

19



Octrooiraad
Nederland

11 Publikatienummer: **9100578**

12 **A TERINZAGELEGGING**

21 Aanvraagnummer: **9100578**

22 Indieningsdatum: **03.04.91**

51 Int.Cl.⁵:
**C08K 5/29, C07C 267/00,
C07C 271/20, C07C 271/24,
C07D 203/10, C07D 203/20,
C07D 205/04, C07D 263/04,
C07D 263/14, C07D 277/04,
C07D 303/16, C07F 7/18,
C08G 18/00, C08K 5/34,
C08K 5/47, C08K 5/54,
C09D 7/12, C09D 133/02,
C09D 175/04**

43 Ter inzage gelegd:
02.11.92 I.E. 92/21

71 Aanvrager(s):
Stahl Holland B.V. te Waalwijk

72 Uitvinder(s):
**Laurentius Cornelis Josephus Hesselmans te 's-
Hertogenbosch. Johanna Antonia Maria van den
Goorbergh te Waalwijk**

74 Gemachtigde:
**Drs. A. Kupecz c.s.
Octroobureau Los en Stigter B.V.
Postbus 20052
1000 HB Amsterdam**

54 **Multifunctionele waterdispergeerbare verknopingsmiddelen**

57 De uitvinding beschrijft een nieuw type multifunctionele waterdispergeerbare verknopingsmiddelen. Deze verknopingsmiddelen zijn producten bestaande uit oligomere verbindingen die carbodiimidefuncties en andere reactieve functionele groepen bevatten. Voorts beschrijft de uitvinding waterige dispersies, emulsies of oplossingen met dergelijke verknopingsmiddelen. Tenslotte omvat de uitvinding een werkwijze voor de bereiding van het verknopingsmiddel volgens de uitvinding.

NL A 9100578

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Multifunctionele waterdispergeerbare verknopingsmiddelen

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een nieuw type multifunctioneel waterdispergeerbaar verknopingsmiddel, op de bereiding van dit verknopingsmiddel en op de toepassing van dit verknopingsmiddel in een waterige dispersie, emulsie of oplossing van een polymeer dat carbonzuren 5 groepen bevat.

Inleiding

In de industrie worden coatings gemaakt met als doel materialen te beschermen en te decoreren. Aanvankelijk werden deze coatings als oplossing in organische oplosmiddelen be- 10 reid, maar om verscheidene redenen is de ontwikkeling van coatings op waterbasis steeds meer van belang geworden. De belangrijkste redenen voor deze verschuiving van producten op oplosmiddelbasis naar producten op waterbasis zijn de te verwachten lagere toxiciteit en mindere belasting voor het 15 milieu.

Bij de ontwikkeling van coatings op waterbasis bleek dat doorgaans de kwaliteit van de aangebrachte coating slechter was dan wanneer een coating op oplosmiddelbasis was gebruikt. De eigenschappen van coatings op waterbasis kunnen 20 sterk worden verbeterd door het gebruik van verknopingsmiddelen. Daarom is er een grote behoefte aan wateroplosbare verknopingsmiddelen die veilig te gebruiken zijn. Daartoe dienen de verknopingsmiddelen laag-toxisch, niet-mutageen en niet-kankerverwekkend te zijn.

25 In de afgelopen decennia zijn verschillende typen verknopingsmiddel ontwikkeld. Ze kunnen worden onderscheiden in typen die uitharden bij hogere temperaturen en typen die uitharden bij lagere temperaturen. Voor toepassing op temperatuurgevoelige materialen, zoals leer en kunstleer, zijn vooral 30 de typen die bij lage temperaturen uitharden van belang. Hier van zijn verscheidene producten commercieel verkrijgbaar. Een veel toegepast type verknopingsmiddel zijn de zeer effectieve en goed watermengbare polyfunctionele aziridineverbindingen, welke worden gebruikt in polymeren op waterbasis die carbon-

910 0578 .

zure groepen bevatten. De aziridineverbindingen blijken echter positief te zijn bij mutageniteitstesten.

Een ander type verknopingsmiddel zijn de polyfunctionele azetidineverbindingen, maar deze zijn beduidend minder effectief dan de polyfunctionele aziridineverbindingen. Ook polyfunctionele isocyanaten- of geblokkeerde isocyanaten kunnen als verknopingsmiddel worden gebruikt. Zij reageren met vrije amino- of hydroxyfuncties in een polymeer systeem, of ze kunnen met urethaan- of amidefuncties in een polymeer systeem een biureet vormen.

Waterdispergeerbare polycarbodiimidesystemen zijn ontwikkeld als niet-mutageen alternatief voor de polyfunctionele aziridineverbindingen, zoals bijvoorbeeld beschreven in de Europese Octrooiaanvragen, publicatie No. 121083, 0120305 en 0274402. Evenals de aziridinefunctie reageert de carbodiimidefunctie met de carbonzuren in het polymeer. De polycarbodiimides beschreven in deze patenten zijn ontstaan uit condensatiereacties van mono-, di-, en trifunctionele alifatische of cycloalifatische isocyanaten en in de laatstgenoemde Octrooiaanvraag van een mengsel van aromatische en alifatische isocyanaten. Extra emulgatoren en polaire oplosmiddelen moeten worden toegevoegd om de verknopingsmiddelen goed in polymeren op waterbasis te kunnen dispergeren. Bovendien moet krachtig geroerd worden om een homogene dispersie te verkrijgen. Volgens zijn er beter waterdispergeerbare en stabielere polycarbodiimides ontwikkeld, welke beschreven staan in de Europese Octrooiaanvraag, publicatie No. 0241805. In de oppervlakte-actieve polycarbodiimides beschreven in dit patent zijn polyalkoxy groepen ingebouwd, waardoor ze beter dispergeerbaar zijn in water of polymeren op waterbasis.

De polycarbodiimidesystemen bleken minder effectieve verknopingsmiddelen te zijn dan de polyfunctionele aziridineverknopingsmiddelen indien ze werden gebruikt voor coatings voor leer of kunstleer. Een reden hiervoor kan zijn dat de functionaliteit van de polycarbodiimides veel lager is dan die van de polyaziridines (functionaliteit: respectievelijk 6-7 meq/g en 2.2-2.8 meq/g vast/vast). Daarnaast is het type verknoping anders, aangezien de functionele groepen in het geval van de polycarbodiimides verder uit elkaar liggen dan bij de polyaziridines.

9100578.

Om een effectiever verknopingsmiddel te verkrijgen is in eerste instantie nagegaan of de functionaliteit van polycarbodiimides zou kunnen worden verhoogd door producten met een hoger molecuulgewicht te maken, maar in dat geval worden
5 producten met een veel te hoge viscositeit verkregen, welke slecht waterdispergeerbaar zijn en daarom slecht toepasbaar als verknopingsmiddel.

Een alternatieve manier om de functionaliteit van een verknopingsmiddel te verhogen was het combineren van de aziridine-functionaliteit en de carbodiimide functionaliteit in een
10 molecuul. Voordeel van een dergelijke verbinding zou een te verwachten lagere mutageniteit zijn ten opzichte van de aziridineverknopingsmiddelen omdat het molecuul een hoger molecuulgewicht en een lager aziridine gehalte heeft. Een voordeel ten
15 opzichte van de carbodiimide-functionele verknopingsmiddelen is dat zo'n verbinding bij een vergelijkbaar molecuulgewicht een hogere totale verknopings- functionaliteit heeft. De verbindingen die zowel carbodiimidefuncties als aziridinefuncties bevatten bleken een hogere verknopings-effectiviteit te hebben
20 dan op grond van hun totale functionaliteit kon worden verwacht. Een verklaring hiervoor kan zijn dat de aziridinegroepen in het verknopingsmiddel naast de te verwachten reacties met carbonzure groepen in een waterig polymeer, ook additiereacties met zichzelf aangaan. Daardoor ontstaat een net-
25 werk van gekoppelde ethyleenaminefuncties door het verknoopte polymeersysteem heen. De verbindingen met zowel carbodiimide als aziridine functies zijn echter mutageen.

Om bovengenoemd verschijnsel sterker te benutten werd gezocht naar andere mogelijkheden om een dergelijk netwerk in
30 een verknoopt polymeersysteem te krijgen. In de literatuur was bekend dat alkoxysilaanverbindingen, na hydrolyse, condensatiereacties met elkaar aangaan. Daarom werden verbindingen gemaakt die zowel carbodiimidefuncties als alkoxysilaan functies bevatten. Bij toepassing als verknopingsmiddel van deze
35 verbindingen in een waterige dispersie, emulsie of oplossing van een polymeer dat carbonzure groepen bevat, reageren de carbodiimidefuncties met de carbonzure groepen van dit polymeer terwijl de alkoxysilaangroepen, na hydrolyse, met elkaar condenseren. Daardoor ontstaat een netwerk van Si-O-Si-verbindingen door het verknoopte polymeer heen en wordt een sterk
40

9100578.

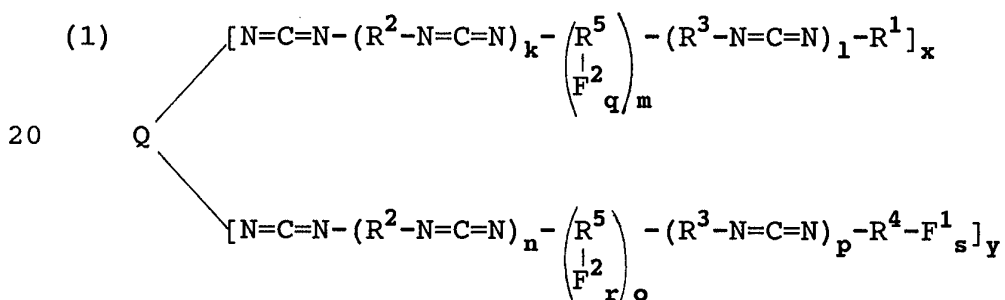
verhoogde verknopingseffectiviteit verkregen ten opzichte van polycarbodiimide verknopingsmiddelen. Een belangrijk voordeel van de verbindingen die zowel carbodiimide als alkoxysilaan functies bevatten is bovendien dat deze verbindingen niet mutageen zijn.

