

73.993/SZE

KÖZZÉTÉVE

A2

KIVONAT

Aminkeményítők epoxigyanták számára

A találmány tárgyát az (Ia) vagy (Ib) általános képletű vegyületek képezik, amelyekben

A jelentése ~~(n+1)-értékű~~ alifás, cikloalifás, aralifás vagy aro-
más csoport, ~~ahol n értéke 0-tól 5-ig terjedő egész szám.~~

E jelentése ~~(m+1)-értékű~~ alifás, cikloalifás, aralifás vagy aro-
más csoport, ~~ahol m értéke 0-tól 3-ig terjedő egész szám.~~

X jelentése -O-, -COO- vagy CHR_4 általános képletű csoport,
ahol R_3 és R_4 együtt etilén^ocsoportot képez

R_1 és R_2 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy metilcsoport,

R_3 jelentése hidrogénatom vagy R^3 és R^4 jelentése együtt etilén-
csoport, és

R_5 jelentése egyértékű, alifás, cikloalifás, aralifás vagy aro-
más csoport.

A találmány tárgyát képezi továbbá egy eljárás ezen vegyületek előállítására, az ezen vegyületeket tartalmazó készítmények, illetve ezen készítmények bevonószerként, ragasztóanyagként, réteges anyagok kötőanyagaként vagy formatestek előállítására szolgáló öntőgyantaként történő alkalmazása.

dr. Székely

2
31 old.

jell. elve

1978/02

S. B. G. & K. **KÖZZÉTÉVE**
Szabadalmi Ügyvivői Iroda
H-1062 Budapest, Andrásy út 113.
Telefon: 461-1000, Fax: 461-1099

10 17 02
A2

73.993/SZE

Aminkeményítők epoxigyanták számára

A jelen találmány tárgyát polimerkaptopoliaminok, eljárás ezek előállítására, ilyen polimerkaptopoliaminok epoxigyanta-összetételekben történő alkalmazása, illetve ezen összetételek alkalmazása képezi.

Az 5,143,999 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi irat epoxigyanták keményítőanyagaként alkalmazható, poliaminokat illetve polioxialkilénglikolból levezethető ditiolokat tartalmazó keverékeket ismertet. Az ezen anyagok alkalmazásával előállított keményített termékek nagy flexibilitással, jó hajlítási szívóssággal és keménységi értékkel rendelkeznek.

A jelen találmány feladata olyan, epoxigyanták számára alkalmas keményítőanyagok előállítása, amelyekkel javított kemikáliarezisztanciával rendelkező termékek állíthatók elő.

Azt találtuk, hogy bizonyos polimerkaptopoliaminok már alacsony hőmérsékleten is nagy reaktivitást mutatnak az epoxigyant-

tákkal szemben, és az így nyert, keményített termékek kemikáliákkal és az időjárás viszontagságaival szemben ellenállóbbak.

Ennek megfelelően, a találmány tárgyát az (Ia) vagy (Ib) általános képletű vegyületek képezik, ahol

A jelentése $(n+1)$ -értékű alifás, cikloalifás, aralifás vagy aromás csoport, ahol n értéke 0-tól 5-ig terjedő egész szám,

E jelentése $(m+1)$ -értékű alifás, cikloalifás, aralifás vagy aromás csoport, ahol n értéke 0-tól 3-ig terjedő egész szám,

X jelentése $-O-$, $-COO-$ vagy CHR_4 általános képletű csoport, ahol R_3 és R_4 együtt etilén-csoportot képez

R_1 és R_2 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy metilcsoport,

R_3 jelentése hidrogénatom vagy R^3 és R^4 jelentése együtt etilén-csoport, és

R_5 jelentése egyértékű, alifás, cikloalifás, aralifás vagy aromás csoport.

Az (Ia) általános képletű vegyületekben A jelentése alapvetően valamely epoxid bármely egy-hatértékű csoportja lehet, azonban előnyösen három- vagy négyértékű csoport.

Alifás csoport lehet például az etilén- propilén-tetrametilén-, hexametilén-, polioxietilén-, polioxipropilén-, polioxitetrametilén-, 2-metil-1,5-pentándiil-, 2,24-trimetil-1,6-hexándiil- vagy egyéb, alifás alkoholokból, így például trimetilol-propánból, pentaeritritből vagy dipentaeritritből az OH-csoport eltávolítása útján származtatható csoportok.

Cikloalifás csoport lehet például a ciklopentil-, ciklohexil-, 1,3-ciklopentilén-, 4-metil-1,3-ciklopentilén-, 1,2-ciklohexilén-, 1,3-ciklohexilén-, 1,4-ciklohexilén-, 4-metil-1,3-ciklohexilén-, 2,5-norbornándiil-, 2,6-norbornándiil-, 7,7-dimetil-2,5-norbornándiil-, 7,7-dimetil-2,6-norbornándiil-, ciklohexán-1,3-dimetilén-, ciklohexán-1,4-dimetilén-, 3-metilén-3,5,5-trimetil-ciklohexilén (izoforon), (norbornán-2,5-dimetilén-, norbornán-2,6-dimetilén-, 7,7-dimetil-norbornán-2,5-dimetilén- vagy 7,7-dimetil-norbornán-2,6-dimetilén-csoport, valamint egyéb, cikloalifás alkoholokból, így például hidrált biszfenol A-ból vagy hidrált biszfenol B-ből az OH-csoport eltávolítása útján származtatható csoportok.

Alkalmas aralifás csoportok lehetnek például a benzilcsoport, az 1,2-, 1,3- és 1,4-bisz (hidroximetil)-benzoltól származtatható csoportok; az 1,2,3-, 1,2,4-, 1,2,5-, valamint 1,3,5-trisz-(hidroximetil)-benzoltól származtatható csoportok; valamint a bisz-(hidroximetil)-naftalinból származtatható csoportok.

Aromás csoport lehet például a fenil- vagy naftilcsoport, a biszfenolokból, így például biszfenol A-ból, biszfenol F-ből- vagy dihidroxibifenilekből származtatható csoportok, illetve a fenol- vagy krezol-novolakkokból származtatható csoportok.

