinyyliryhmä liittyy orto- tai para-
asemaan fenolin hydroksyyliin n. n. nähden. Kyseisissä
20 reaktioissa käytetään yleensä Friedelin-Craftsin katalyyt-
tejä, esimerkiksi happoja ja Lewisin happoja. Reaktio-olo-
suhteista, katalyyteistä ja reaktioon osallistuvien ainei-
den määrällisistä suhteista riippuen saadaan tällöin ai-
kaan mono-, di- tai tristyryloituja fenoleja. Myös DE-
25 hakemusjulkaisun 1 940 220 perusteella tunnetaan aryyli-
alkyylifenolituotteita ja menetelmiä niiden valmistamiseksi.

Edullisia aryylialkyylifenoleja c voidaan valmistaa
tunnetulla tavalla liittämällä vinyyliyhdiste fenoliin
niin, että fenolissa esiintyvien fenolihydroksyyliin
30 ja aromaattisen vinyyliyhdisteen moolisuhde on 1:1 - 1:2,
mineraalihapon tai Friedelin-Craftsin katalyyttien ollessa
läsnä.

Vinyyliyhdisteinä voidaan käyttää sellaisia luon-
nollisia tai synteettisiä yhdisteitä, jotka sisältävät
35 yhden tai useamman hiili-hiilikaksoissidoksen, jälkimmäi-

sessä tapauksessa myös konjugoituja kaksoissidoksia. Luonnollisina tyydyttymättöminä yhdisteinä voidaan käyttää tyydyttymättömiä rasvahappoja, niistä saatuja öljyjä, rasvahappoamideja tai rasva-alkoholeja. Sopivia lähtöyhdisteitä ovat lisäksi tyydyttymättömät terpeenipohjaiset luonnonaineet, esimerkiksi tärpättiöljy ja kolofoni. Syn-

5 teettisinä tyydyttymättöminä hiilivety-yhdisteinä voidaan käyttää alkeeneja, dieenejä tai vielä korkeampia tyydyttymättömiä hiilivetyjä, esimerkiksi buteenia, isobuteenia, iso-okteenia, isononeenia, isododekeeniä tai dityydyttymättömiä yhdisteitä, esimerkiksi butadieeniä, isopreeniä, kloropreeniä, diklooributadieeniä tai disyklopentadieeniä. Voidaan myös käyttää alkeenien seoksia ja mahdollisesti alkeenien ja alkaanien seoksia, jollaisia syntyy esimerkiksi hiilivetyjen, esimerkiksi maaöljyn, krakkauksessa

10 tai dehydrauksessa, olefiinien, erityisesti isobuteenin, propeenin tai n-buteenin, oligomeroinnissa tai hiilidioksidikäsittelyssä. Sopivia ovat myös asetyleenityydyttymättömät yhdisteet, esimerkiksi asetyleeni sekä C_{1-10} -alkyyli- ja di- C_{1-10} -alkyyliasetyleenit.

15

20

Lähtöaineina yhdisteiden c valmistuksessa voidaan käyttää esimerkiksi seuraavia tyydyttymättömiä yhdisteitä: n-pent-1-eeni, n-heks-1-eeni, n-okt-1-eeni, n-non-1-eeni, n-dek-1-eeni, n-undek-1-eeni, n-dodek-1-eeni, prop-1-eeni ja n-but-1-eeni; edellä mainitut alkeenit, jotka on substituoitu 2- tai 3-asemaan tai mahdollisesti 4-asemaan liitettyllä metyyli-, etyyli-, n-propyyli-, isopropyyli-, n-butyyli-, isobutyyli-, s-butyyli- tai t-butyyli-ryhmällä; 2,3-dimetyyli-n-buteeni, 3,3-dimetyyli-n-buteeni, 2,5-dimetyylihepteeni, 3,3-dimetyylihepteeni, 2,3,4-trimetyylihepteeni, 2,4-dimetyylihepteeni, 2,3-dimetyylihepteeni, 4,4-dimetyylihepteeni, 2,3-dimetyylihepteeni, 2,3-dimetyylihepteeni, 2,4-dimetyylihepteeni, 2,5-dimetyylihepteeni, 3,3-dimetyylihepteeni, 3,4-dimetyylihepteeni, 2-metyyli-3-etyylipenteeni, 3-metyyli-3-etyy-

25

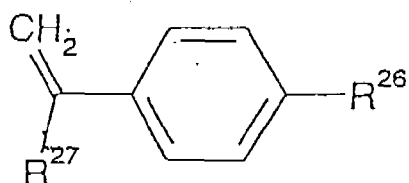
30

35

lipenteeni, 2,3,3-trimetyylihepteeni, 2,4,4-trimetyylihepteeni, 2,3,3-trimetyyllipenteeni, 2,3,4-trimetyyllipenteeni ja 2,3,3,4-tetrametyyllipenteeni; vastaavat alkeenit, joissa kaksoissidos sijaitsee molekyylissä 2-asemassa tai 3-asemassa; haaroittuneet alkeenit, jollaisia syntyy seosten muodossa dimeroitaessa isobuteenia tai n-buteenia (okteenit), trimeroitessa isobuteenia tai n-buteenia (dodekeenit) tai propeenaa (noneenit) tai tetrameroitaessa propeenaa (dodekeenit).