De onderhavige uitvinding verschaft een methode om een zeer effectief, laag-toxisch, niet-mutageen, waterdispergeerbaar verknopingsmiddel te bereiden, dat geschikt is voor waterige dispersies, emulsies of oplossingen van polymeren die carbonzure groepen bevatten.

Om dit doel te bereiken is een nieuw type multifunctioneel waterdispergeerbaar product ontwikkeld.

Beschrijving van de uitvinding

Overeenkomstig de onderhavige uitvinding worden oligomere verbindingen verschaft, welke carbodiimidefuncties en andere reactieve functionele groepen bevatten, volgens de algemene formule (1):



Hierin is:

- R^1 is een eenwaardige organische groep, die niet reactief is met carbodiimidefuncties of de groepen F^1 en F^2 .
- R^2 is een tweewaardige organische groep, die niet reactief is met carbodiimidefuncties of de groepen F^1 en F^2 .
- R^3 is een tweewaardige organische groep, die hydrofiele segmenten bevat en niet reactief is met carbodiimidefuncties of de groepen F^1 en F^2 .
- R^4 is een tweewaardige organische groep, die niet reactief is met carbodiimidefuncties of de groepen F^1 en F^2 .

- R^5 is een residu van een organische verbinding welke als vertakkingspunt functioneert tussen het carbodiimide functionele oligomeer en de groepen F^2 .
- Q is een residu van een organische verbinding welke functioneert als vertakkingspunt of is een groep $-R^1$ of een groep $-R^4-F^1_s$.
- F^1 is een reactieve functionele groep, niet gelijk aan de carbodiimide groep.
- F^2 is een reactieve functionele groep, niet gelijk aan de carbodiimide groep.
- k heeft een waarde tussen 0 en 10.
- l heeft een waarde tussen 0 en 4.
- m heeft een waarde tussen 0 en 5.
- n heeft een waarde tussen 0 en 10.
- o heeft een waarde tussen 0 en 5.
- p heeft een waarde tussen 0 en 4.
- q heeft een waarde tussen 1 en 6.
- r heeft een waarde tussen 1 en 6.
- s heeft een waarde tussen 1 en 6.
- x is gelijk aan nul of heeft een positieve waarde en
- y heeft een waarde van tenminste 1, waarbij $(x+y)$ gelijk is aan de waardigheid van Q .
- $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, F^1, F^2, k, l, m, n, o$ en p kunnen zowel hetzelfde als verschillend zijn in iedere groep gekoppeld aan Q .

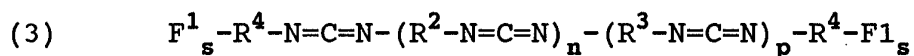
Aangezien de verbinding een oligomeer is, is er een willekeurige verdeling van de monomeren in de oligomeerketens en hoeven k, l, m, n, o en p geen gehele getallen te zijn.

Wanneer in de verbinding van de onderhavige uitvinding de groep Q gelijk is aan R^1 of $R^4-F^1_s$ wordt een verbinding verkregen met de algemene formule (2):

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

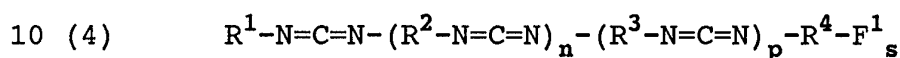
Hierin is Q^1 een groep $-R^1$ of $-R^4-F^1$ en zijn $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, F^1, F^2, n, o, p, r$ en s als hierboven gedefinieerd.

Wanneer in de verbinding de groep Q gelijk is aan de groep $-R^4-F^1$ en de waarde van o is gelijk aan nul, wordt een verbinding verkregen met de algemene formule (3):



5 Hierin zijn R^2 , R^3 , R^4 , F^1 , n, p en s als hierboven gedefinieerd.

Wanneer in de verbinding de groep Q gelijk is aan de groep $-R^1$ en de waarde van o is gelijk aan nul, wordt een verbinding verkregen met de algemene formule (4):



Hierin zijn R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , F^1 , n, p en s als hierboven gedefinieerd.

Om een goede dispergeerbaarheid in water en polymeren op waterbasis te krijgen bevatten de verbindingen van formule 15 (1), (2), (3) en (4) bij voorkeur tenminste 0.01 groepen R^1 of R^3 , welke hydrofiele segmenten bevat. Bij versies zonder hydrofiele segmenten is de toevoeging van extra emulgatoren noodzakelijk om het dispergeren in water of in polymeren op waterbasis mogelijk te maken.

20 Het aantal carbodiimidefuncties in de verbindingen van formule (1), (2), (3) en (4) is $[x+x(k+1)+y+y(n+p)]$. Aangezien de verbindingen oligomeer zijn, zullen deze moleculen van verschillend molecuulgewicht en samenstelling bevatten. Dit betekent dat de waarden van k, l, m, n, o, p, en eventueel 25 x en y in een molecuulmengsel verschillend kunnen zijn, en daarom moeten de waarden in de verbinding worden beschouwd als gemiddelde waarden.

Verder kunnen hierboven gedefinieerde oligomere verbindingen van de algemene formules (1), (2), (3), (4) volgens 30 de onderhavige uitvinding worden gebruikt als uitstekende verknopingsmiddelen voor waterige dispersies, emulsies of oplossingen van polymeren die carbonzuren bevatten. Deze verknopingsmiddelen harden uit bij lagere temperaturen.

9100578.

De combinatie van carbodiimidefuncties en verscheidene functionele groepen in een product veroorzaken een verhoogde verknopings-effectiviteit ten opzichte van de polycarbodiimide verknopingsmiddelen. Zowel de carbodiimidefuncties als de reactieve functionele groepen dragen bij aan de verknoping. De carbodiimidefuncties uit de formules (1), II), (3) en (4) reageren met de carbonzure groepen in de polymeren op waterbasis, waarbij een koppeling aan het polymeer plaatsvindt.

De reactieve functionele groepen dragen, afhankelijk van het type op, verschillende wijze bij aan de verknoping:

- door reacties met reactieve functies in de polymeren op waterbasis. Specifieke voorbeelden hiervan in de onderhavige uitvinding zijn verbindingen van de formules (1), (2), (3) en (4), waarbij de reactieve functionele groep een reactief ringsysteem is, zoals een aziridine-, een azetidine- of een epoxidering, of waarbij de reactieve functionele groep een alkoxysilane is. Aziridine- en azetidinerings reageren met carbonzure groepen in polymeersystemen op waterbasis. Epoxide ringen reageren met aminofuncties welke aanwezig kunnen zijn in polymeersystemen op waterbasis. Alkoxysilane functies geven, na hydrolyse, een condensatiereactie met silanefuncties welke aanwezig kunnen zijn in polymeersystemen op waterbasis.

- door zelf-condensatiereacties. Specifieke voorbeelden hiervan in de onderhavige uitvinding zijn verbindingen van de formules (1), (2), (3) en (4), waarbij de reactieve functionele groepen alkoxysilanen zijn. Terwijl de carbodiimidefuncties reageren met de carbonzure groepen in polymeersystemen op waterbasis, reageren de alkoxysilanefuncties uit hetzelfde molecuul, na hydrolyse, met de alkoxysilanefuncties uit buurmoleculen. Hierdoor ontstaat een netwerk van Si-O-Si verbindingen door het verknoopte polymeer systeem heen en zijn de producten uitstekende toepasbare verknopingsmiddelen.

- door zelf-additiereacties. Specifieke voorbeelden hiervan in de onderhavige uitvinding zijn verbindingen van de formules (1), (2), (3) en (4), waarbij de reactieve functionele groep een aziridinerings is. Bij de reacties met de aziridinerings is er een competitie tussen een additie aan de carbonzure groep in polymeren op waterbasis en een zelf-additie. Hierdoor kan een netwerk van gekoppelde ethyleenamine functies door het verknoopte systeem heen ontstaan, hoewel dit

minder dicht is dan bij bovengenoemde alkoxysilaanverbindingen.

De mogelijkheid om een netwerk van gekoppelde verknopingsmoleculen te vormen bij zowel de alkoxysilanafunctie als bij de aziridinering is de belangrijkste oorzaak dat een verhoogde verknopings-effectiviteit wordt waargenomen ten opzichte van polycarbodiimide verknopingsmiddelen. Een andere oorzaak van een verhoogde verknopings-effectiviteit is dat bij eenzelfde molecuulgewicht totaal meer functionele groepen aanwezig zijn.