Előnyösen azok az (Ia) általános képletű vegyületek, amelyekben X jelentése -O- csoport, és A jelentése egy bifenol vagy cikloalifás diol kétértékű csoportja; fenol- vagy krezol-novolakkokból származtatható csoport; valamely izocianát/poliol-adduktból származtat-

ható kettő-négyértékű csoport; vagy valamely tri-hexafunkciós alifás poliol három-hatértékű csoportja.

Különösen előnyösek azok az (Ia) általános képletű vegyületek, amelyekben X jelentése -O-, és A jelentése (a), (b), (c), (d) vagy (e) szerkezeti képletű kétértékű csoport; vagy egy fenol- vagy krezol-novolakkból származtatható csoport; vagy egy (f) vagy (g) szerkezeti képletű háromértékű csoport, vagy egy (h) szerkezeti képletű négyértékű csoport.

Az (Ia) és (Ib) általános képletű vegyületekben R_5 jelentése előnyösen szubsztituálatlan vagy egy vagy több aminocsoporttal, hidroxicssoporttal, 1-8 szénatomos alkoxicssoporttal vagy halogén-atommal szubsztituált 1-20 szénatomos alkil-, 5-12 szénatomos cikloalkil-, 6-10 szénatomos aril-, vagy 7-12 szénatomos aralkil-csoport.

Megfelelő R_5 alkilcsoportok lehetnek például a metil-, etil-, izopropil-, n-propil-, n-butil-, izobutil-, szekunder-butil-, terc-butil-, illetve a különböző izomer pentil-, hexil-, heptil-, oktil-, nonil-, decil-, undecil-, dodecil-, tridecil-, tridecil-, tetradecil-, pentadecil-, hexadecil-, heptadecil- vagy oktadecil-csoportok.

Cikloalkil-csoportként előnyösen 5-8 szénatomos, különösen előnyösen 5 vagy 6 szénatomos cikloalkil-csoportot alkalmazunk. Ilyen csoportok lehetnek például a ciklopentil-, metil-ciklopentil-, ciklohexil-, cikloheptil- vagy ciklooktil-csoport.

Az aralkil-csoportok előnyösen 7-12, különösen előnyösen 7-10 szénatomot tartalmaznak. Ilyen csoportok lehetnek például a benzil-, fenetil-, 3-fenilpropil-, α -metilbenzil-, 4-fenilbutil-, vagy α,α -dimetilbenzil-csoportok.

Arilcsoport lehet például a fenil-, tolil-, mezitil-, izitil-, naftil- vagy antril-csoport.

Előnyösek azok az (Ia) és (Ib) általános képletű vegyületek, amelyekben R_5 jelentése 2-10 szénatomos alkil-, 2-10 szénatomos aminoalkil-, fenil- benzil- vagy ciklohexilcsoport; vagy egy $H_2N-Z-CH_2-NH-$ általános képletű csoport, ahol Z jelentése kétértékű cikloalifás, aralifás vagy aromás csoport; vagy egy $-(CH_2CH_2NH)_k-CH_2$ általános képletű csoport, ahol k értéke 2 vagy 3.

A Z csoportként alkalmazható csoportok lehetnek például az A jelentésénél a fentiekben már említett csoportok.

Különösen előnyösek azok az (Ia) és (Ib) általános képletű vegyületek, amelyekben R^1 jelentése n-butil-, n-oktil-, ciklohexil-, benzil-, 2-aminoetil-, 4-(aminometil)-pentil, 5-amino-2-metilpentil, 3-dimetilamino-propil-, 3metilamino-propil-, 4-aminociklohexil-, vagy $-CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2-$ vagy (i), (j), (k), (l) vagy (m) szerkezeti képletű csoportok.

Előnyösek továbbá azok az (Ia) és (Ib) általános képletű vegyületek, amelyekben X jelentése -O-, és R_1 valamint R_3 jelentése hidrogénatom.

Az (Ia) általános képletű vegyületek ismert módszerekkel a (IIa) általános képletű epoxivegyületekből, ahol A, X, R₁, R₃ és n jelentése a fenti.

Az eljárás során a (IIa) általános képletű vegyület az első reakciólépésben tiokarbamiddal vagy alkáli- vagy ammónium-tiocianáttal, előnyösen kálium-tiocianáttal reagál, amelynek eredményeképpen a (IIIa) általános képletű episzulfiddá alakul. A reakcióban a tiokarbamidot illetve tiocianátot célszerűen olyan mennyiségben alkalmazzuk, hogy egy epoxiekvivalensre 0,8 - 1,2 ekvivalens kén jut. A reakciót aprotikus vagy protikus szerves oldószerben vagy ilyen oldószer keverékében hajthatjuk végre. Erre a célra előnyösen alkoholokat, így például metanolt vagy etanolt; vagy aromás szénhidrogéneket, így például toluolt vagy xilolt alkalmazunk. Járvékos oldószer, így például éter vagy karbon-savak hozzáadása felgyorsíthatja a reakciót. reakciót végezhetjük szobahőmérsékleten vagy akár magasabb hőmérsékleteken is; az előnyös reakcióhőmérséklet 60-100 °C. A (IIIa) általános képletű episzulfid a melléktermékek elválasztása után szűréssel, extrakcióval, fázisválasztással, majd az oldószer ezt követő bepárlásával nyerhető ki.

Ugyanakkor az is lehetséges, hogy a (IIIa) általános képletű episzulfidot nyerstemékként, az oldatban a melléktermékek elválasztása nélkül, közvetlenül dolgozzuk fel.

A (IIIa) általános képletű episzulfidot aprotikus vagy protikus szerves oldószerben oldjuk, majd inert gáz (argon vagy nitrogén) egy R₅-NH-R₂ általános képletű aminnal reagáltatjuk. Az amin mennyiségét előnyösen úgy választjuk meg, hogy egy episzulfid-

csoportra 1-10 NH-csoport jusson. Előnyös oldószerként alkoholo-
lokat, így például metanol, etanolt vagy t-butanolt vagy aromás
szénhidrogéneket, így például toluolt vagy xilolt alkalmazunk. Az
 $R_1\text{-NH}_2$ amint is előnyösen a fent említett oldószerek valamelyik-
ében oldva alkalmazzuk.