Aromaattisina vinyyliyhdisteinä käytetään erityisesti styreenin johdoksia. Styreenijohdoksina mainittakoon esimerkiksi α -metyyllistyreeni, styreeni, o-metyyllistyreeni, m-metyyllistyreeni, p-metyyllistyreeni, tavanomainen kaupallinen vinyylitolueeni (isomeerien seos), 3,4-dimetyyllistyreeni, 2,4-dimetyyllistyreeni, 2,5-dimetyyllistyreeni, 2,6-dimetyyllistyreeni, o-etyyllistyreeni, m-etyyllistyreeni, p-etyyllistyreeni, 3,4-dietyyllistyreeni, 2,4-dietyyllistyreeni, 2,5-dietyyllistyreeni, 2,6-dietyyllistyreeni, o-propyyllistyreeni, m-propyyllistyreeni, p-propyyllistyreeni, o-isopropyyllistyreeni, m-isopropyyllistyreeni, p-isopropyyllistyreeni, o-butyyllistyreeni, m-butyyllistyreeni, p-butyyllistyreeni, o-isobutyyllistyreeni, m-isobutyyllistyreeni, p-isobutyyllistyreeni, o-(s-butyyl)istyreeni, m-(s-butyyl)istyreeni, p-(s-butyyl)istyreeni, o-(t-butyyl)istyreeni, m-(t-butyyl)istyreeni, p-(t-butyyl)istyreeni, p-bromistyreeni, p-klooristyreeni, 2,4-dibromistyreeni, 2,4-diklooristyreeni ja 2,4,6-triklooristyreeni.

Erityisen edullisia vinyyliyhdisteinä ovat aromaattiset vinyyliyhdisteet, joilla on kaava XV,



(XV)

jossa

R^{26} tarkoittaa vetyatomia tai metyyliiryhmää ja R^{27} tarkoittaa vetyatomia, 1 - 3 hiiliatomia sisältävää alkyyliryhmää tai ryhmää $-C=CH_2$,

5



jossa R^{28} :lla voi olla sama merkitys kuin R^{26} :lla sen riippumatta kuitenkaan R^{26} :sta;

esimerkiksi styreeni ja α -metyylistyreeni.

10

Aineosista a, b ja c tapahtuvaa polymeerien tai polymeeriseosten A valmistusta varten on moolisuhteet epoksi-, syklisiä karbonaatti-, amino- ja fenoliryhmiä sisältävien yhdisteiden välillä valittava sellaisiksi,

15

että varmistetaan fenoli-, karbonaatti- ja epoksiryhmien täydellinen reagointi. Reaktioaika on yleensä sellainen, että saavutetaan muuttumaton tai tavoiteltu teoreettinen amiiniluku. Yhdisteiden a, b ja c reaktiot toteutetaan tällöin tarvittavissa stökiometrisissä suhteissa korotetuissa lämpötiloissa, esimerkiksi alueella 40 - 300 °C,

20

edullisesti alueella 50 - 250 °C ja erityisen edullisesti lämpötilojen 80 °C ja 200 °C välillä, jolloin voidaan haluttaessa käyttää apuna liuotteita ja/tai katalyyttejä. On kiinnitettävä huomiota siihen, että geeliytymistä ei tapahdu. Kaikkien amiinien voidaan antaa reagoida samanai-

25

kaisesti epoksiryhmien ja/tai karbonaattiryhmien kanssa tai voidaan toimia vaihteittain. Siten voidaan saada aikaan myös erilaisten epoksidi-amiiniadditiotuotteiden ja/tai karbonaatti-amiiniadditiotuotteiden seoksia. Reaktio amiinien kanssa alkaa jo huoneenlämpötilassa ja on yleensä

30

eksoterminen. Täydellisen konversion saavuttamiseksi on yleensä välttämätöntä nostaa lämpötila aika ajoin arvojen 40 °C ja 250 °C välille. Primaaristen aminoryhmien reaktio 2-okso-1,3-dioksolaaniryhmien kanssa ei yleensä vaadi katalyyttiä, kun taas hitaammin reagoivien sekundaaristen

35

aminoryhmien reaktion katalysointi on tarkoituksenmukaista. Sopivia katalyyttejä tähän tarkoitukseen ovat voimak-

kaasti emäksiset yhdisteet, kuten kvaternaariset ammonium-yhdisteet, esimerkiksi alkyyli-, aryyli- ja/tai bentsyyli-ammoniumhydroksidit ja -karbonaatit. Erikoisesimerkkejä kvaternaarisista ammoniumyhdisteistä ovat (C₁₆₋₂₂-alkyyli)-
 5 bentsyylidimetyyliammoniumhydroksidi, bentsyyli-trimetyyli-ammoniumhydroksidi ja tetrabutyyliammoniumhydroksidi. Edullisia katalyyttejä ovat voimakkaasti emäksiset amiini-
 nit, esimerkiksi diatsabisyklo-oktaani (DABCO) ja guaniidiini. Lisäksi tähän tarkoitukseen soveltuvat myös ns.
 10 supernukleofiiliset katalyytit, esimerkiksi 4-pyrrolidinyylipyridiini ja poly(N,N-dialkyyliaaminopyridiini) [tutustukaa tässä suhteessa R. A. Vaidyan et al. artikkeliin julkaisussa Polymer Preprints 2 (1986) 101 - 102].

Haluttaessa voidaan keksinnön mukaisten hartsisysteemien valmistuksessa käyttää liuotteita, jotka voidaan hartsin valmistuksen päätyttyä poistaa alipaineessa, esimerkiksi glykolieettereitä, kuten etyleeniglykoleja, propyleeniglykoleja ja butyleeniglykoleja, esimerkiksi metyyli-
 15 glykolia, etyyli-
 glykolia, butyyli-
 glykolia, metyyli-
 20 diglykolia, etyyli-
 diglykolia, butyyli-
 diglykolia, metyyli-
 litriglykolia, etyyli-
 litriglykolia, butyyli-
 litriglykolia, metyyli-
 25 tetraglykolia, etyyli-
 tetraglykolia, butyyli-
 tetraglykolia, Polyglykol^R M-250:tä (M = 260 - 275, OH-luku 204 - 215), Polyglykol^R M-350:tä (M = 335 - 365, OH-luku 154 - 167),
 2-n-propoksietanolia, 2-(1-metyylietoksi)etanolia, 2-n-butoksietanolia, 2-(2-metoksietoksi)etanolia, 2-(2-etoksi-
 etoksi)etanolia, 2-(2-butoksietoksi)etanolia, trietyleeni-
 glykolimonometyylieetteriä, tetraetyleeniglykolimonometyy-
 30 lieetteriä, 2,5,8,11-tetraoksa-dodekaania, 1-metoksi-2-propanolia, 1-etoksi-2-propanolia, tripropyleeniglykolimonometyy-
 lieetteriä, propyleeniglykolimetyylieetteriä, dipropyleeniglykolimetyylieetteriä, tripropyleeniglykolimetyy-
 lieetteriä, propyleeniglykoli-n-butyylieetteriä, dipropyleeniglykoli-n-butyylieetteriä, tripropyleeniglykoli-n-

butyyliieetteriä, PHB^R:tä ($M > 250$, $k_p > 274$ °C) ja propyleeniglykolifenyyliieetteriä.