Gedetailleerde beschrijving van de uitvinding

De oligomere verbindingen, welke carbodiimidefuncties en andere reactieve functionele groepen bevatten worden voorgesteld door de algemene formules (1), (2), (3) en (4). Hierin worden de groepen R^1 , R^2 , R^3 en R^4 gedefinieerd als groepen, die niet reactief zijn met carbodiimidefuncties of de groepen F^1 en F^2 . De groepen R^1 , R^2 , R^3 en R^4 kunnen echter wel substituenten bevatten die geen invloed hebben op de carbodiimidefunctionaliteit of de groepen F^1 of F^2 bij het gebruik van de verbindingen van de onderhavige uitvinding als verknopingsmiddel. Dit betekent dat de groepen R^1 , R^2 , R^3 en R^4 bijvoorbeeld alkyl- of alkoxyzijketens kunnen hebben of dat er urethaanfuncties aanwezig kunnen zijn in de hoofdketen. Verder zal de term 'aromaat' of 'aryl' indien de groepen R^1 , R^2 , R^3 en R^4 aromaatgroepen bevatten ook gesubstitueerde aromaten en gefuseerde aromaten omvatten, waarbij de substituenten evenals hierboven beschreven niet reactief zijn.

De niet-reactieve groep R^1 is een eenwaardige, eindstandige groep aan het carbodiimidefunctionele oligomeer. R^1 is gekoppeld aan R^2 , R^3 , of R^4 door een carbodiimidefunctie. R^1 kan het residu zijn van een monoisocyaanaat, waarvan de isocyaanaatfunctie bijdraagt aan de carbodiimidevorming. In dat geval is de groep een koolwaterstof met bij voorkeur 1 tot 25 koolstofatomen en over het algemeen met 4 tot 20 koolstofatomen. R^1 kan een alkyl, alkenyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, of een aryl zijn, of een mengsel van deze groepen. Verder kan R^1 het residu zijn van een mono-additieproduct van een diisocyaanaat en een mono-amino- of mono-hydroxylverbinding waarvan de

9100578.

tweede isocyanaatfunctie bijdraagt aan de carbodiimidevorming. In dat geval is de groep R^1 een gesubstitueerde koolwaterstof, waarbij de substituent een groep $-NH(C=O)R^6$ is, waarbij R^6 gelijk is aan $-OR^7$ of NHR^7 . De groep R^7 kan een koolwaterstof zijn, bijvoorbeeld een alkylgroep met maximaal 10 koolstofatomen en bij voorkeur maximaal 6 koolstofatomen. De groep R^7 kan ook een hydrofiel segment zijn dat een polyalkoxygroep bevat, waarin met name ethoxyfuncties vertegenwoordigd zijn.

Het aantal alkoxyfuncties varieert zodanig dat het molecuulgewicht van het hydrofiel segment ligt tussen 100 en 10000, bij voorkeur tussen 500 en 2500 en met name tussen 1100 en 1800. Het hydrofiel segment kan tevens een zuurrest bevatten, zoals een sulfonzuurzout.

De groep R^2 is een tweewaardige, niet-reactieve organische groep en is een koolwaterstof. R^2 kan een alkyleen, alkenyleen, cycloalkyleen, cycloalkenyleen, of aryleengroep zijn of een mengsel hiervan en is over het algemeen het koolwaterstofresidu van een diisocyanaat waarvan de isocyanaatfuncties bijdragen aan de carbodiimidevorming.

De groep R^3 is een tweewaardige, niet-reactieve organische groep die hydrofiel segmenten bevat. Door de aanwezigheid van R^3 wordt de dispergeerbaarheid van het oligomeer in water of in waterige polymeerdispersies, emulsies of oplossingen verbeterd.

R^3 kan het residu zijn van een additieproduct van twee isocyanaat-groephoudende verbindingen en een polyalkoxydiol, een polyalkoxydiamine, een diol of diamine die een polyalkoxygroep als zijketen heeft, of een diol of diamine die een polyalkoxyzijketen heeft die sulfonzure zouten bevat. Over het algemeen zijn de isocyanaat-groephoudende verbindingen diisocyanaten. De resterende isocyanate groepen van het additieproduct dragen bij aan de carbodiimidevorming. De groep R^3 bevat hydrofiel segmenten die bestaan uit polyalkoxyketens, die met name ethoxyfuncties bevatten. De hydrofiel segmenten zijn over het algemeen polyalkoxygroepen en het aantal alkoxyfuncties varieert zodanig dat het molecuulgewicht van het hydrofiel segment ligt tussen 100 en 10000, bij voorkeur tussen 500 en 2500 en met name tussen 1100 en 1800. Het molecuulgewicht van het hydrofiel segment is een gemiddeld molecuulge-

wicht. Dit kan worden afgeleid door het aantal reactieve waterstofatomen te bepalen van het polyalkoxyhoudend product, bijvoorbeeld door het OH-getal te bepalen van de betreffende diol.

5 De groep R^4 vormt een verbinding tussen het carbodiimide oligomeer en een of meer reactieve functionele groepen, welke geen carbodiimide zijn. Over het algemeen is R^4 opgebouwd uit koolwaterstoffen en bevat de groep een urethane functie of een ureumfunctie. R^4 is het residu van een alifa-

10 tische, cycloalifatische of aromatische diisocynaat, waarvan een isocyanate functie bijdraagt aan de carbodiimidevorming. De tweede isocynaatfunctie vormt een additieproduct met een groep met een actief waterstofatoom welke is verbonden met, of welke een deel is van, de reactieve functionele groep of groepen.

15 Het actieve waterstofatoom kan zich bevinden in een amino- of hydroxyfunctie welke direct is verbonden met de reactieve functionele groep of groepen, of welke is verbonden met de reactieve functionele groep of groepen via een koolwaterstof, zoals een alkyl, cycloalkyl of arylgroep. Daarnaast is

20 het mogelijk dat het actieve waterstofatoom deel uitmaakt van een reactieve functionele groep, zoals de aminofunctie in thiazolidine.

De groep R^5 is een vertakkingspunt tussen het carbodiimide oligomeer en een of meer reactieve functionele groepen. R^5 kan het residu zijn van een additieproduct van twee

25 alifatische, cycloalifatische, of aromatische diisocyanaten en een dihydroxy-, diamino-, of aminohydroxyverbinding welke een of meer reactieve groepen in de keten of de zijketen heeft.

Een andere mogelijkheid is dit R^5 het residu is van een additieproduct tussen diisocyanaten en een polyamino of

30 polyhydroxylverbinding, waarbij een deel van de isocyanate functies is verbonden met een reactieve functionele groep op analoge wijze als bij R^4 . In beide gevallen dragen de resterende isocyanate functies van het additieproduct bij aan de

35 carbodiimidevorming.

De groepen R^2 , R^3 en R^4 zijn tweewaardige groepen en bevatten doorgaans niet-reactieve, eventueel gesubstitueerde, koolwaterstofgroepen. Deze koolwaterstoffen bevatten niet meer dan 25 koolstofatomen en doorgaans niet meer dan 20 koolstof-

9100578.

atomen. Over het algemeen ligt het aantal tussen 1 en 10. De koolwaterstoffen kunnen zijn afgeleid van alkyl, alkenyl, cycloalkyl, cycloalkenyl of arylfuncties of mengsels hiervan.

De groep Q kan een groep R^1 of een groep R^4-F^1 zijn, of is het residu van een organische verbinding, welke functioneert als vertakkingspunt. Wanneer Q het residu is van een organische verbinding welke functioneert als vertakkingspunt kan het het residu zijn van een polyisocyanate, waarvan de isocyanaatfuncties bijdragen aan de carbodiimidevorming in het oligomeersysteem. Een andere mogelijkheid is dat Q het residu is van een additieproduct tussen di- of polyisocyanaten en di- of polyolen, di- of polyamines en/of di- of poly amino-hydroxylverbindingen, waarvan de resterende isocyanaatfuncties bijdragen aan de carbodiimidevorming. De groep Q kan reactieve functionele groepen zoals F^1 bevatten.

De groepen F^1 en F^2 zijn of bevatten een reactieve functionele groep welke geen carbodiimidefunctie is. Ze kunnen tevens een mengsel zijn van verschillende functionele groepen. De reactieve functionele groep kan iedere functionele groep zijn die reactief is ten opzichte van functionele groepen in een waterige dispersie, emulsie of oplossing van polymeren die carbonzure groepen bevat, of die in staat is tot zelf-condensatie (eventueel na hydrolyse) of zelf-additie. De reactieve functionele groepen kunnen zijn: halogenen, alkenylen, aryl-enen, alkynylen, aryl-ylenen, alkadienen, aldehyden, dialkylacetalen, dithioacetalen, ketonen, onverzadigde aldehyden, ketonen of carbonzure esters, nitrilen, iminen, alkylalkoxy silanen, alkoxy silanen, anhydriden, gemengde anhydriden, oxime-beschermde diisocyanaten, diketonen, ketoesters, thioke- toesters, thioesters, thioketothioesters, of een mengsel waarin twee of meer van deze groepen zijn. Een andere mogelijkheid is dat de reactieve functionele groepen reactieve ringsystemen zijn of bevatten. Zo'n reactief ringsysteem kan iedere ring zijn die opengaat bij een nucleofiele of electrofiele aanval. Zo'n reactief ringsysteem kan iedere 3, 4, 5, 6, 7 of 8 ring zijn die één of meer stikstofatomen en/of zuurstofatomen en/of zwavelatomen en/of ketofuncties en/of thioketofuncties bevat. Voorbeelden van deze ringsystemen zijn: aziridinen, epoxiden, thiiranen, azirinen, oxirenen, thiirenen, azetidinen, oxetanen, thietanen, β -lactamen, β -lactonen, thiethanonen, fura-

9100578.

nen, pyrrolinen, dihydrofuranen, dihydrothiophenen, pyrrolidinen, tetrahydrofuranen, tetrahydrothiophenen, oxazolidinen, dioxolanen, oxathiolanen, thiazolidinen, imidazolinen, dithiolanen, pyrazolidinen, pyrazolinen, oxazolinen, thiazolinen, 5 imidazolinen, dioxolen, oxazolonen, pyrrolidonen, butyrolactonen, thiobutyrolactonen, butyrothiolactonen, thiobutyrothiolactonen, oxazolidonen, dioxolane-2-onen, thiazolidinonen, dihydropyridinen, tetrahydropyridinen, pyranen, dihydropyranen, tetrahydropyranen, barnsteen-zuur-anhydriden, barnsteen-zuur- 10 imiden, thiopyranen, dihydrothiopyranen, tetrahydrothiopyranen, dihydropyrimidinen, tetrahydropyrimidinen, hexahydropyrimidinen, dioxanen, morpholinen, thiamorpholinen, dithianen, triazinen.