Az átalakítást célszerűen magasabb hőmérsékleten, előnyösen
40-120 °C-on végezzük.

A találmány szerinti (Ia) általános képletű vegyületeket úgy nyer-
hetjük ki, hogy az oldószert csökkentett nyomáson eldesztillál-
juk. Az $R_5\text{-NH-R}_2$ általános képletű amin feleslege magasabb hő-
mérsékleten szintén desztilláció útján távolítható el. A találmány
egy különleges kiviteli alakjánál az $R_5\text{-NH-R}_2$ általános képletű
amint társult keményítő anyagként alkalmazzuk, ebben az eset-
ben az (Ia) általános képletű termék és az $R_5\text{-NH-R}_2$ általános
képletű amin egymástól történő elválasztása nem szükséges, a
reakcióterméket további feldolgozás nélkül lehet epoxigyanták
keményítésére szolgáló anyagként felhasználni. Ezt az eljárás-
módot különösen di- vagy poliaminok alkalmazása esetén aján-
latos alkalmazni.

Ennek megfelelően, a találmány tárgyát képezi továbbá egy, az
(Ia) általános képletű vegyületek előállítására szolgáló eljárás,
amelynek során egy (IIa) általános képletű vegyületet, ahol A, X,
 R_1 , R_3 és n jelentése a fenti, tiokarbamiddal vagy tiocianáttal,
majd az így keletkező epi-szulfidot egy $R_5\text{-NH-R}_2$ általános képle-
tű aminnal, ahol R_2 és R_5 jelentése a fenti, reagáltatjuk.

Az (Ib) általános képletű vegyületek az (Ia) általános képletű vegyületek előállítására szolgáló eljárásával analóg módon, kiindulási vegyületként a megfelelő, (IIb) általános képletű vegyületeket alkalmazva állíthatjuk elő.

Ennek megfelelően, a találmány tárgyát képezi továbbá egy az (IIb) általános képletű vegyületek előállítására szolgáló eljárás, amelynek során egy (IIb) általános képletű vegyületet, ahol X, R₁, R₃ és R₅ jelentése a fenti tiokarbamiddal vagy tiocianáttal, majd az így keletkező episzulfidot egy E-(NHR₂)_{m+1} általános képletű poliaminnal, ahol E, R₂ és m jelentése a fenti, reagáltatjuk.

Továbbá, episzulfidok előállíthatók például a megfelelő epoxidok trifenilfoszfin-szulfiddal történő reagáltatásával is.

Ezen kívül, az episzulfidok ismert módszerek szerint előállíthatók közvetlenül a megfelelő alkénekből is, például m-klórbenzoesavval és egy ezt követő, kénsav jelenlétében tiokarbamiddal végzett reakcióval, ródiум katalizátorok jelenlétében propilénszulfiddal történő reakció útján, illetve dietoxifoszforil-szulfenilkloriddal, dietoxifoszforil-szulfenilbromiddal, tiobenzofenon-S-oxiddal vagy bisz-(trimetilszilil)-szulfiddal végzett reakció útján.

Amint azt a korábbiakban már említettük, a találmány szerinti polimerkaptopoliaminok különösen alkalmasak epoxigyanták keményítőiként való felhasználásra.

A találmány tárgyát képezi továbbá egy

(A) molekulánként átlagosan egynél több 1,2-epoxicsoportot tartalmazó epoxigyantát, és

(B) egy (Ia) vagy (Ib) általános képletű vegyületet tartalmazó készítmény.

A találmány szerinti készítmények előállítására alkalmas (a) komponensként az epoxigyanta-technikában általánosan alkalmazott epoxigyanták használhatók fel. Ilyen epoxigyanták lehetnek például az alábbiak:

I.) Poliglicidil- vagy poli-(β -metilglicidil)-észter, amelyeket egy, a molekulában legalább két karboxilcsoportot tartalmazó vegyület és epiklórhidrin illetve β -metilepiklórhidrin reakciójával állíthatunk elő. A reakciót célszerűen bázisok jelenlétében végezzük.

A molekulában legalább két karboxilcsoportot tartalmazó vegyületként alkalmazhatunk például alifás karbonsavakat. Ilyen karbonsav lehet például az oxálsav, a borostyánkősav, a glutársav, az adipinsav, a pimelinsav, a parafasav, az azelainsav vagy dimerizált illetve trimerizált linolsav. Alkalmazhatók továbbá cikloalifás karbonsavak, így például tetrahidroftálsav, 4-metil-tetrahidroftálsav, hexahidroftálsav vagy 4-metilhexil-tetrahidroftálsav. Szintén alkalmazhatók továbbá aromás polikarbonsavak, így például ftálsav, izoftálsav vagy tereftálsav.

II) Poliglicidil- vagy poli-(β -metilglicidil)-éter, amelyet egy legalább két szabad alkoholos és/vagy fenolos hidroxicsoporttal rendelkező vegyület epiklórhidrinnel vagy β -metilepiklórhidrinnel alkáli-

kus körülmények között vagy savas katalizátor jelenlétében végrehajtott reakciójával és egy ezt követő alkáli-kezeléssel állíthatunk elő.

Az ilyen típusú glicid-éterek aciklikus alkoholokból, így például etilén-glikolból, dietilén-glikolból, vagy hosszabb láncú poli-(oxietilén)-glikolokból, propán-1,2-diolból, vagy poli-(oxipropilén)-glikolokból, propán-1,3-diolból, bután 1,4-diolból, poli-(oxitetrametilén)-glikolokból, pentán-1,5-diolból, hexán-1,6-diolból, hexán-2,4,6-triolból, glicerinnél 1,1,1-trimetilol-propánból, pentaeritritből, szorbitból, illetve poliepipiklórhidrinekből vezethetők le.

További, ilyen típusú glicidéterek cikloalifás alkoholokból, így például 1,4-ciklohexán-dimetanolból, bisz-(4-hidroxiciklohexil)-metánból vagy 2,2-bisz-(4-hidroxiciklohexil)-propánból vagy aromás és/vagy további funkciós csoportokat tartalmazó alkoholokból, így például N,N-bisz-(2-hidroxietyl)-anilinból vagy p,p'-bisz-(2-hidroxietyl-amino)-difenilmetánból vezethetők le.