Neutralointiaineina tulevat kysymykseen sekä orgaaniset hapot, esimerkiksi muurahaishappo, dimetylolipropionihappo, etikkahappo, glykolihappo, glukonihappo, hydroksietikkahappo, propionihappo, voihappo, maitohappo, valerianahappo, kapronihappo, enantyylihappo, kapryylihappo, pelargonihappo, kapriinihappo, lauriinihappo, myristiinihappo, palmitiinihappo ja steariinihappo, edullisesti muurahaishappo, etikkahappo ja maitohappo, että epäorgaaniset hapot, esimerkiksi fosforihappo, rikkihappo, boorihappo ja suolahappo.

Keksinnön mukaan synteettisten hartsien seokset sisältävät polymeerien tai polymeeriseosten A ohella mahdollisesti myös polymeereja B. Polymeerihartsit B valmistetaan polymeerien tai polymeeriseosten A läsnä ollessa toteutettavalla polymeroinnilla, jolloin A voi olla ainakin osaksi neutraloitu ja mahdollisesti olla vedessä. Emulsiopolymerointiolosuhteissa polymeerien tai polymeeriseosten A määrän ja neutralointiasteen tulee olla riittäviä haluttujen emulgointivaikutusten aikaansaamiseksi. Sekä taloudellisuussyistä että valmistettavien emulsiopolymeraattien käyttötekniisiin ominaisuuksiin vaikuttamisen kannalta hartsien A osuus ja neutralointiaste eivät toisaalta saisi olla liian korkeita. Siksi polymeerien tai polymeeriseosten A pitoisuus on edullisesti 4 - 56 paino-%, erityisesti 10 - 50 paino-%, erityisen edullisesti 12 - 42 paino-%, polymeerien A ja B kokonaismäärästä laskettuna.

Menetelmät emulsiopolymeroinnin toteuttamiseksi ovat ammattimiehelle tuttuja. Niille on tavallisesti tunnusomaista, että vesifaasissa ja radikaali-initiaattoreiden ja emulgointiaineiden, suojakolloidien tai muiden stabilisaattoreiden ollessa läsnä toteutetaan eteenityydyttymättömien monomeerien radikaalipolymerointi. Mainitut ai-

neosat voidaan toimittaa polymerointiemulsioon eri tavoin. Käytettäessä emulsiopolymeroinneissa stabilaattoreina keksinnön mukaisia polymeerihartseja A voidaan kyseisten polymeerien hyvän emulgointikyvyn johdosta luopua siitä, että läsnä olisi pienimolekyyllisiä tensidejä ja suojakolloideja. Tavanomaisesti vesifaasi laitetaan suurimmaksi osaksi valmiiksi reaktoriin, jolloin on mahdollista lisätä osa vedestä reaktion kuluessa radikaali-initiaattoriliuoksen tai monomeeriesiemulsion muodossa. Stabilaattorit voidaan lisätä kokonaan tai osaksi etukäteen, ja loppuosa annostellaan polymeroinnin aikana. Monomeerit voidaan lisätä kokonaan etukäteen tai annostella puhtaassa muodossa tai veteen esiemulgoituina. Radikaali-initiaattori lisätään useimmiten osaksi etukäteen ja annostellaan osaksi vesiliuoksena. Etukäteisseoksella tarkoitetaan seosta, joka muodostetaan reaktoriin ennen reaktiolämpötilan säätämistä, joka on tavanomaisesti 20 - 99 °C. Polymeraatio käynnistetään useimmiten hajottamalla radikaali-initiaattori lämmön tai redoksijärjestelmien avulla ja sen voidaan katsoa päättyneen, kun suurin osa radikaaliketjureaktiolla muunnettavissa olevista monomeereista on reagoinut. Tätä menetelmää käytettäessä jäljelle jäävien monomeerien määrä on tavanomaisesti 0,001 - 0,1 paino-%. Muussa tapauksessa voidaan jäljelle jäävän monomeeripitoisuuden ollessa suurempi tehdä jälkikäsitteily tavanomaisilla lämmön tai redoksijärjestelmien avulla hajotettavissa olevilla radikaalinmuodostajilla. Kyseisiä menetelmiä tai menettelyvaihtoehtoja on kuvattu yksityiskohtaisesti esimerkiksi teoksissa Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. painos, osa 19, Verlag Chemie, Weinheim 1980, sivulta 132 alkaen, ja Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, osa 6, Wiley & Sons, New York 1986, s. 1 - 51.

Veteen liukenematon polymeeri B valmistetaan käyttämällä monomeereja, jotka ainakin huomattavaksi osaksi ovat vaikeasti liukenevia ja jotka pH-arvon muuttuessaakin

säilyvät vaikealiukoisina. Vaikealiukoisuudella tarkoitetaan liukoisuutta, joka pienempi kuin 10 paino-%, erityisesti pienempi kuin 5 paino-%, lämpötilassa 25 °C. Vaikealiukoisten monomeerien osuuden täytyy olla vähintään niin suuri, että syntyvä emulsiopolymeeri on polymerointiolosuhteissa veteen liukenematon ja on dispergoituneiden hiukkasten muodossa. Keksinnön mukaisesti käytetään edullisesti sellaisia seoksia, joista vähintään 70 paino-% ja erityisesti vähintään 90 paino-% on vaikealiukoisia monomeereja.