De lengte van de oligomeerketens wordt bepaald door 15 de waarden van k en l en van n en p . De waarden van k en n kunnen zowel gelijk als verschillend zijn en liggen voor onvertakte systemen tussen 1 en 10, en bij voorkeur tussen 1 en 4. Voor vertakte systemen liggen deze waarden tussen 0 en 10 en bij voorkeur tussen 0 en 4.

20 De waarden van l en p kunnen zowel gelijk als verschillend zijn en liggen tussen 0 en 4, bij voorkeur tussen 0.01 en 2 en in het bijzonder tussen 0.1 en 0.8. De waarden van m en o kunnen zowel gelijk als verschillend zijn en liggen tussen 0 en 5 en bij voorkeur tusseen 0 en 1. De waarden van 25 q , r en s liggen tussen 1 en 6 en bij voorkeur tussen 1 en 3. De waarde van y ligt tussen 1 en 10 en bij voorkeur tussen 1 en 4. De waarde van x ligt tussen 0 en 10 en bij voorkeur tussen 0 en twee en in het bijzonder tussen 0 en 1.

Wanneer de totale waarde van l en p samen groter is 30 dan 0 en kleiner is dan $x+y$ bevat niet iedere oligomeerketen een hydrofiel segment. Het gewichtspercentage aan hydrofiële segmenten kan liggen tussen 0 en 30 %, is bij voorkeur meer dan 2 % en in het bijzonder tussen 10 en 20 %.

In de onderhavige uitvinding wordt tevens het proces 35 verschaft om oligomere verbindingen volgens formules (1), (2), (3) en (4) te bereiden. In dit proces vindt een reactie plaats tussen diisocyanaten, eventueel monoisocyanaten, eventueel polyisocyanaten, hydrofiële diolen en/of diamines en/of hydroxylamines, eventueel polyolen en/of polyamines en/of po- 40 lyhydroxylamines. Onder invloed van een katalysator worden

carbodiimides gevormd en de reactie wordt gestopt bij een bepaald isocyanaatgehalte van het reactiemedium. Vervolgens reageren de resterende isocyanaatgroepen in het gevormde oligomeer uit met een product dat tenminste een reactief waterstofatoom bevat en tenminste een reactieve functionele groep, welke geen carbodiimidegroep is.

In het eerste stadium van het proces wordt een mengsel van diisocyanaten, eventueel monoisocyanaten, eventueel polyisocyanaten, diolen en/of diamines en/of hydroxylamines met extra hydrofiele groepen, eventueel polyolen en/of polyamines en/of polyhydroxylamines onder roeren verwarmd, waarbij onder invloed van een katalysator carbodiimidefuncties worden gevormd en koolzuurgas vrijkomt en de waterstofactieve verbindingen inreageren. Geschikte katalysatoren voor de reactie waarbij carbodiimide wordt gevormd zijn fosfolenen, fosfoleenoxydes, of geoxideerde fosfoleensulfides. Een veelgebruikte katalysator is 2,5-dihydro-3-methyl-1-fenylfosfol-1-oxide. De reactietemperatuur kan variëren tussen 60 en 180°C. Bij gebruik van alifatische of cycloalifatische isocyanaten wordt bij voorkeur een temperatuur tussen 120 en 160°C gebruikt en bij gebruik van aromatische isocyanaten is de meest geschikte temperatuur 80-120°C. De reactie wordt gestopt door het reactiemengsel af te koelen wanneer een gewenst isocyanaatgewichtsperscentage is bereikt in het reactiemedium. Het uiteindelijke gehalte aan isocyanaat is maatgevend voor de gemiddelde lengte van de oligomeerketens. Na afkoelen worden in het tweede stadium van het proces de reactieve functionele groepen geïntroduceerd door reactie van de resterende isocyanaatgroepen in het gevormde oligomeer met een product dat tenminste een reactief waterstofatoom bevat en de gewenste reactieve functionele groep of groepen. Het reactieve waterstofatoom kan zich bevinden in een amino of hydroxylverbinding welke direct is verbonden met de reactieve functionele groep, of welke is verbonden met de reactieve functionele groep of groepen via een koolwaterstof. Daarnaast is het mogelijk dat het actieve waterstofatoom deel uitmaakt van de reactieve functionele groep. De reactie tussen de resterende isocyanaatgroepen in het gevormde oligomeer en het product met de reactieve waterstofatomen wordt bij een lagere temperatuur uitgevoerd dan de carbodiimidevormingsreactie. Wanneer dit reactieve waterstof-

atoom aanwezig is in een hydroxyfunctie kunnen temperaturen tussen 30 en 100°C worden gebruikt. Wanneer dit reactieve waterstofatoom aanwezig is in een aminofunctie kan de reactie in omgevingstemperatuur worden uitgevoerd, bijvoorbeeld bij 5 15-30°C.

Bij gebruik van een monoisocyanaat in het reactiemengsel zal een product ontstaan dat groep R^1 bevat in verbindingen van oligomeren volgens formule (1)-(4). Het monoisocyanaat kan ieder monoisocyanaat zijn waaraan geen functionele 10 groepen gekoppeld zijn die kunnen reageren met carbodiimide- functies of met de andere reactieve functionele groepen. Enkele voorbeelden zijn butylisocyanaat, octylisocyanaat en fenylisocyanaat.

Een monoisocyanaat kan ook vooraf gemaakt worden door 15 een diisocyanaat te laten reageren met een verbinding met een reactief waterstofatoom, zoals een amine of met name een alkanol. De gebruikte diisocyanaat kan, maar hoeft niet dezelfde te zijn als de andere diisocyanaat groepen in het reactiemengsel. De verbinding met het reactieve waterstofatoom bevat 20 tussen 1 en 10 koolstofatomen, en bij voorkeur tussen 1 en 6 koolstofatomen. Voorbeelden zijn methanol, ethanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol. De reactie tussen de diisocyanaat en een alkanol kan gekatalyseerd worden door bijvoorbeeld een metaal-carbonzuurzout, bijvoorbeeld een tin-zout zoals tinoc- 25 toaat of dibutyltindodecanoat. De reactie tussen een amine en een diisocyanaat hoeft niet te worden gekatalyseert.

De diisocyanaten die in het proces van de onderhavige uitvinding gebruikt worden kunnen alifatische, cycloalifatische of aromatische diisocyanaten zijn. In het algemeen bevat- 30 ten ze maximaal 20 koolstofatomen en in het bijzonder hoogstens 15 koolstofatomen. Voorbeelden van geschikte diisocyanaten zijn 2,4-tolueendiisocyanaat, 2,6-tolueendiisocyanaat en mengsels hiervan, dicyclohexylmethane-4,4'-diisocyanaat, 3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanaat en 35 hexyl-1,6-diisocyaat.

Door toevoeging van een hydroxylverbinding, amine, diol, diamine of hydroxylamine met extra hydrofiele groepen kunnen hydrofiele segmenten in de verbinding van de onderhavige uitvinding worden gebracht. Deze hydrofiele groepen bevat- 40 ten polyalkoxyketens, met daarin met name ethoxyfuncties en

kunnen zowel in de hoofdketen als in de zijketen van een diol, diamine of hydroxylamine voorkomen. Om een extra goede water-dispergeerbaarheid te verkrijgen kunnen overeenkomstige hydroxylverbindingen, aminen, diolen, diaminen of hydroxylaminen een polyalkoxy-zijketen hebben die een zuurrest bevat, bijvoorbeeld een sulfonzuur zout. De hydroxylverbinding, amine, diol, diamine of hydroxylamine met extra hydrofiele groepen reageert met de isocynaatfunctie waarbij een urethaan of een ureum functie ontstaat. Met name diolen met extra hydrofiele groepen zijn zeer geschikt, zoals diolen die polyalkoxyketens bevatten en met name daarin ethoxyfuncties. Het molecuulgewicht van deze diolen varieert tussen 100 en 10000, bij voorkeur tussen 500 en 2500 en met name tussen 1100 en 1800. Enkele voorbeelden zijn 2-(hydroxymethyl)-2-[(gealkoxyleerde)hydroxymethyl]-butaan-1-olen, waarin de geoxyalkyleerde groepen polyethoxygroepen of polyethoxy-polypropoxy-copolymeren zijn en die eventueel zuurresten zoals sulfonzuren zouten kunnen bevatten.

Wanneer een vertakte versie van de verbinding wordt gemaakt, kan het reactiemengsel in het eerste stadium ook een polyisocynaat of polyisocynaat oligomeer bevatten, waarmee een product wordt bedoeld dat tenminste 3 isocynaatfuncties bevat. Een polyisocanaat oligomeer kan worden gemaakt door reactie tussen een mengsel van di- en/of polyisocyanaten en diolen, diaminen, hydroxylaminen, polyolen, polyaminen en/of polyhydroxylaminen. Een andere mogelijkheid is dat tijdens het eerste stadium van het proces vertakte oligomeerketens worden gevormd door aan het reactiemengsel polyolen, polyaminen of hydroxylaminen toe te voegen. Enkele geschikte voorbeelden zijn trimethylolpropan, erythritol, diethyleen triamine, triethyleentetraamine. Wanneer polyamines worden gebruikt kunnen ze over het algemeen beter na de polycarbodiimidevorming worden toegevoegd, in verband met een kans op verkleuring of gclering van het reactiemengsel.