A glicidéterek felépülhetnek továbbá egymagú fenolokra, így például rezorcinra vagy hidrokinonra vagy többmagú fenolokra, így például bisz-(4-hidroxifenil)-metánra, 4,4'-dihidroxibifenilre, bisz-(4-hidroxifenil)-szulfonra, 1,1,2,2-tetrakis-(4-hidroxifenil)-etánra, 2,2-bisz-(4-hidroxifenil)-propánra vagy 2,2-bisz-(3,5-dibrom-4-hidroxifenil)-propánra is.

A glicidéterek előállítására alkalmas további vegyületek lehetnek például a novolakkok, amelyeket aldehidek, így például formaldehid, acetaldehid, klorál vagy fufuraldehid szubsztituálatlan vagy klóratomokkal vagy 1-9 szénatomos alkilcsoportokkal szubsztituált fenolokkal vagy biszfenolokkal, így például fenollal,

4-klórfenollal 2-metilfenollal vagy 4-terc-butilfenollal végrehajtott kondenzációs reakciója útján állíthatunk elő.

III) Poli-(N-glicidil)-vegyületek, amelyeket az epiklórhidrin legalább két amin-hidrogénatomot tartalmazó aminokkal végzett reakciójából származó termékek dehidroklórozásával kapunk. Ilyen aminok lehetnek például az anilin, az n-butilamin, a bisz-(4-aminofenil)-metán, a m-xililéndiamin, vagy a bisz-(4-metilamino-fenil)-metán.

A poli-(N-glicidil) vegyületekhez tartoznak továbbá a triglicidil-izocianurát, a cikloalilikilén-karbamidok, így például az etilén-karbamid vagy az 1,3-propilénkarbamid N,N'-diglicidil-származékai; valamint hidantoinok, így például az 5,5-dimetil-hidantoin diglicidil-származékai.

IV) Poli-(S-glicidil)-vegyületek, így például di-S-glicidil vegyületek, amelyek ditiolokból, így például etán-1,2-ditiolból vagy bisz-(4-merkaptometilfenil)-éterből vezethetők le.

V) cikloalifás epoxigyanták, így például bisz-(2,3-epoxiciklopentil)-éter, 2,3-epoxiciklopentilglicidiléter, 1,2-bisz-(2,3-epoxiciklopentiloxi)-etán vagy 3,4-epoxiciklohexilmetil-3',4'-epoxiciklohexán-karboxilát.

Alkalmazhatók továbbá olyan epoxigyanták is, amelyeknél az 1,2-epoxicsoportok különböző heteroatomokhoz, illetve funkciós csoportokhoz kapcsolódnak; ilyen vegyületek lehetnek például a 4-aminofenol N,N,O-triglicidilszármazéka, a szalicilsav glicidéter-

glicidésztere, az N-glicidil-N'-(2-glicidiloxipropil)-5,5-dimetilhidantoin vagy a 2-glicidiloxi-1,3-bisz-(5,5-dimetil-1-glicidilhidantoin-3-il)-propán.

A találmány szerinti epoxigyantakészítmények előállítására előnyösen folyékony vagy szilárd poliglicidilétert vagy -észtert, különösen valamely cikloalifás vagy aromás dikarbonsav folyékony vagy szilárd biszfenol-diglicidiléterét, vagy cikloalifás epoxigyantát alkalmazunk. Alkalmazhatók továbbá különböző epoxigyanta-keverékek is.

Szilárd poliglicidiléterként és -észterként szobahőmérséklet és kb. 250 °C közötti olvadásponttal rendelkező vegyületek jöhetnek számításba. A szilárd vegyületek olvadáspontja előnyösen 50-150 °C. Az erre a célra alkalmazható szilárd vegyületek ismertek, és részben kereskedelmi forgalomban is beszerezhetők. Szilárd poliglicidiléterként illetve -észterként alkalmazhatók továbbá a folyékony poliglicidiléterek- illetve észterek meghosszabbítása útján nyert ún. "advancement"-termékek.

Különösen, a találmány szerinti termékek egy folyékony poliglicidilétert vagy -észtert tartalmaznak.

A találmány szerint "A" komponensként különösen előnyösen biszfenol A-diglicidilétert, biszfenol F-diglicidilétert, biszfenol A-diglicidiléter és biszfenol F-diglicidiléter keverékét, epoxiuretánok, alifás epoxigyanták, így például trimetilolpropán-triglicidiléter illetve cikloalifás epoxigyanták, így például hexahidroftálsav-diglicidilészter.

A találmány szerinti polimerkaptopoliaminok előnyösen alkalmazhatók más epoxi-keményítőanyagokkal különösen a szokásos aminkeményítő anyagokkal együtt.

Ebből kifolyólag a találmány tárgyát képezi továbbá

(A) egy epoxigyantát

(B) egy (Ia) vagy (Ib) általános képletű vegyületet és

(C) egy poliamint

tartalmazó készítmény is.

Megfelelő (C) poliaminként például alifás, cikloalifás, aromás vagy heterociklusos aminokat, így például bisz-(4-aminofenil)-metánt, anilin-formaldehid gyantákat, benzilamint, n-oktilamint, propán-1,3-diamint, 2,2-dimetil-1,3-propándiamint (neopentándiamint), hexametiléndiamint, dietiléntriamint, bisz-(3-aminopropil)-amint, N,N-bisz-(3-aminopropil)-metilamint, trietiléntetramint, tetraetil-énpentamint, pentaetilénhexamint, 2,24-trimetilhexán-1,6-diamint, m-xililéndiamint, 1,2- és 1,4-diaminociklohexánt, bisz-(4-aminociklohexil)-metánt, bisz-(4-amino-3-metil-ciklohexil)-metánt vagy 3-aminometil-3,5,5-trimetilciklohexilamint (izoforondiamint); poliaminoimidazolinokat, így például poliaminoamidokat, így például alifás poliaminokból és dimerizált vagy trimerizált zsírsavakból álló vegyületeket. Megfelelő (C) aminvegyületként alkalmazhatjuk a Texaco cég által gyártott "Jeffamine" néven ismert vegyületeket, így például a Jeffamine EDR148, D230, D400 vagy T403 anyagokat.