Sopivat monomeerit sisältävät ainakin yhden eteenityydyttymättömän ryhmän. Ilmaisuja eteenityydyttymätön, vinyylityydyttymätön ja tyydyttymätön käytetään samaa merkittävästi. Ammattimies tietää, että sellaiset monomeerit kykenevät sitoutumaan vesiväliaineessa toteutettavan suspensio- tai emulsiopolymeroinnin olosuhteissa polymeereiksi. Niihin kuuluvat esimerkiksi vinyyliyhdisteet, styreenit ja akrylaatit sekä niiden johdokset. Sopiviin vinyyliyhdisteisiin kuuluvat esimerkiksi vinyylidikloridi ja vinyyliesterit, kuten vinyliasetatti, vinyylipropionaatti, versatiinihapon vinyliesteri sekä myös rasvahappojen vinyliesterit, kuten vinyylilauraatti. Sopivia styreeniyhdisteitä ovat styreeni, vinyylitolueeni, α -metyylistyreeni, etyylistyreeni, isopropylistyreeni, t-butylistyreeni, 2,4-dimetyylistyreeni, dietylistyreeni, p-metyyli-isopropyylstyreeni, halogeenistyreenit, kuten klooristyreeni, fluoristyreeni ja jodistyreeni, 2,4-syaanistyreeni, hydroksistyreeni, nitrostyreeni, aminostyreeni ja/tai fenyylistyreeni. Edullisia ovat varsinkin styreeni, vinyylitolueeni ja α -metyylistyreeni. Sopivina akrylaatteina mainittakoon esimerkiksi akryylihapo-, metakryylihapo- ja krotonihappoesterit, myös esimerkiksi esterit, jotka sisältävät funktionaalisia hydroksyyli-ryhmiä, kuten hydroksietyyliakrylaatti ja hydroksietyylimetakrylaatti. Emulsiopolymeroinnissa voidaan luonnollisesti polymeroida myös

kuvatun kaltaisten eteenityydyttymättömien monomeerien seoksia, kunhan ne ovat kopolymeroitaviksi soveltuvia. Sellaisten dispersioiden aikaansaamiseksi, joiden lasittumislämpötila on yli 75 °C, on edullista käyttää lähtömonomeereina styreeniä tai styreenijohdoksia ja/tai metakrylaatteja.

Sopivia initiaattoreita ovat tavanomaisesti vesiliukoiset, radikaaleja muodostavat yhdisteet, esimerkiksi vetyperoksidi, peretikkahappo, perbentsoehappo ja perdisulfaatti, esimerkiksi kalium- ja ammoniumperoksodisulfaatti, persulfaatit, peroksikarbonaati mutta myös hydroperoksidit, kuten t-butyylhydroperoksidi. Sopivia redoksikatalyyttijärjestelmiä ovat esimerkiksi natriumpersulfaatti/natriumformaldehydisulfoksyalaatti, kumeenihydroperoksidi/natriummetabisulfiitti, vetyperoksidi/askorbiinihappo ja rikkidioksidi/ammoniumpersulfaatti. Myös atsoyhdisteet, kuten 4,4-atsobis(syaanipentaanihappo) ja 2,2'-atsobis(2-metyylibutyronitriili), ovat sopivia. Katalyyttejä käytetään tavanomaisina katalyyttisesti vaikuttavina pitoisuuksina. Ne ovat yleensä alueella 0,01 - 4,0 paino-%, dispersiosta laskettuna. Lisäksi voidaan käyttää valinnaisia säätelyaineita, kuten esimerkiksi rikkiyhdisteitä, polymeerin B moolimassan säätelämiseksi.

Määrätyissä suoritustavoissa voidaan käyttää muita emulsiopolymeroinnissa tavanomaisia aineosia. Niitä ovat esimerkiksi kiihdytteet, puskurit ja mitkä tahansa muut aineosat, joita emulsiopolymerointireaktioseoksessa voidaan keksinnön mukaisten stabilaattoreiden ohella käyttää ja jotka ovat tekniikan tasoa edustavista emulsiopolymerointimenetelmistä tuttuja. Niitä ovat esimerkiksi Fe^{2+} -suolat, jotka esimerkiksi natriumformaldehydisulfoksyalaattien kanssa yhdistettyinä kiihdyttävät radikaali-initiaattoreiden radikaalinmuodostusta, ja puskureina toimivat suolat, esimerkiksi fosfaatit, karbonaatit ja sitraatit, joita voidaan käyttää pH-arvon vakauttamiseen. Dispersioon

voidaan sisällyttää korkeintaan 3 paino-% sellaisia lisäaineita.

Tämä keksintö koskee myös polymeerisysteemien käyttöä painoväreissä.

5 Keksinnön mukaisia polymeerisysteemejä muodostamalla kyetään saamaan aikaan erityisesti polymeeriseoksia, joilla on painoalalla käyttämisen edellyttämä korkea la-
sittumislämpötila ja hyvä pigmenttienkostutuskyky.

10 Keksintö koskee myös keksinnön mukaisten polymeeriseosten käyttöä hiertohartseina ja hiertodispersioina pigmenttitahnojen valmistamiseksi sekä hartsien ja dispersioiden muodossa pääsideaineina vesipohjaisissa painolakoissa ja painoväreissä.