De reactie waarbij carbodiimidefuncties worden gevormd wordt voortgezet tot een gewenst isocynaatgewichtshalte in het reactiemengsel is bereikt; dit is minder dan 20%. Het isocynaatgehalte kan worden bepaald door titratie: overmaat van een secundair amine wordt toegevoegd aan een monster uit het reactiemengsel en de overmaat wordt teruggetitreerd

met zuur. De hoogte van het isocyanaatgehalte is bepalend voor de gemiddelde lengte van de oligomeerketens en het gemiddeld aantal carbodiimidefuncties per oligomeerketen. Hoe lager het isocyanaatgehalte is, hoe verder de reactie verlopen is en hoe 5 langer de oligomeerketens zijn. Over het algemeen wordt het eerste stadium van het proces voortgezet tot een isocyanaatgehalte van minder dan 12% is bereikt en bij voorkeur een gehalte van minder dan 8%. Wanneer met het proces wordt door-
gegaan tot zeer lage isocyanaatgehaltenes, zal het eindproduct 10 een ongewenst hoog molecuulgewicht krijgen; de viscositeit zal daardoor te sterk oplopen en het eindproduct zal slechter opneembaar zijn in water. Daarom zal het eerste stadium van het proces over het algemeen bij een minimaal isocyanaatgehalte van 1% worden gestopt en bij voorkeur bij een minimaal gehal-
15 te van 2%. Wanneer het gewenste isocyanaatgehalte is bereikt wordt het reactiemengsel afgekoeld om de carbodiimidevorming te stoppen, of tenminste sterk te vertragen.

In het tweede stadium van het proces worden de reactieve functionele groepen geïntroduceerd door reactie van de 20 resterende isocyanaatgroepen in het gevormde oligomeer met een product dat tenminste een reactief waterstofatoom bevat en de gewenste reactieve functionele groep of groepen. Het reactieve waterstofatoom kan zich bevinden in een amino of hydroxylverbinding welke direct is verbonden met de reactieve functionele
25 groep, of welke is verbonden met de reactieve functionele groep of groepen via een koolwaterstof. Daarnaast is het mogelijk dat het actieve waterstofatoom deel uitmaakt van de reactieve functionele groep.

De verbindingen met een reactief waterstofatoom kunnen 30 reactieve ringsystemen zijn die een reactief waterstofatoom bevatten, zoals 2-methylaziridine, 4,4,-dimethyloxazolidine en thiazolidine. Een andere mogelijkheid is dat het reactieve waterstofatoom zich bevindt in een amino of hydroxylverbinding welke gekoppeld is aan een reactief ringsysteem of
35 aan een andere reactieve functionele groep, eventueel via een alkyl-, cycloalkyl- of arylgroep. Voorbeelden hiervan zijn 1-(2-hydroxyethyl)-ethyleenimine, glycidol, N-cyclohexyl-3-hydroxyazetidine, 2-ethyl-3-hydroxyethyl-2-methyloxazolidine, 4-ethyl-4-hydroxymethylox-
40 azoline, allylalcohol, methylethyl-ketonoxime, 1-amino-3-

(triethoxysilyl)propaan, 1-amino-3-(trimethoxysilyl)propaan. Bovendien is het mogelijk dat het reactieve waterstofatoom zich bevindt in een hydroxyl- of aminoverbinding, welke eventueel via alkyl-, cycloalkyl- of arylgroepen gekoppeld is aan meer dan een reactieve functionele groep. Een voorbeeld hiervan is di(3-trimethoxysilylpropyl)amine. Verbindingen met twee of meer reactieve waterstofatomen kunnen in het tweede stadium van het proces worden toegevoegd om een groep R^5-F^2 in de verbinding in te bouwen. Een voorbeeld hiervan is N-(3-trimethoxysilylpropyl)-1,2-diaminoethaan.

R^1 kan ook in het tweede stadium van de reactie worden ingevoerd door reactie van een deel van de resterende isocyanaatfuncties met een produkt dat tenminste een reactief waterstofatoom bevat, zoals een hydroxylverbinding of een amine. Voorbeelden zijn methanol, propanol, butanol, dibutylamine, dimethylaminoethanol, polyalkoxyamine.

De reaktie tussen de resterende isocyanaatfuncties en hydroxylverbindingen kan gekatalyseerd worden door bijvoorbeeld een metaalcarbonzuur zout, bijvoorbeeld een tinzout zoals tinooctoaat of dibutyltindodecanoaat.

Afhankelijk van de aanwezigheid en verhouding van bovengenoemde typen componenten worden verbindingen volgens formule (1), (2), (3) of (4) gevormd of een mengsel hiervan.

Het totale reactieproces wordt onder inerte omstandigheden uitgevoerd, gezien de hoge reactiviteit van een deel van de reactiecomponenten en de hoge temperaturen die in het eerste deel van het reactieproces worden gebruikt. Het reactieproces wordt daarom bij voorkeur in een inerte atmosfeer uitgevoerd, zoals bijvoorbeeld onder stikstof-, helium-, of argongas.

Het proces van de onderhavige uitvinding kan zowel oplosmiddelvrij als in een oplosmiddel of oplosmiddelsysteem worden uitgevoerd. Tevens is het mogelijk dat het eerste stadium van het proces oplosmiddelvrij wordt uitgevoerd en de oplosmiddelen na de carbodiimidevorming worden toegevoegd. Dit oplosmiddel of oplosmiddelsysteem mag niet reactief zijn ten opzichte van de carbodiimidefuncties of van de reactieve functionele groepen. Indien het oplosmiddel of oplosmiddelsysteem al in het eerste stadium van het proces wordt gebruikt moet het vanwege de hoge temperaturen een relatief hoog kook-

punt of kooktraject hebben, bijvoorbeeld boven 120°C. Wanneer het na de carbodiimidevorming wordt toegevoegd kan het kookpunt of kooktraject lager zijn. De verbindingen van de onderhavige uitvinding worden bij uitstek gemaakt om als verknopingsmiddelen in waterige polymeersystemen gebruikt te worden. De te gebruiken oplosmiddelen moeten daarom mengbaar met water, of tenminste gedeeltelijk mengbaar met water zijn. Voorbeelden van dergelijke oplosmiddelen zijn: methylacetaat, ethylacetaat, N-methyl-pyrrolidone, dimethylformamide, methoxypropylacetaat, ethoxypropylacetaat, methoxybutylacetaat, ethoxybutylacetaat, diglycoldimethylether, diglycoldiethylether, methylglycolacetaat, ethylglycolacetaat, butylglycolacetaat acetone, methylethyl ketone, methylisobutyl ketone, propyleencarbonate en verwante oplosmiddelen.

Verbindingen van de onderhavige uitvinding welke carbodiimidefuncties, reactieve functionele groepen en bij voorkeur hydrofiele segmenten bevatten kunnen worden gebruikt als verknopingsmiddelen in waterige dispersies, emulsies of oplossingen van polymeren die carbonzure groepen bevatten, zoals polyurethaandispersies, polyacrylaatdispersies, of polymethacrylaatdispersies. Dit type verknopingsmiddelen hardt uit bij lagere temperaturen.

De combinatie van carbodiimiden en één of meer typen van een reactieve functionele groep in een verbinding volgens formule (1), (2), (3) en/of (4) veroorzaken een verhoogde verknopings-effectiviteit ten opzichte van de polycarbodiimide verknopingsmiddelen. Zowel de carbodiimidefuncties als de reactieve functionele groepen dragen bij aan de verknoping, zoals reeds beschreven.

In de verbindingen van de onderhavige uitvinding kunnen naast de beschreven hydrofiele segmenten ook polaire hetero-atomen bijdragen aan een goede dispergeerbaarheid van het systeem in water of waterige polymeersystemen. Indien de verbindingen volgens formule (1), (2), (3) of (4) worden gebruikt als verknopingsmiddel, moeten de reactieve functionele groepen met functionele groepen uit het waterige polymeersysteem, of met elkaar, kunnen reageren voor dat een belangrijk deel gehydrolyseerd wordt. In een aantal gevallen vindt echter een reactie van de functionele groep met water plaats voorafgaand aan de verknoping. Dit is bijvoorbeeld het geval wan-

neer de functionele groepen nitrillen, dialkylacetalen, dit-
hioalkylacetalen, alkoxy-silanen of alkylalkoxy-silanen zijn.
Zeer geschikte reactieve functionele groepen zijn de aziridine
of epoxideringen en de alkoxy-silanen of alkylalkoxy-silanen.

5 Wanneer aziridinen als functionele groep in de oligomere ver-
binding naast de carbodiimidefuncties aanwezig zijn wordt een
verhoogde verknopings-effectiviteit ten opzichte van polycar-
bodiimide verknopingsmiddelen verkregen. Oorzaak is, zoals
reeds beschreven, dat de vorming van een netwerk van ethy-
10 leenaminefuncties door het verknoopte systeem heen mogelijk is
en bovendien dat er bij een vergelijkbaar molecuulgewicht meer
functionele groepen aanwezig zijn.