További, megfelelő (C) poliaminként alkalmazhatunk továbbá 1,14-diamino-4,11-dioxatetradekánt, dipropiléntriamint, 2-metil-1,5-pentándiamint, N,N'-diciklohexil-1,6-hexándiamint N,N'-dimetil-1,3-diaminopropánt, N,N'-diethyl-1,3-diaminopropánt, N,N'-dimetil-1,3-diaminopropánt, szekunder propoxipropilendi- és triaminokat, 2,5-diamino-2,5-dimetilhexánt, bisz-(aminometil)-triklopentadiént, m-aminobenzilamint, 1,8-diamino-p-metánt, bisz-(4-amino-3,5-dimetilciklohexil)-metánt, 1,3-bisz-(aminometil)-ciklohexánt, 3,5-dietiltoluol-2,4-diamint vagy 3,5-dietiltoluol-2,6-diamint.

A találmány szerinti anyagkeverék (A) komponenseként előnyösen cikloalifás vagy alifás aminok, különösen a találmány szerinti polimerkaptopoliaminok előállítására szolgáló R_5-NH-R_2 és $E-(NHR_2)_{m+1}$ általános képletű aminok alkalmazhatók.

Az (A) és (B) valamint adott esetben a (C) komponenst mennyiségének aránya a találmány szerinti készítményekben széles határok között mozoghat. Az optimális arány többek között függ az amin típusától, és szakember számára könnyen meghatározható.

A (B) és adott esetben a (C) komponenst előnyösen olyan mennyiségben alkalmazzuk, hogy az amin és a merkaptánekvivalens - epoxiekvivalensre vonatkoztatott - összege 0,5-2, még előnyösebben 0,8-1,5 és különösen előnyösen 0,9-1,2 legyen.

A találmány szerinti készítmények adott esetben gyorsítókat, így például tercier aminokat vagy imidazolokat is tartalmazhatnak.

A keményíthető keverékek tartalmazhatnak továbbá rugalmasító anyagokat, így például mag/héj polimereket vagy a szakember számára "rubber toughener" néven ismert elasztomereket, vagy elasztomereket tartalmazó ojtott polimereket. Ilyen, alkalmas rugalmasító anyagokat ismertet például az EP-A-449 776 sz. irat.

A keményíthető keverékek tartalmazhatnak továbbá különböző töltőanyagokat, így például fémport; falisztet; üvegport; üveggyököket; félfém- és fénoxidokat, így például SiO_2 -t (aerozil, kvarc, kvarcliszt, kvarcórlemény); korundot vagy titánoxidot; félfém- és fémnitrideket, így például szilíciumnitridet, bórnitridet vagy alumíniumnitridet; félfém- és fémkarbidokat (SiC); metallokarbonátokat (dolomit, kréta, CaCO_3); fémszulfátokat (barit, gipsz); közetliszteket és természetes vagy szintetikus, főleg a szilikátsorból kikerülő ásványokat, így például zeolitokat (különösen molekulaszitát), talkumot, csillámot, kaolitot, wollastonitot, bentonitot valamint hasonlókat.

A fent említett adalékanyagok mellett a keményíthető keverékek tartalmazhatnak további, szokásos adalékanyagot, így például antioxidánsokat, fényvédő szereket, lágyítókat, színyanyagokat, pigmenteket, tixotropizáló anyagokat, rugalmasítókat, habzágátolókat, antisztatikumokat, síkosítóanyagokat illetve deformációs segédanyagokat is tartalmazhatnak.

A találmány szerinti epoxigyantakészítmények formatestekké bevonatokká vagy hasonlókká történő szilárdítása az epoxi-gyanta-technológiában alkalmazott szokásos módszerekkel történhet,

amint az pl. a "Handbook of Epoxy Resins" c. kiadványban (H. Lee and K. Neville, 1967) leírásra került.

Különösen kiemelendő a találmány szerinti polimerkaptopoliaminok epoxigyantákhoz viszonyított, már alacsony hőmérsékleten (-5 - +25 °C) is jelentkező nagyfokú reaktivitása.

A keményíthető keverékek csak kismértékben mutatnak karbonátosodásra (homályosodás) való hajlamot.

A kikeményedett termékek kemikáliákkal, illetve környezeti hatásokkal szembeni ellenállása meglepően erős.

A találmány szerinti készítmények keményítésével kapott térhálós termékek szintén a találmány tárgyát képezik.

A találmány szerinti készítmények kiválóan alkalmasak bevonószerként, ragasztóanyagként, réteges anyagok kötőanyagaként vagy formatestek előállítására szolgáló öntőgyantaként történő alkalmazásra.

PÉLDÁK

1. példa

A találmány szerinti vegyületek előállítása

a) A poliepiszulfidok előállítására szolgáló általános eljárás

A (II) általános képletű poliepoxidot 0,5-5-szörös mennyiségű oldószerben oldjuk, majd nitrogénatmoszférában tiokarbamiddal illetve alkáli- vagy ammóniumtiocianáttal (0,8-1,2 ekvivalens kén epoxiekvivalensenként) 60-100 °C-on addig kevertetjük, amíg az epoxitartalom közel nullára csökken.

A melléktermékek szűréssel, extrakcióval vagy fázisszétválasztással történő elválasztása után a poliepiszulfidot az oldószer bepárlásával nyerjük ki.

b) a polimerkaptopoliaminok előállítására szolgáló általános eljárás

A poliepiszulfidot 0,5-5-szörös mennyiségű oldószerben oldjuk, majd nitrogénatmoszférában erős kevertetés mellett egyesítjük a szintén 0,5-5-szörös mennyiségű oldószerben oldott aminvegyülettel. Ennek során az amin mennyiségét oly módon határozzuk meg, hogy egy episzulfid-csoportra 1-10 NH₂-csoport jusson. Ezután a kevertetést 60-100 °C hőmérsékleten 0,2-3 órán át folytatjuk, majd az oldószert csökkentett nyomáson bepároljuk. Az 8I) általános képletű polimerkaptóaminok izolálása céljából az aminreagens feleslegét magas hőmérsékleten végrehajtott vákuumdesztilláció útján távolítjuk el. A találmány egyik kiviteli alakja szerint azonban eljárhatunk úgy is, hogy a felesleges amint nem távolítjuk el és a keveréket R₁-NH₂ általános képletű

aminból és az (I) általános képletű polimerkaptopoliaminból álló keveréket alkalmazzuk az epoxigyanták keményítésére.