15 Käytettäessä keksinnön mukaisia polymeeriseoksia hartsien muodossa vesipohjaisissa lakoissa polymeeriseokset toimivat vettä sisältävien lakkasysteemien hienosäätökomponentteina, esimerkiksi sellaisiin päällepainantalak-
koihin tarkoitetuissa kiiltohartseissa, joita käytetään paperin, pahvin, kartonkituotteiden ja vastaavien painami-
20 seen esimerkiksi käyttämällä arkki- tai rullaoffsetkoneen värilaitetta, kostutuslaitteista ja arkki- tai rullaoffsetpainokoneiden, arkkilakkauskoneiden, syvä- ja flekso-
painokoneiden erillisistä lakkausyksiköistä käsin. Käytet-
25 tässä keksinnön mukaisia hartsiliuoksia ja dispersioita painolakkojen ja painovärien sideainekantajina niiden kiintoainepitoisuus on yleensä 5 - 85 paino-%. Kyseiset
lakat ja värit sisältävät 1 - 70 paino-% keksinnön mukai-
sia dispersioita ja/tai 1 - 40 paino-% keksinnön mukaisia
30 kiinteitä hartseja sekä 0 - 60 paino-% glykoleja tai glykolieettereitä, 0 - 30 paino-% kostututteita, 0 - 35 paino-%
neutralointiaineita (happoja), 0 - 30 paino-% luonnon
ja/tai synteettisiä vahoja, 0 - 2,5 paino-% vaahdonestoai-
neita, 0 - 80 paino-% vettä ja 0 - 60 paino-% pigmenttejä.
Pigmentin ja sideaineen suhde on hiertoprosesseissa 5:95 -
35 95:5, edullisesti 30:70 - 70:30. Myös pigmentinhiertokom-

ponentteina käytettäessä kiintoainepitoisuuden on tarkoituksenmukaista on suurempi kuin 30 paino-%. Kyseisten perusvärien, hiertotahnojen ja painovärien muodostamiseen on myös tarkoituksenmukaista käyttää erityyppisten dispersioiden tai hartsiliuosten seoksia. Pigmenttien (esimerkiksi titaanidioksidin, värillisten pigmenttien, synteettisten nokien), täyteaineiden (esimerkiksi talkin, kaoliinin, vahojen), väriaineiden ja yhteensulautumista edistävien aineiden sisällyttämiseen liuoksiin ja/tai dispersioihin ja/tai niiden seoksiin tai niiden laimennoksiin voidaan yleensä käyttää tavanomaisia jauhimia, sekoittimia, vaimimia ja sekoituslaitteita tavanomaisten dispergointiapuaineiden ollessa mahdollisesti läsnä.

Keksinnön mukaisia hartseja käyttämällä voidaan valmistaa pigmenttitahnoja, kiiltohartsiliuoksia ja dispersioita, joilla on erinomaiset painotekniset ominaisuudet, hyvä varastoinninkestävyys, voimakas kiilto ja värin intensiteetti sekä erinomainen siistattavuus.

Pigmenttitahnat voivat sisältää periaatteessa mitä tahansa painomenetelmiin soveltuvia pigmenttejä (edullisesti käytetään polyeetteripäällysteisiä pigmenttejä) ja pigmenttien ohella vielä myös tavanomaisia lisäaineita, esimerkiksi pehmitteitä, täyteaineita ja kostutteen.

Sopivien, keksinnön mukaisesti käyttökelpoisten hartsien valmistusta samoin kuin stabiilien polymeeridispersioiden valmistamista emulsiopolymeroimalla ja niiden käyttöä painoväreissä ja painolakoissa valaisevat seuraavat esimerkit.

Esimerkkeissä ilmoitetut osuudet ja prosenttiluvut perustuvat massaan, mikäli toisin ei ole mainittu. Kaikki reaktiot toteutetaan suojakaasun (N_2) alla.

Esimerkki 1

"Styryloidun" fenolin valmistus

Tavanomaiseen kaupalliseen bisfenoli A:han (228 g) sekoitetaan oksaalihappodihydraattia (2,2 g) ja boorihap-

poa (1,2 g) ja seos kuumennetaan lämpötilaan 120 °C. Seokseen annostellaan styreeniä (104 g) siten, että reaktioseoksen lämpötila pysyy ilman lisäkuumennusta arvojen 120 °C ja 160 °C (maksimilämpötila) välillä. Tämän jälkeen
 5 seoksen lämpötila pidetään kuumentamalla vielä noin 2 tuntia arvossa 160 °C, samalla kun konversion astetta valvotaan kiintoaineen määrityksen avulla.

Esimerkki 2

"Styryloidun" fenolin valmistus

10 Seos, joka koostuu tavanomaisesta kaupallisesta bisfenoli A:sta (117 g) ja styreenistä (53 g), kuumennetaan ensin lämpötilaan 90 °C samalla sekoittaen ja sitten oksaalihappodihydraatin (0,23 g) ja boorihapon (0,11 g) lisäyksen jälkeen lämpötilaan 120 °C. Seosta sekoitetaan
 15 vielä noin 3 tuntia lämpötilassa 120 °C, samalla kun konversion astetta valvotaan kiintoaineen määrityksen avulla.

Esimerkki 4

"Styryloidun" fenolin valmistus

Tavanomaiseen kaupalliseen bisfenoli A:han (228 g)
 20 sekoitetaan oksaalihappodihydraattia (2,2 g) ja boorihappoa (1,15 g) ja seos kuumennetaan lämpötilaan 120 °C. Seokseen annostellaan styreeniä (104 g) ja Veova^R 10:tä (Shell Chemie, versatiinihapon vinyyliesteri; 198 g) siten, että reaktioseoksen lämpötila pysyy ilman lisäkuumennusta arvojen 120 °C ja 160 °C (maksimilämpötila) välillä.
 25 Tämän jälkeen seoksen lämpötila pidetään kuumentamalla vielä noin 2 tuntia arvossa 160 °C, samalla kun konversion astetta valvotaan kiintoaineen määrityksen avulla.

Esimerkki 4

Polymerin A valmistus

Esimerkissä 1 saatu reaktiotuote (181 g), dietanoliamiini (19 g), sykloheksyyliamiini (18 g), dimetyyliaminopropyyliamiini (83 g) ja metoksipropanoli (225 g) sekoitetaan keskenään ja kuumennetaan lämpötilaan 80 °C. Tähän
 35 seokseen annostellaan 30 minuutin aikana seos, joka koos-

tuu bisfenoli A -pohjaisesta polyglysidyylietteristä, jonka epoksiekvivalenttimassa noin 180 - 192 (Beckopox^R EP 140, Hoechst; 544 g), ja polypropyleeniglykolidiglysidyylietteristä (Denacol^R EX-920, Nagase Chemicals; 55,1 g).