Oligomere verbindingen volgens formule (1), (2), (3)
en (4) met alkoxy-silaangroepen als reactieve functionele groep
15 bieden het grote voordeel dat ze laag-toxisch en niet-mutageen
zijn. Bovendien wordt met dit type product nog een grotere
verknopings-effectiviteit bereikt dan bij het gebruik van de
aziridine-houdende producten. Bij de toepassing als verknop-
pingsmiddel van het oligomeer reageren de carbodiimiden met de
20 carbonzuren in de polymeren op waterbasis, terwijl de
alkoxy-silaanfuncties uit hetzelfde molecuul eerst gehydroly-
seerd worden, waarna door een condensatiereactie van de ge-
vormde silanolen Si-O-Si-banden ontstaan met buurmoleculen.

De procedure om de verknopingsmiddelen van de onder-
25 havige uitvinding toe te passen is zeer eenvoudig. De oligome-
re verbindingen volgens formule (1), (2), (3), en (4) met als
functionele groepen aziridinen, epoxiden, azetidinen, of al-
koxy-silanen, welke gebruikt worden als verknopingsmiddel, zijn
goed in water, of in dispersies, emulsies, of oplossingen van
30 polymeren die carbonzuren bevatten te dispergeren.

De concentratie van de verbindingen van de onderhavi-
ge uitvinding bij gebruik als verknopingsmiddel kan sterk va-
riëren. Geschikte concentraties zijn tussen 0.5 en 30% en bij
voorkeur tussen 2 en 15%.

35 Meestal kunnen de verknopingsmiddelen van de onderha-
vige uitvinding, vooral als het gemiddeld molecuulgewicht be-
trekkelijk laag is, eenvoudig met de hand in water of waterige
dispersies, emulsies, of oplossingen van polymeren die carbon-
zuren bevatten, worden ingeroerd en zijn er geen extra
40 emulgatoren nodig. Van de dispersies, emulsies of oplossingen

van polymeren die carbonzure groepen bevatten kunnen, na toevoeging van de verknopingsmiddel verknoopte coatings worden gemaakt door het waterige mengsel op een ondergrond uit te strijken, of te spuiten en vervolgens de vluchtige bestanddelen te laten verdampen. Op deze wijze kunnen bijvoorbeeld coatings worden aangebracht op leer of kunstleer.

Extra emulgatoren of oplosmiddelen, nodig om andere additieven in een formulering te dispergeren, kunnen echter probleemloos worden gebruikt wanneer ze de functie van de carbodiimides en de andere functionele groepen niet hinderen.

In een toe te passen formulering kunnen, naast de verknopingsmiddelen van de onderhavige uitvinding en de te verknoepen polymeer dispersie, emulsie, of oplossing, tevens probleemloos andere componenten, zoals bindmiddelen, kleurstoffen, pigmenten, of siliconen aanwezig zijn. Voorwaarde is dan wel dat ze geen invloed uitoefenen op de verknoping, of, indien dat wel het geval is, dat een optimaal resultaat wordt behaald.

Verbindingen van de onderhavige uitvinding kunnen ook als verknopingsmiddel worden gebruikt in niet-waterige oplossingen van polymeren die carbonzure groepen bevatten, dus in systemen met organische oplosmiddelen. Onder deze omstandigheden verloopt de verknoping veel sneller dan in waterige systemen en vaak ongewenst snel.

Verscheidene aspecten uit de onderhavige uitvinding worden geïllustreerd in de hierna volgende voorbeelden. Deze voorbeelden zijn alleen ter illustratie toegevoegd en vormen geen beperking voor de claims van de uitvinding.

Bij alle voorbeelden waarin oligomere verbindingen volgens de formules (1), (2), (3) of (4) werden bereid werd tijdens het reactieproces stikstofgas over het reactiemengsel geleid.

Voorbeeld I

Bereiding van een verbinding volgens de algemene formule (4), die carbodiimidefuncties bevat en als reactieve functionele groep 2-methylaziridine.

Onder stikstofatmosfeer werd 21.0 g (0.35 mol) 1-propanol binnen 6 tot 8 uur onder roeren toegevoegd aan 77.7 g (0.35 mol) 3-isocyanatomethyl-3,5,5,-trimethylcyclohexyliso-

cyanaat (verkrijgbaar bij Huls als Isoforondiisocynaat, en in het vervolg aangeduid als IPDI) en 0.01 g tinocctoat bij 20-25°C. Na laten staan gedurende de nacht werden 233.1 g (1.05 mol) IPDI, 2.4 g 2,5-dihydro-3-methyl-1-fenylfosfol-1-oxide (verkrijgbaar bij Merck) en 122.4 g diethyleenglycoldimethylether toegevoegd en het mengsel werd onder roeren verwarmd tot 150°C. Het met roeren en verwarmen werden bij 150°C voortgezet tot een isocynaatgehalte van 3.6-4% in het reactiemengsel was bereikt. Het reactiemengsel werd afgekoeld tot 20°C. Na opnieuw het isocynaat gehalte te hebben bepaald werd onder roeren een equivalente hoeveelheid 2-methylaziridine toegevoegd en het reactiemengsel werd een uiteindelijk vaste-stof gehalte van 50% gegeven door extra diethyleenglycoldimethylether toe te voegen. Het mengsel werd nog 15 min. geroerd bij omgevings-temperatuur.

Voorbeeld II

Bereiding van een verbinding volgens de algemene formule (3), die carbodiimidefuncties bevat en als reactieve functionele groepen twee 2-methylaziridinen.

Een mengsel van 222 g (1.00 mol) IPDI en 2.4 g 2,5-dihydro-3-methyl-1-fenylfosfol-1-oxide in 189 g methoxypropylacetaat werd onder roeren verwarmd tot 150°C. Het roeren en verwarmen werden bij 150°C voortgezet tot een isocynaatgehalte van 5.5-6% in het reactiemengsel was bereikt. Het reactiemengsel werd afgekoeld tot 20°C. Na opnieuw het isocynaatgehalte te hebben bepaald werd onder roeren een equivalente hoeveelheid 2-methylaziridine toegevoegd en het reactiemengsel werd een uiteindelijk vaste-stof gehalte van 50% gegeven door extra methoxypropylacetaat toe te voegen. Het mengsel werd nog 15 min. geroerd bij omgevingstemperatuur.

Voorbeeld III

Bereiding van een verbinding volgens de algemene formule (3), met twee reactieve groepen, waarvan elk 2-methylaziridine was.

De procedure van voorbeeld II werd herhaald, met dien verstande, dat er geen oplosmiddel werd gebruikt en de reactie bij 150°C werd voortgezet tot het isocynaatgehalte 12-13 gew-% bedroeg.

Voorbeeld IV

Bereiding van een verbinding volgens de algemene formule (3) met vier reactieve functionele groepen, waarvan elk een trimethoxysilaan groep is.

- 5 De procedure van voorbeeld II werd herhaald, met dien verstande, dat in plaats van propyleenimine een equivalente hoeveelheid di-(3-methoxysilylpropyl)amine (verkrijgbaar by Union Carbide Corporation als Silane Y-9492), werd gebruikt.

Voorbeeld V

- 10 Bereiding van een verbinding volgens de algemene formule (4), met carbodiimidefuncties en hydrofiele segmenten en als eindstandige groep een aziridinerig.

Onder stikstofatmosfeer werd 21.3 g (0.355 mol) 1-propanol binnen 6 tot 8 uur onder roeren toegevoegd aan 78.7
 15 g (0.355 mol) IPDI en 0.01 g tinocatoat bij 20-25°C. Na laten staan gedurende de nacht staan werden 196.3 g (0.884 mol) IPDI, 74.1 g (0.063 mol) van een 2-(hydroxymethyl)-2- [(geethoxyleerde)hydroxymethyl]-butaan-1-ol met een molecuulgewicht van ca. 1180 (verkrijgbaar bij Th Goldschmid AG als
 20 Tegomer D-3403 en in het vervolg aangeduid als Tegomer D-3404) en 2.4 g 2,5-dihydro-3-methyl-1-fenylfosfol-1-oxide toegevoegd, waarna het mengsel onder roeren werd verwarmd tot 150°C. Het roeren en verwarmen werden bij 150°C voortgezet tot
 25 was bereikt. 333 g Methoxypropylacetaat werd toegevoegd en het reactiemengsel werd afgekoeld tot 80°C. Na opnieuw het isocyaanaat gehalte te hebben bepaald, werden onder roeren 0.95 equivalent 1-(2-hydroxyethyl)ethyleenimine en 0.075 g dibutyl-tin-
 30 docanaat toegevoegd. Aan het reactiemengsel werd een uiteindelijke vaste-stof gehalte van 50% gegeven door extra methoxypropylacetaat toe te voegen. Na 1 uur roeren bij 80°C werd het reactiemengsel afgekoeld. Bij glc analyse bleek minder dan 50 ppm 1-(2-hydroxyethyl)ethyleenimine achtergebleven te zijn. In het IR-spectrum was een klein restisocyaanaatsignaal waarneem-
 35 baar, dat na 7 dagen verdwenen was. De proefresultaten van de verknopingseigenschappen van het product zijn in Voorbeelden XXXVII en XXXIX vermeld en de resultaten van een reactiviteitsproef zijn in Voorbeeld VIII vermeld.

910 0578.

Voorbeeld VI

Bereiding van een verbinding volgens de algemene formule (4), zoals in voorbeeld V.

De procedure van Voorbeeld V werd herhaald, met dien verstande, dat in plaats van methoxypropylacetaat diethyleenglycoldimethylether werd gebruikt. Een vergelijkbaar product wat betreft reactiviteit en stabiliteit werd verkregen.

Voorbeeld VII

Bereiding van een verbinding volgens de algemene formule (4), met functionele groepen en hydrofiele segmenten, maar echter zonder reactieve functionele groepen of reactieve ringsystemen. Dit product is als vergelijkingsmateriaal gemaakt voor het onderzoeken van de producten van Voorbeelden V, X, XI, XII, XVIII, XIX, XXIX, XXX, XXXI, XXXV en XXXVI.