A fent leírt módszerekkel az alábbi aminokból és (II) általános képletű epoxidokból találmány szerinti polimerkaptopoliaminokat állítunk elő (1.1-1.19. példák)

BA:	n-butilamin
OA:	n-oktilamin
CYA:	ciklohexilamin
BZA:	benzilamin
MBA:	metilbutilamin
DMDP:	N,N-dimetil-1,3-diaminopropán
MDP:	N-metil-1,3-diaminopropán
DACY:	1,2-diaminociklohexán
AEP:	N-2-aminoetilpiperazin
DETA:	dietiléntriamin
IPD:	izoforondiamin
MXDA:	meta-xililéndiamin
DYTEK-A:	1,5-diamino-2-metilpentán
NBDA:	2,5- és 2,6-bisz-(aminometil)-norbornán keveréke
EDA:	etiléndiamin
Epoxid 1:	5,25-5,4 val/kg epoxidartalmú, folyékony biszfenol A diglicidiléter
Epoxid 2:	5,5-5,8 val/kg epoxidartalmú, folyékony biszfenol F diglicidiléter
Epoxid 3:	1,4-bisz(hidroximetil)-ciklohexán-diglicidiléter
Epoxid 4:	5,6-5,8 val/kg epoxidartalmú epoxifenolnovolakk
Epoxid 5:	A hidrált biszfenol A diglicidilétere

Epoxid 6: (n) képletű tetraglicidiléter

Epoxid 7: biszfenol-A di-(β -metilglicidil)-éter

Epoxid 8: trimetilolpropán-triglicidilészter

Epoxid 9: hexahidroftálsav-diglicidilészter (epoxiszám: 5,6-6,2 val/kg)

Epoxid 10: fenilglicidiléter

A reakciókörülményeket és a végtermékek tulajdonságait az 1. táblázat ismerteti.

A táblázatban: *)= R_1-NH_2 és polimerkaptopoliamin keveréke, az R_1-NH_2 amin feleslegének desztillatív úton történő eltávolítását nem hajtottuk végre.

**) = gyakorlatilag gélesedett

1. táblázat

példa	klindulási termék		mólarány Episzulfid/Amin	hőm. [°C]	viszkózitás [mPa · s]	aminérték ekvivalens/kg
	Amin	Epoxid				
1.1	DETA	Epoxid 1	1 : 5	100	1900 ¹⁾	10,5
1.2	DETA	Epoxid 1	1 : 5	100	>50000	7,1
1.3	IPD	Epoxid 1	1 : 5	100	5300 ¹⁾	7,6
1.4	MXDA	Epoxid 1	1 : 5	60	2030 ¹⁾	9,6
1.5	MXDA	Epoxid 1	1 : 5	60	>50000	-
1.6	MXDA	Epoxid 1	1 : 4	60	9000 ¹⁾	8,5
1.7	MXDA	Epoxid 2	1 : 5	55	2200 ¹⁾	9,2
1.8	MXDA	Epoxid 2	1 : 4	55	4400 ¹⁾	8,1
1.9	MXDA	Epoxid 2	1 : 3	55	50000 ¹⁾	7,6
1.10	IPD	Epoxid 2	1 : 5	100	27000 ¹⁾	7,8
1.11	IPD	Epoxid 2	1 : 3	100	>50000 ¹⁾	6,3
1.12	DETA	Epoxid 2	1 : 5	100	2000 ¹⁾	-
1.13	DYTEK-A	Epoxid 2	1 : 5	100	1600 ¹⁾	10,0
1.14	NBDA	Epoxid 2	1 : 5	60	13500 ¹⁾	8,4
1.15	EDA	Epoxid 2	1 : 5	100	>50000	-
1.16	MXDA	Epoxid 3	1 : 5	60	300 ¹⁾	9,8
1.17	MXDA	Epoxid 3	1 : 4	60	500 ¹⁾	8,8
1.18	IPD	Epoxid 3	1 : 4	60	970 ¹⁾	-
1.19	DETA	Epoxid 3	1 : 5	100	>50000	-
1.20	BA	Epoxid 2	1 : 10	77	>60000	2,6
1.21	CYA	Epoxid 2	1 : 10	100	>60000	3,3
1.22	BZA	Epoxid 2	1 : 10	100	>60000	2,8
1.23	OA	Epoxid 2	1 : 10	90	>60000	-
1.24	CYA	Epoxid 4	1 : 10	100	>60000	4,1
1.25	BZA	Epoxid 4	1 : 10	100	>60000	3,6
1.26	BA	Epoxid 3	1 : 10	80	3000-7000	2,9
1.27	CYA	Epoxid 3	1 : 10	100	>60000	3,1
1.28	BZA	Epoxid 3	1 : 10	100	10200	3,0
1.29	OA	Epoxid 3	1 : 10	100	-	-
1.30	BA	Epoxid 5	1 : 10	75	>128000	2,15