5 Lämpötila kohoaa arvoon 130 °C ja pidetään sen jälkeen siinä vielä noin 3 tuntia. Epoksidipitoisuus on reaktion päättyessä nolla.

M_w : 10 700

T_g (polymeeri A): 72 °C

10 Amiiniluku: 104

Esimerkki 5

Polymerin A valmistus

Tavanomainen kaupallinen bisfenoli A (124 g), di-
etanoliamiini (19 g), sykloheksyyliamiini (18 g), dimetyy-
liaminopropyyliamiini (83 g) ja metoksipropanoli (225 g)
15 sekoitetaan keskenään ja kuumennetaan lämpötilaan 80 °C. Tähän seokseen annostellaan 30 minuutin aikana seos, joka koostuu bisfenoli A -pohjaisesta polyglysidyylietteristä, jonka epoksiekvivalenttimassa noin 180 - 192 (Beckopox^R EP
20 140, Hoechst; 544 g), ja polypropyleeniglykolidiglysidyylietteristä (Denacol^R EX-920, Nagase Chemicals; 55,1 g). Lämpötila kohoaa arvoon 130 °C ja pidetään sen jälkeen siinä vielä noin 3 tuntia. Epoksidipitoisuus on reaktion päättyessä nolla.

25 M_w : 10 000

T_g (polymeeri A): 70 °C

Amiiniluku: 106

Esimerkki 6

Polymerin A valmistus

30 Esimerkissä 1 saatu reaktiotuote (207 g), dodekyyliamiini (115 g), dimetyyliaminopropyyliamiini (64 g) ja metoksipropanoli (240 g) sekoitetaan keskenään ja kuumennetaan noin lämpötilaan 100 °C, ja seokseen annostellaan noin 60 minuutin aikana bisfenoli A -pohjaista polyglysidyylietteriä, jonka epoksiekvivalenttimassa noin 180 -
35

192 (Beckopox^R EP 140, Hoechst; 575 g). Lisäyksen päätyttyä lämpötila nostetaan arvoon 130 °C ja pidetään sen jälkeen siinä vielä noin 3 tuntia. Epoksidipitoisuus on reaktion päättyessä nolla.

5 M_w : 3500

T_g (polymeeri A): 54 °C

Amiiniluku: 101

Esimerkki 7

Polymerin A valmistus

10 Tavanomainen kaupallinen bisfenoli A (158 g), dodekyyliamiini (129 g), dimetyyliaminopropyyliamiini (71 g) ja metoksipropanoli (250 g) sekoitetaan keskenään ja kuumennetaan noin lämpötilaan 100 °C. Seokseen annostellaan noin 60 minuutin aikana bisfenoli A -pohjaista polyglysidi-

15 dyylieetteriä, jonka epoksiekvivalenttimassa noin 180 - 192 (Beckopox^R EP 140, Hoechst; 642 g). Lisäyksen päätyttyä lämpötila nostetaan arvoon 130 °C ja pidetään sen jälkeen siinä vielä noin 3 tuntia. Epoksidipitoisuus on reaktion päättyessä nolla.

20 M_w : 3500

T_g (polymeeri A): 52 °C

Amiiniluku: 103

Esimerkki 8

Polymeriseoksen A valmistus

25 Tavanomainen kaupallinen epoksimateriaali (Beckopox EP 301; 182 g) sulatetaan ja sen annetaan reagoida lämpötilassa 120 °C dietanoliamiinin kanssa (43 g). Noin 60 minuutin kuluttua lisätään lisää epoksimateriaalia (Beckopox EP 301; 447 g) ja sen jälkeen perätysten dietanoli-

30 amiinia (53 g) ja dimetyyliaminopropyyliamiinia (26 g), ja lämpötila nostetaan noin arvoon 150 °C. Seosta sekoitetaan vielä 2 tuntia lämpötilassa 150 °C. Sen jälkeen haihtuvat aineosat poistetaan alipaineessa. Hartsisulate joko eristetään suoraan tai laimennetaan vedellä (1534 g) ja muura-

haishapolla (52 g) ja sitä sekoitetaan lämpötilassa 90 °C, kunnes saadaan aikaan kirkas liuos.

Esimerkki 9

Polymeeriseoksen A (A1 + A2) valmistus

5 10 mol-% esimerkin 8 mukaisen epoksimateriaalin epoksiryhmistä muunnetaan CO₂:lla noin lämpötilassa 120 °C. 10 mol-% esimerkissä 8 käytetystä dietanoliamiiniosuudesta korvataan ekvivalenttisella mooliosuudella dimetyyliamino-propyyliamiinia. Menettelytapa tästä eteenpäin vastaa esi-
10 merkissä 8 kuvattua.

Esimerkki 10 K

Komponentista A ja B koostuva polymeerisysteemi

Kuumentamalla esimerkissä 8 saatu hartsi (88 g) vedessä (197 g) ja dimetylolipropionihapossa (17 g) lämpö-
15 tilaan 90 °C valmistetaan 35-%:inen hartsiliuos. Annostelemalla valmistettuun liuokseen yhtäaikaisesti styreeniä (176 g) ja liuos, joka sisältää ammoniumperoksidisulfaattia (1 g) vedessä (100 g), muodostetaan lateksi. Sen jälkeen kun on lisätty redoksijärjestelmää jäljelle jääneen
20 monomeerin poistamiseksi, saadaan hyvin läpinäkyvä dispersio, jonka kiintoainepitoisuus on noin 48 %, pH-arvo 5,4 ja viskositeetti 20 mPa·s.

Esimerkki 11

Hier-to-/kiiltotahna

25 Esimerkissä 6 saatu reaktiotuote (150 g) kuumentetaan noin lämpötilaan 80 °C, siihen sekoitetaan 30 minuutin aikana vettä (224 g) ja maitohappoa (19,7 g) ja seosta sekoitetaan, kunnes saadaan aikaan suurin piirtein kirkas liuos. Saadaan hierontotahna, jonka kiintoainepitoisuus on
30 noin 37 %, pH-arvo 5,1 ja viskositeetti (Ubbelohde) lämpötilassa 23 °C noin 320 mPa·s.