De procedure van Voorbeeld V werd herhaald, waarbij echter in dit geval de 1-(2-hydroxy-ethyl)ethyleneimine werd vervangen door dimethylethanolamine. De proefresultaten van de verknopingseigenschappen van het product zijn in Voorbeelden XXXVII, XXXVIII, XL en XLI vermeld en die van een reactiviteitsproef in Voorbeeld VIII.

Voorbeeld VIII

Evaluatie van een reactiviteitsproef van de producten van de Voorbeelden V en VII.

De reactiviteit van de producten van Voorbeeld V en VII en van een aziridine verknopingsmiddel, verkrijgbaar bij ICI-Resins bv onder de naam CX-100, werd met elkaar vergeleken door de reactie van de producten met de carbonzure groep in azijnzuur te volgen.

De producten van de Voorbeelden V en VII en CX-100 (50 g) werden bij 21°C gemengd met een 70% oplossing van azijnzuur in water (5 g) of met water (5 g). Na 3 min werd de temperatuur van de mengsels gemeten en de afname van de carbo-diimide functionaliteit werd gevolgd met behulp van IR spectroscopie.

De resultaten zijn vermeld in Tabel A.

Tabel A

5	Verknopings- middel (a)	toeg. substr. (b)	temp. na 3 min	relatieve carbodiimide concentratie na (c)			
				5 min	15 min	30 min	100 min
	Voorb. V	H ₂ O	22	100	100	100	100
	Voorb. V	HAc	60	19	12	4	2
	Voorb. VII	H ₂ O	22	100	100	100	100
10	Voorb. VII	HAc	32	30	18	7	2
	CX-100	H ₂ O	21				
	CX-100	HAc	28				
	Voorb. VII + CX-100	H ₂ O	22	100	100	100	100
15	Voorb. VII + CX-100	HAc	40	28	16	7	2

Opmerkingen bij Tabel A:

- (a) Voorb. V is het product uit Voorbeeld V.
- 20 Voorb. VII is het product uit Voorbeeld VII.
CX-100 is het aziridineverknopingsmiddel CX-100.
Voorb. VII + CX-100 is een mengsel van het product uit Voorbeeld VII en CX-100 bij gelijke gewichtsverhoudingen (van totaal 50 g).
- 25 (b) HAc is een oplossing van 70% azijnzuur in water.
- (c) De carbodiimide-afname wordt gevolgd door de afname van het absorptiesignaal in het IR-spectrum bij 2140 cm⁻¹ te meten. Als 100% geldt het signaal dat eenzelfde concentratie van het product van Voorbeeld V
- 30 of VII in het inerte oplosmiddel methoxypropylacetaat geeft.

De resultaten in Tabel A maken duidelijk dat de aanwezigheid van carbodiimidefuncties en aziridinefuncties in hetzelfde product (Voorbeeld V) een verhoogd effect geven wat

35 betreft de reactiviteit van dit product. Dit blijkt uit:

910 0578.

- Na de toevoeging van azijnzuur wordt een sterkere temperatuurstijging gemeten wanneer beide functies aanwezig zijn in een molecuul dan wanneer slechts een van de functionaliteiten aanwezig is, of dan wanneer er een mengsel aanwezig is van het zuivere aziridineverknopingsmiddel (CX-100) en het zuivere carbodiimideverknopingsmiddel (product uit Voorbeeld VII).
- De afname in de carbodiimidefunctionaliteit geschiedt veel sneller wanneer beide functionaliteiten in één molecuul aanwezig zijn vergeleken met producten met slechts één type functionaliteit of als vergeleken met een mengsel van een aziridineverknopingsmiddel (CX-100) en een polycarbodiimide verknopingsmiddel (Voorbeeld VII).

15 Voorbeeld IX

Bereiding van een verbinding volgens de algemene formule (4), die carbodiimidefuncties en hydrofiele segmenten bevat en als reactieve functionele groep een aziridineringsgroep.

Onder stikstofatmosfeer werd 21.3 g (0.355 mol) 1-Propanol binnen 6 tot 8 uur onder roeren toegevoegd aan 78.7 g (0.355 mol) IPDI en 0.01 g tinocroaat bij 20 °C. Na een nacht staan werden 240.1 g (1.082 mol) IPDI, 72.0 g (0.048 mol) van een polyethoxyglycol met een gemiddeld molecuulgewicht van ca. 1500 (afgeleid uit het OH-getal) en verkrijgbaar bij Hoechst als PEG-1500 S en 2.4 g 2,5-dihydro-3-methyl-1-fenylfosfol-1-oxide toegevoegd en het mengsel werd onder roeren verwarmd tot 150°C. Het roeren en verwarmen werd bij 150°C voortgezet tot een isocyanaatgehalte van 4.5-5 gew-% in het reactiemengsel was bereikt. 376 g Methoxypropylacetaat werd toegevoegd en het reactiemengsel werd afgekoeld tot 80°C. Na opnieuw het isocyanaatgehalte te hebben bepaald werd onder roeren 0.95 equivalent 1-(2-hydroxyethyl)ethyleenimine toegevoegd en 0.075 g dibutyl-tindocroaat. Aan het reactiemengsel werd een uiteindelijk vaste-stofgehalte van 50% gegeven door extra methoxypropylacetaat toe te voegen. Na een uur roeren bij 80°C werd het reactiemengsel afgekoeld. Bij glc-analyse bleek minder dan 50 ppm 1-(2-hydroxyethyl)ethyleenimine achtergebleven te zijn. In het IR-spectrum was een klein rest-isocyanaat signaal, dat na 7 dagen verdwenen was.

9100578.

Voorbeeld X

Bereiding van een verbinding volgens de algemene formule (4), die carbodiimidefuncties en hydrofiele segmenten bevat en als reactieve functionele groep een epoxidering.

- 5 De procedure van Voorbeeld V werd herhaald, waarbij echter in dit geval de 1-(2-hydroxyethyl)ethyleneimine werd vervangen door een equivalente hoeveelheid glycidol. De proefresultaten van de verknopingseigenschappen van het product zijn in Voorbeeld XXXVII vermeld.

10 Voorbeeld XI

Bereiding van een verbinding volgens de algemene formule (4), die carbodiimidefuncties en hydrofiele segmenten bevat en als reactieve functionele groep een 2-methylaziridine.

- 15 De procedure van Voorbeeld V werd herhaald, waarbij echter in dit geval de 1-(2-hydroxyethyl)ethyleneimine werd vervangen door een equivalente hoeveelheid 2-methylaziridine. De reactie met 2-methylaziridine werd zonder toevoeging van de katalysator dibutyl tinocetoat uitgevoerd bij 25-30°C. De
20 proefresultaten van de verknopingseigenschappen van het product zijn in Voorbeeld XXXVII vermeld.

Voorbeeld XII

- Bereiding van een verbinding volgens de algemene formule (4), die carbodiimidefuncties en hydrofiele segmenten
25 bevat en als reactieve functionele groep een N-cyclohexylazetidinerig.

- De procedure van Voorbeeld v werd herhaald, waarbij echter in dit geval de 1-(2-hydroxyethyl)ethyleneimine werd vervangen door een equivalente hoeveelheid N-cyclohexyl-3-hydroxyazetidine. De proefresultaten van de verknopingseigenschappen van het product zijn in Voorbeeld XXXVII vermeld.
- 30

Voorbeeld XIII

- Bereiding van een verbinding volgens de algemene formule (4), die carbodiimidefuncties en hydrofiele segmenten
35 bevat en als reactieve functionele groep een aziridinerig.

De procedure van Voorbeeld V werd herhaald, waarbij echter in dit geval na de reactie van 1-propanol en IPDI de

9100578.

daarna gebruikte IPDI werd vervangen door 233.7 g (0.892 mol) dicyclohexylmethaan-4,4'-diisocyaanaterwijl de gebruikte hoeveelheid Tegomer D3403 74.1 (0.063 mol) was.

Voorbeeld XIV

5 Bereiding van een verbinding volgens de algemene formule (4), die carbodiimidefuncties en hydrofiele segmenten bevat en als reactieve functionele groep 2-ethyl-2-methyl-oxazolidine.

De procedure van Voorbeeld V werd herhaald, waarbij
10 echter in dit geval de 1-(2-hydroxyethyl)ethyleenimine werd vervangen door een equivalente hoeveelheid 2-ethyl-3-hydroxy-2-methyloxazolidine.

Voorbeeld XV

Bereiding van een verbinding volgens de algemene for-
15 mule (4), die carbodiimidefuncties en hydrofiele segmenten bevat en als reactieve functionele groep 4,4-dimethyloxazolidine.

De procedure van Voorbeeld V werd herhaald, waarbij
echter in dit geval de 1-(2-hydroxyethyl)ethyleenimine werd
20 vervangen door een equivalente hoeveelheid 4,4-dimethyloxazolidine. De reactie met 4,4-dimethyloxazolidine werd zonder toevoeging van de katalysator dibutyl tinoctoaat uitgevoerd bij 25-30°C.

Voorbeeld XVI

25 Bereiding van een verbinding volgens de algemene formule (4), die carbodiimidefuncties en hydrofiele segmenten bevat en als reactieve functionele groep 4-ethyloxazoline.

De procedure van Voorbeeld V werd herhaald, waarbij
echter in dit geval de 1-(2-hydroxyethyl)ethyleenimine werd
30 vervangen door een equivalente hoeveelheid 4-ethyl-4-hydroxymethyloxazoline.