1. táblázat folytatás

példa	kiindulási termék		mólarány Episzulfid / Amln	hőm. [°C]	viszkozitás [mPa · s]	aminérték ekvivalens/kg
	Amln	Epoxld				
1.31	MBA	Epoxld 5	1 : 10	75	13440	-
1.32	BA	Epoxld 6	1 : 20	75	>128000 ^{*)}	2,04
1.33	MBA	Epoxld 6	1 : 20	60	12800	-
1.34	IPD	Epoxld 6	1 : 20	60	>128000 ^{*)}	7,83
1.35	DMDP	Epoxld 3	1 : 10	70	1400	7,42
1.36	MDP	Epoxld 3	1 : 10	65	43520	6,17
1.37	DACY	Epoxld 3	1 : 5	65	840	10,71
1.38	AEP	Epoxld 3	1 : 5	65	400	10,45
1.39	MBA	Epoxld 3	1 : 2	67	1040	-
1.40	BA	Epoxld 7	1 : 10	70	>128000	3,10
1.41	DACY	Epoxld 3	1 : 2	75	87040	6,34
1.42	AEP	Epoxld 3	1 : 2	77	11520	6,72
1.43	MBA	Epoxld 6	1 : 15	80	1160	-
1.44	MBA	Epoxld 8	1 : 3	70	>128000	-
1.45	IPD	Epoxld 10	2 : 1	75	>128000	2,83
1.46	BA	Epoxld 10	1 : 5	78	3040	2,75

ALKALMAZÁSI PÉLDÁK

2.1 példa

Epoxigyanták keményítésére szolgáló polimerkaptopoliamin

100 g Folyékony, 5,25-5,4 val/kg epoxitartalmú biszfenol A-diglicidilétert 20 °C-on az 1.4 példa szerinti polimerkaptopoliamin 28 g-jával elegyítjük. A keveréket simítókéssel üveglapokra vagy acéllapokra visszük fel (rétegvastagság: 0,2 mm), majd 10 napig 20 °C-on keményítjük.

Összehasonlításként ugyanezen epoxigyanta 100 g-ját egy, a kereskedelmi forgalomban kapható aminkeményítővel (DETA) keverjük össze, és azonos körülmények között kikeményítjük. A kikeményített bevonatok tulajdonságait a 2. táblázatban hasonlítjuk össze.

2. táblázat

2.1 példa	találmány szerinti keverék Polimerkaptopoliamin	Összehasonlító keverék (DETA)
Viszkozitás DIN 53018 T1/76) (mPa · s)	5600	8650
TÉCAM-féle gélesedési idő 20 °C-on (perc)	35	15
Száradási idő (óra) 20 °C-on 5 °C-on	2.0	> 30
	2.5	> 30
„Izzadás” 5 °C-on	nincs	erős
Persoz-féle keménység 20 °C-on 1 nap után 1 hét után 1 hónap után	358	340
	383	365
	394	355
Persoz-féle keménység 5 °C-on (ISO 1552) [s] 1 nap után 1 hét után 1 hónap után	235	80
	267	220
	386	250

2.2 példa

Polimerkaptopoliamin alkalmazása járulékos keményítő-anyagként más poliaminkeményítőkkal együtt

100 g Folyékony, 5,25-5,4 val/kg epoxitartalmú biszfenol A-diglicidilétert, 17g kereskedelmi forgalomban kapható aminkeményítőt (DETA) és 4,2 g, 1.5 példa szerinti polimerkaptopoliamin keverünk össze. A keveréket a 2.1 példában leírtak szerint dolgozzuk fel, és keményítjük ki.

Összehasonlításként ugyanezen keveréket alkalmazzuk, azzal a különbséggel, hogy kihagyjuk belőle a polimerkaptopoliamin komponenst. Ezt a keveréket is azonos körülmények között keményítjük ki. A kikeményített bevonatok tulajdonságait a 3. táblázatban hasonlítjuk össze.

3. táblázat

2.2 példa	találmány szerinti keverék Polimerkaptopoliamin + DETA)	Összehasonlító keverék (DETA)
TECAM-féle gélesedési idő 20 °C-on (p)	19	15
Atkeményedési idő 20 °C-on 65%-os relatív páratartalom mellett (óra)	4	>30
Száradási idő 20 °C-on 65%-os, relatív páratartalom mellett (óra)	13	>30
Persoz-féle keménység 552) [s] (ISO 1552) [s] 1 nap után 20 °C-on	310	195
7 nap után 20 °C-on	349	229
1 nap után 5 °C-on	73 ragadós	24 ragadós
7 nap után 5 °C-on	148 ragadós	39 ragadós

2.3 példa

Epoxigyanták keményítésére szolgáló polimerkaptopoliamin

Az 1.26 példa szerinti polimerkaptopoliamint a 4. táblázatban található epoxigyantákkal és egyéb adalékanyagokkal keverjük össze, majd kikeményítjük. A keverékek és a kikeményített termékek tulajdonságait szintén a 4. táblázatban tüntettük fel.

4. táblázat

Példa	2.3.1	2.3.2	2.3.3
Epoxid 9 [g]	41		
Epoxid 8 [g]		37,4	
Epoxid 6 [g]			43,32
Polimerkaptopoliamin [g]	29	32,6	26,68
TiO ₂ (Kronos 2310) [g]	30	30	30
Folyósítószer K 300 [g]	0,14	0,14	0,14
Metiletilketonon [g]			0,0
A frissen elkészített keverékek viszkozitása 20 °C-on 60 perc után (mPa · s)	5760 >128000	3520 >128000	2720 76800
12 napos keményítés szobahőmérsékleten Persoz-féle keménység [s]	20	24	63
Deformáció (direkt Impact) [cm · kg]	>160	>30	>60
Deformáció / (reverse Impact) [cm · kg]	>80	>20	>20
Bemélyedési teszt ²⁾ (mm)	10,5	8,9	9,3
Acetonteszt	2	2	1-2
Keményítés 30 percig 80 °C-on és 12 napig Persoz-féle keménység [s] szobahőmérsékleten	20	26	113
Deformáció (direkt Impact) [cm · kg]	>160	>30	>60
Deformáció (reverse impact) [cm · kg]	>80	>10	>30
Bemélyedési teszt ²⁾ (mm)	10,6	9,1	9,8
Acetonteszt	2	2	1

- 1) meghatározzuk az ütési deformációt (direct impact), amelynek során egy 2 kg tömegű prést, amelynek alsó felén egy 20 mm átmérőjű golyó található, alsó felével meghatározott magasságból a bevont felületre ejtünk. A megadott érték olyan cm-érték, amely magasságból a súlyt leejtve a bevonat még nem károsodik. A "reverse impact" módszernél a súlyt a bevonattal ellentétes oldalra ejtjük rá.
- 2) a DIN 53156 szabvány szerint mérve
- 3) a DIN 53320 szabvány szerint mérve. A mintát 1 percig acetonban tartjuk. Az eredményt az alábbi, ötfokozatú skála alapján ítéljük meg: 0=változatlan, 1=alig változik, körömmel nem karcolható; 2=körömmel nehezen karcolható, a vattát megszínezi; 3=felpuhult, könnyen karcolható; 4=kezdődő le- illetve feloldódás; 5=teljes feloldódás