Esimerkki 12

Hier-to-/kiiltotahna

35 Esimerkissä 7 saatu reaktiotuote (150 g) kuumentetaan noin lämpötilaan 80 °C, siihen sekoitetaan 30 minuuti-

tin aikana vettä (224 g) ja maitohappoa (20,3 g) ja seosta sekoitetaan, kunnes saadaan aikaan suurin piirtein kirkas liuos. Saadaan hiertotahna, jonka kiintoainepitoisuus on noin 37 %, pH-arvo 5,5 ja viskositeetti (Ubbelohde) lämpötilassa 23 °C noin 150 mPa·s.

Esimerkki 13

Komponentista A ja B koostuva polymeerisysteemi

Esimerkissä 4 saatu reaktiotuote (125 g) kuumentaan noin lämpötilaan 80 °C, siihen sekoitetaan 30 minuutin aikana vettä (137 g) ja muurahaishappoa (8 g) ja seosta sekoitetaan, kunnes saadaan aikaan kirkas liuos. Sitten annostellaan lämpötilassa 90 °C noin 3 tunnin aikana styreeni (200 g) ja sen kanssa samanaikaisesti ammoniumperoksidisulfaatti (1 g) vedessä (292 g). Siten saadaan aikaan dispersio, jonka kiintoainepitoisuus on 41,5 %, pH-arvo noin 5,5 ja viskositeetti (Ubbelohde) lämpötilassa 23 °C noin 17 mPa·s.

M_w : 450 000

T_g : 102 °C

Esimerkki 14

Komponentista A ja B koostuva polymeerisysteemi

Esimerkissä 4 saatu reaktiotuote (125 g) kuumentaan noin lämpötilaan 80 °C, siihen sekoitetaan 30 minuutin aikana vettä (161 g) ja dimetylolipropionihappoa (24 g) ja seosta sekoitetaan, kunnes saadaan aikaan kirkas liuos. Sitten annostellaan lämpötilassa 90 °C noin 3 tunnin aikana styreeni (200 g) ja sen kanssa samanaikaisesti ammoniumperoksidisulfaatti (1 g) vedessä (292 g). Siten saadaan aikaan dispersio, jonka kiintoainepitoisuus on noin 42 %, pH-arvo noin 5,8 ja viskositeetti (Ubbelohde) lämpötilassa 23 °C noin 17 mPa·s.

M_w : 430 000

T_g : 108 °C

Esimerkki 15**Kiiltävän päällepainantalakan valmistus**

Esimerkissä 11 saatu kiiltotahna (30 g) sekoitetaan tasaisesti esimerkissä 13 saadun dispersion (65 g) ja butyyliglykolin (2 g) kanssa. Sen jälkeen kun on säädetty painoviskositeetti vedellä (ulosvalumisaika 4 mm:n DIN-suppilosta lämpötilassa 23 °C noin 16 s) saadaan voimakaskiiltoisten kalvojen muodostukseen soveltuva päällepainantalakka.

10 **Esimerkki 16****Kiiltävän päällepainantalakan valmistus**

Esimerkissä 10 saatu dispersio ja esimerkissä 8 saatu hartsi, joka on veteen ja dimetylolipropionihappoon tehdyn 40-%:isen liuoksen muodossa (neutralointiaste 80 %), sekoitetaan niiden keskenäisen suhteen ollessa 1:1 - 2:1 hyvin butyyliglykolin (noin 1,5 %) kanssa sekoitusajan ollessa 1 tunti. Sen jälkeen kun on säädetty painoviskositeetti vedellä saadaan voimakaskiiltoisten kalvojen muodostukseen soveltuva päällepainantalakka.

20 **Esimerkki 17****Sinisen pigmenttitahnan (perusvärin) valmistus**

Esimerkissä 11 saatu hiertotahna (55 g) sekoitetaan tehokkaasti Heliogen^R Blau D7099AQ:n (BASF, 32 g) ja veden (31 g) kanssa tavanomaisessa hiertolaitteessa. Saadaan aikaan pigmenttitahna, jonka kiintoainepitoisuus on 35 % ja ulosvalumisaika 4 mm:n DIN-suppilosta lämpötilassa 23 °C noin 60 s.

Esimerkki 18**Sinisen pigmenttitahnan (päävärin) valmistus**

Esimerkissä 12 saatu hiertotahna (69 g) sekoitetaan tehokkaasti Heliogen Blau D7099AQ:n (30 g) ja veden (49 g) kanssa tavanomaisessa hiertolaitteessa. Saadaan aikaan pigmenttitahna, jonka kiintoainepitoisuus on 35 % ja ulosvalumisaika 4 mm:n DIN-suppilosta lämpötilassa 23 °C noin 38 s.

Esimerkki 19**Pigmentoidun painoväarin valmistus**

Esimerkissä 17 saatu pigmenttitahna (11 g) sekoitetaan tasaisesti esimerkissä 13 saadun dispersion (30 g) kanssa. Siten saadaan aikaan painoväri, jonka kiintoainepitoisuus on noin 34 %.

Esimerkki 20 K**Keltaisen pigmenttitahnan (päävärin) valmistus**

25 osaa Paliotol^R Gelb D 1155 (BASF) hierretään Paint-Shaker-laitteessa (lasikuulia, koko 3 - 4 mm) huoneenlämpötilassa 30 minuutin aikana 117 osaan esimerkissä 8 saatua hartsia (veteen ja dimetylolipropionihappoon tehtyä 25-%:ista liuosta, neutralointiaste 80 %).

Esimerkki 21**Pigmentoidun painoväarin valmistus**

100 osaa keltaista perusväriä ja 100 osaa esimerkissä 10 saatua dispersiota sekoitetaan keskenään ja pigmentin pitoisuus säädetään vedellä 6 %:ksi. Siten saadaan aikaan painoväri, jonka ulosvalumisaika on 48 - 53 s (DIN-valutussuppilo, 3 mm; 23 °C).

Taulukko 1**Sideaineen vaikutus painolakkojen ominaisuuksiin**

25	Pigmentti-				Veden-			
	Kiiltotahna	tahna	Dispersio	Painolakka	Kiilto ^a (%)	kestävyys ^b	Kuivuminen ^c	
30	Esim. 11		Esim. 13	Esim. 15	85	1 - 2	2	
	Esim. 11		Esim. 14	kuten esim. 15	81	1 - 2	1 - 2	
	Esim. 12		Esim. 13	kuten esim. 15	64	2	2	
	Esim. 12		Esim. 14	kuten esim. 15	72	2	3	
	Esim. 8		Esim. 10	Esim. 16	79	2 - 3	2	
		Esim. 17	Esim. 13	Esim. 19	56	1 - 2	2	
		Esim. 17	Esim. 13	kuten esim. 19	61	1 - 2	2 - 3	
		Esim. 18	Esim. 13	kuten esim. 19	55	2 - 3	2 - 3	
	35		Esim. 18	Esim. 14	kuten esim. 19	42	2	3
			Esim. 20	Esim. 10	Esim. 21	60	2 - 3	2 - 3

- a) 12 μm paksuja kerroksia päällystetyllä paperilla (oma kiilto 32), mitattuna RL-reflektometrillä (tri Lange) tulokulman ollessa 60°.
- b) 2 s:n kuluttua raakelilla päällystetylle paperille levittämistä (23 °C)
- 5 1: ei lakkapinnan muuttumista, 1 minuutin kuluttua pyyhkimistä kestävä
- 2: lievää lakkapinnan himmenemistä, 2 minuutin kuluttua pyyhkimistä kestävä
- 10 3: lakkapinnan pois huuhtoutumista, 5 minuutin kuluttua pyyhkimistä kestävä
- 4: lakan täydellinen liukeneminen, 10 minuutin kuluttua pyyhkimistä kestävä
- c) Kaksi levitystä 24 μm :n paksuudelta, mitattuna takertumisentestauslaitteella (Tehcnoglas-yhtiö, Voorhout, Alankomaat) lämpötilassa 23 °C.
- 15 1: kuiva ja takertumaton alle 1 minuutissa
- 2: kuiva ja takertumaton alle 2 minuutissa
- 3: kuiva ja takertumaton alle 3 minuutissa
- 20 4: kuiva ja takertumaton alle 4 minuutissa

Patenttivaatimukset:

1. Aminoryhmiä sisältävä polymeerisysteemi, t u n n e t t u siitä, että se koostuu aminoryhmiä sisältävästä polymeerista tai polymeeriseoksesta (A), jonka lasittumislämpötila on vähintään 40 °C, keskimääräinen (massakeskimääräinen) moolimassa 2000 - 75 000 ja amiiniluku 50 - 300 ja jonka aminoryhmistä vähintään 35 % on neutraloitu ja joka on valmistettavissa antamalla ainakin yhden yhdisteen kustakin ryhmästä

 - (a) epoksidit, karbonaatit, epoksidi-karbonaatit,
 - (b) amiinit ja
 - (c) fenolit

reagoida keskenään sekä neutraloimalla saatava polymeeri tai polymeeriseos (A) ainakin osaksi ja siirtämällä se veteen, ja mahdollisesti veteen liukenemattomasta polymeerista (B), joka voidaan valmistaa polymeroimalla eteeni-tyydyttymättömiä monomeereja polymeerin tai polymeeriseoksen (A) ollessa läsnä.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polymeerisysteemi, t u n n e t t u siitä, että polymeerin tai polymeeriseoksen (A) lasittumislämpötila on vähintään 70 °C.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polymeerisysteemi, t u n n e t t u siitä, että polymeerin tai polymeeriseoksen (A) keskimääräinen (massakeskimääräinen) moolimassa on 5000 - 25 000.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polymeerisysteemi, t u n n e t t u siitä, että polymeerin tai polymeeriseoksen (A) amiiniluku on 90 - 180.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polymeerisysteemi, t u n n e t t u siitä, että se sisältää aminoryhmiä sisältävää polymeeriseosta (A), joka koostuu vähintään kahdesta aminoryhmiä sisältävästä polymeeristään (A1) ja (A2).

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen polymeerisysteemi, t u n n e t t u siitä, että aminoryhmiä sisältävillä polymeereilla (A1) ja (A2) on toisistaan poikkeava keskimääräinen moolimassa.

5 7. Patenttivaatimuksen 5 mukainen polymeerisysteemi, t u n n e t t u siitä, että aminoryhmiä sisältävän polymeerin (A1) ja aminoryhmiä sisältävän polymeerin (A2) massasuhde on 95:5 - 5:95.

8. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen polymeerisysteemin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että muodostetaan aminoryhmiä sisältävä polymeeri tai polymeeriseos (A) ainakin yhdestä kuhunkin ryhmistä
10 (a) epoksidit, karbonaatit, epoksidi-karbonaatit,
 (b) amiinit ja
15 (c) fenolit
kuuluvasta yhdisteestä massapolymeroimalla tai orgaanisen liuotteen ollessa läsnä, saatava polymeeri tai polymeeriseos (A) neutraloidaan vähintään 35-%:isesti ja siirretään veteen ja mahdollisesti valmistetaan vesifaasisissa
20 polymeerin tai polymeeriseoksen (A) läsnä ollessa veteen liukenematon polymeeri (B) emulsio- tai suspensiopolymeroimalla.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeeriseos (A) valmistetaan valmistamalla vähintään yksi aminoryhmiä sisältävä
25 polymeeri (A2) ainakin yhden aminoryhmiä sisältävän polymeerin (A1) ollessa läsnä.

10. Patenttivaatimuksen 1 mukaisen polymeerisysteemin käyttö hiertohartsina tai hiertodispersiona pigmenttitahnojen valmistamiseksi.
30

11. Patenttivaatimuksen 1 mukaisen polymeerisysteemin käyttö hartsina ja dispersiona vesipohjaisissa painolakoissa ja painoväreissä.