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Az (Ia) vagy (Ib) általános képletű vegyületek, ahol

A jelentése $(n+1)$ -értékű alifás, cikloalifás, aralifás vagy aromás csoport, ahol n értéke 0-tól 5-ig terjedő egész szám,

E jelentése $(m+1)$ -értékű alifás, cikloalifás, aralifás vagy aromás csoport, ahol n értéke 0-tól 3-ig terjedő egész szám,

X jelentése -O-, -COO- vagy CHR_4 általános képletű csoport, ahol R_3 és R_4 együtt etilén csoportot képez

R_1 és R_2 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy metilcsoport,

R_3 jelentése hidrogénatom vagy R^3 és R^4 jelentése együtt etilén csoport, és

R_5 jelentése egyértékű, alifás, cikloalifás, aralifás vagy aromás csoport.

2. Az 1. igénypont szerinti (Ia) általános képletű vegyületek, amelyekben X jelentése -O- csoport, és A jelentése egy bifenol vagy cikloalifás diol kétértékű csoportja; fenol- vagy krezol-novolakkból származtatható csoport; valamely izocianát/poliol-adduktból származtatható kettő-négyértékű csoport; vagy valamely tri-hexafunkciós alifás poliol három-hatértékű csoportja.

3. Az 1. igénypont szerinti (Ia) általános képletű vegyületek, amelyekben X jelentése -O-, és A jelentése (a), (b), (c), (d) vagy (e) szerkezeti képletű kétértékű csoport; vagy egy fenol- vagy krezol-novolakkból származtatható csoport; vagy egy (f) vagy (g)

szerkezeti képletű háromértékű csoport, vagy egy (h) szerkezeti képletű négyértékű csoport.

4. Az 1. igénypont szerinti (Ia) és (Ib) általános képletű vegyületek, ahol R_5 jelentése szubsztituálatlan vagy egy vagy több aminocsoporttal, hidroxicssoporttal, 1-8 szénatomos alkoxicssoporttal vagy halogénatommal szubsztituált 1-20 szénatomos alkil-, 5-12 szénatomos cikloalkil-, 6-10 szénatomos aril-, vagy 7-12 szénatomos aralkil-csoport.
5. Az 1. igénypont szerinti (Ia) és (Ib) általános képletű vegyületek, amelyekben R_5 jelentése 2-10 szénatomos alkil-, 2-10 szénatomos aminoalkil-, fenil- benzil- vagy ciklohexilcsoport; vagy egy $H_2N-Z-CH_2-NH-$ általános képletű csoport, ahol Z jelentése kétértékű cikloalifás, aralifás vagy aromás csoport; vagy egy $-(CH_2CH_2NH)_k-CH_2$ általános képletű csoport, ahol k értéke 2 vagy 3.
6. Az 1. igénypont szerinti (Ia) és (Ib) általános képletű vegyületek, amelyekben R^1 jelentése n-butil-, n-oktil-, ciklohexil-, benzil-, 2-aminoetil-, 4-(aminometil)-pentil, 5-amino-2-metilpentil, 3-dimetilamino-propil-, 3-metilamino-propil-, 4-aminociklohexil-, vagy $-CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2-$ vagy (i), (j), (k), (l) vagy (m) szerkezeti képletű csoport.
7. Az 1. igénypont szerinti (Ia) és (Ib) általános képletű vegyületek, amelyekben X jelentése O- és R_1 és R_3 jelentése hidrogénatom.

8. Eljárás az 1. igénypont szerinti (Ia) általános képletű vegyületek előállítására, azzal jellemezve, hogy egy (IIa) általános képletű vegyületet, ahol A, X, R₁, R₃ és n jelentése az 1. igénypontban megadott, tiokarbamiddal vagy tiocianáttal, majd az így keletkező episzulfidot egy R₅-NH-R₂ általános képletű aminnal, ahol R₂ és R₅ jelentése az 1. igénypontban megadott, reagáltatjuk.
9. Eljárás az 1. igénypont szerinti (Ib) általános képletű vegyületek előállítására, azzal jellemezve, hogy egy (IIb) általános képletű vegyületet, ahol X, R₁, R₃ és n jelentése az 1. igénypontban megadott, tiokarbamiddal vagy tiocianáttal, majd az így keletkező episzulfidot egy E-(NH-R₂)_{m+1} általános képletű poliaminnal, ahol E, R₂ és m jelentése az 1. igénypontban megadott, reagáltatjuk.
10. Készítmény, amely
 - (A) egy epoxigyantát, és
 - (B) egy az 1. igénypont szerinti (Ia) vagy (Ib) általános képletű vegyületet tartalmaz.
11. A 10. igénypont szerinti készítmény, azzal jellemezve, hogy további, (C) komponensként egy poliamint is tartalmaz.
12. A 10. vagy 11. igénypont szerinti készítmény, azzal jellemezve, hogy a (B és az adott esetben jelenlévő (C) komponenst olyan mennyiségben tartalmazza, hogy az amin- és a merkaptánekvivalens összege az epoxiekvivalens összegére vonatkoztatva 0,5-2,0.

13. A 10. igénypont szerinti keverékeke keményítésével előállítható térhálós termékek.
14. A 10. igénypont szerinti készítmény bevonószerként, ragasztóanyagként, réteges anyagok kötőanyagaként vagy formatesztek előállítására szolgáló öntőgyantaként történő alkalmazása.

A meghatalmazott

29. oldal + 2 oldal

h

ifj. Szentpéteri Ádám
szabadalmi ügyvivő
sz. S.B.G. és K. Szabadalmi Ügyvivői Iroda
tagja
H-1062 Budapest, Andrássy út 113.
Telefon: 461-1000 Fax: 461-1099