Voorbeeld XVII

Bereiding van een verbinding volgens de algemene for-
mule (4), die carbodiimidefuncties en hydrofiele segmenten
35 bevat en als reactieve functionele groep een thiazolidinering.

9100578.

De procedure van Voorbeeld V werd herhaald, waarbij echter in dit geval de 1-(2-hydroxyethyl)ethyleneimine werd vervangen door een equivalente hoeveelheid thiazolidine. De reactie met thiazolidine werd zonder toevoeging van de katalysator dibutyl tinocatoat uitgevoerd bij 25-30°C.

Voorbeeld XVIII

Bereiding van een verbinding volgens de algemene formule (3), die carbodiimidefuncties en hydrofiele segmenten bevat en als reactieve functionele groepen twee aziridineringen.

Een mengsel van 222 g (1.00 mol) IPDI, 81.4 g (0.069 mol) Tegomer D-3404) en 1.8 g 2,5-dihydro-3-methyl-1-fenylfosfol-1-oxide in 260 g methoxypropylacetaat werd onder roeren verwarmd tot 150°C. Er werd doorgedaan met roeren en verwarmen bij 150°C tot een isocyaanagehalte van 3.5-4% in het reactiemengsel was bereikt, en daarna werd het reactiemengsel afgekoeld tot 80°C. Na opnieuw het isocyaanagehalte te hebben bepaald werd onder roeren 0.95 equivalent 1-(2-hydroxyethyl)ethyleenimine toegevoegd en 0.075 g dibutyl-tindocanoat. Aan het reactiemengsel werd een uiteindelijk vaste-stofgehalte van 50% gegeven door extra methoxypropylacetaat toe te voegen. Na 1 uur roeren bij 80°C werd het reactiemengsel afgekoeld. Bij glc-analyse bleek minder dan 50 ppm 1-(2-hydroxyethyl)ethyleenimine achtergebleven te zijn. In het IR-spectrum was een klein restisocyaanagehalte, dat na 7 dagen verdwenen was.

De proefresultaten van de verknopingseigenschappen van het product zijn in Voorbeeld XXXVII vermeld.

Voorbeeld XIX

Bereiding van een versie van Voorbeeld VIII met lan- gere oligomeerketens.

De procedure van Voorbeeld XVIII werd herhaald, waarbij echter in dit geval het eerste stadium van het proces werd voortgezet tot er een isocyaanagehalte van 1.8-2.2% was bereikt. De proefresultaten van de verknopingseigenschappen van het product zijn in Voorbeeld XXXVII vermeld.

9100578.

Voorbeeld XX

Bereiding van een verbinding volgens de algemene formule (3), die carbodiimidefuncties en hydrofiele segmenten bevat en als reactieve functionele groepen twee methylaziridines.

5 De procedure van Voorbeeld XVIII werd herhaald, waarbij echter in dit geval de 1-(2-hydroxyethyl)ethyleneimine werd vervangen door een equivalent 2-methylaziridine. De reactie met 2-methylaziridine werd zonder toevoeging van de katalysator dibutyl tinoctoaat uitgevoerd bij 25-30°C.

10 Voorbeeld XXI

Bereiding van een verbinding volgens de algemene formule (3), die carbodiimidefuncties en hydrofiele segmenten bevat en als reactieve functionele groepen twee allylfuncties.

15 De procedure van Voorbeeld XVIII werd herhaald, waarbij echter in dit geval de 1-(2-hydroxyethyl)ethyleneimine werd vervangen door een equivalente hoeveelheid allylalcohol.

Voorbeeld XXII

Bereiding van een verbinding volgens de algemene formule (3), die carbodiimidefuncties en hydrofiele segmenten
20 bevat en als reactieve functionele groepen twee ketoxime-
beschermde isocyanaatfuncties.

De procedure van Voorbeeld XVIII werd herhaald, waarbij echter in dit geval de 1-(2-hydroxyethyl)ethyleneimine werd vervangen door een equivalente hoeveelheid methylethyl-
25 keton-oxime. De methylethylketon-oxime werd toegevoegd bij
20°C, waarna nog een uur bij 55-60°C werd geroerd.

Voorbeeld XXIII

Bereiding van een verbinding volgens de algemene formule (3), die carbodiimidefuncties en hydrofiele segmenten
30 bevat en als reactieve functionele groepen twee triethoxysilane functies.

De procedure van Voorbeeld XVIII werd herhaald, waarbij echter in dit geval de 1-(2-hydroxyethyl)ethyleneimine werd vervangen door een equivalente hoeveelheid 1-amino-3-
35 (triethoxysilyl)propan (verkrijgbaar bij Union Carbide Corporation als Silane A-1100 en in het vervolg aangeduid als Silane A-1100). De reactie met Silane A-1100 werd zonder toe-

voeging van de katalysator dibutyl tinocroaat uitgevoerd bij 25-30°C.

Voorbeeld XXIV

Bereiding van een verbinding volgens de algemene formule (3), die carbodiimidefuncties en hydrofiele segmenten bevat en als reactieve functionele groepen twee trimethoxysilane functies.

De procedure van Voorbeeld XXIII werd herhaald, waarbij echter in dit geval de Silane A-1100 werd vervangen door een equivalente hoeveelheid 1-amino-3-(trimethoxysilyl)propaan (verkrijgbaar bij Union Carbide Corporation als Silane A-1110 en in het vervolg aangeduid als Silane A-1110).

Voorbeeld XXV

Bereiding van een verbinding volgens de algemene formule (3), die carbodiimidefuncties en hydrofiele segmenten bevat en vier reactieve functionele groepen, waarvan elk een trimethoxysilane groep is

De procedure van Voorbeeld XXIII werd herhaald, waarbij echter in dit geval de Silane A-1100 werd vervangen door een equivalente hoeveelheid di-(3-trimethoxysilylpropyl)amine (verkrijgbaar bij Union Carbide Corporation als Silane Y-9492 en in het vervolg aangeduid als Silane Y-9492).

Voorbeeld XXVI

Bereiding van een verbinding volgens de algemene formule (3), die carbodiimidefuncties en hydrofiele segmenten bevat en twee functionele groepen, die bestaan uit een mengsel van trimethoxy- en triethoxysilanen.

De procedure van Voorbeeld XXIII werd herhaald, waarbij echter in dit geval de Silane A-1100 werd vervangen door een mengsel van een halve equivalente hoeveelheid Silane A-1100 en een halve equivalente hoeveelheid Silane A-1110.

Voorbeeld XXVII

Bereiding van een verbinding volgens de algemene formule (2), die carbodiimidefuncties en hydrofiele segmenten bevat en waarin de groep R^5-F^2 is afgeleid van een diamine met als substituent een trimethoxysilylpropylgroep en waarin beide

eindstandige functionele groepen trimethoxysilaan functies zijn.

De procedure van Voorbeeld XVIII werd herhaald, waarbij echter in dit geval het eerste stadium van het proces werd voortgezet tot een isocyanaatgehalte van 5.5-6% en 1-(2-hydroxyethyl)ethyleneimine werd vervangen door een mengsel van een halve equivalente hoeveelheid Silane A-1110 en een halve equivalente hoeveelheid N-(3-trimethoxysilylpropyl)-1,2-diaminoetaan (verkrijgbaar bij Union Carbide Corporation als Silane A-1120 en in het vervolg aangeduid als Silane A-1120). De reactie met het mengsel van Silane A-1110 en Silane A-1120 werd zonder toevoeging van de katalysator dibutyl tinocetoat uitgevoerd bij 25-30°C.

Voorbeeld XXVIII

15 Bereiding van een verbinding volgens de algemene formule (3), die carbodiimide functies en hydrofiele segmenten bevat, welke bestaan uit poly-gealkoxyeerde zijketens met als eindstandige groep een sulfonzuurzout, en als reactieve functionele groepen twee aziridinerings.

20 De procedure van Voorbeeld XVIII werd herhaald, waarbij echter in dit geval de Tegomer D3403 werd vervangen door een equivalente hoeveelheid 2-hydroxymethyl-(poly-gealkoxyeerde-[EO/PO gewichtsverhouding 85/15]-hydroxymethyl met eindstandig natriumsulfonaat)-butaan-1-ol, verkrijgbaar bij Th
25 Goldschmidt AG als Tegomer DS-3117 en in het vervolg aangeduid als Tegomer DS-3117.

Voorbeeld XXIX

Bereiding van een verbinding volgens de algemene formule (3), die carbodiimidefuncties en hydrofiele segmenten
30 bevat, welke bestaan uit poly-gealkoxyeerde zijketens met als eindstandige groep een sulfonzuurzout, en als reactieve functionele groepen twee trimethoxysilaan functies.

De procedure van Voorbeeld XXIV werd herhaald, waarbij echter in dit geval de Tegomer D3403 werd vervangen door
35 een equivalente hoeveelheid Tegomer DS-3117. De proefresultaten van de verknopingseigenschappen van het product zijn vermeld in Voorbeeld XXXVIII.

Voorbeeld XXX

Bereiding van een verbinding volgens de algemene formule (3), die carbodiimidefuncties en hydrofiele segmenten bevat, welke bestaan uit poly-gealkoxylerde zijketens met als
 5 eindstandige groep een sulfonzuurzout, en vier functionele groepen, waarvan elk een trimethoxysilaanfuncties is.

De procedure van Voorbeeld XXV werd herhaald, waarbij echter in dit geval de Tegomer D3403 werd vervangen door een
 10 equivalente hoeveelheid Tegomer DS-3117. De proefresultaten van de verknopingseigenschappen van het product zijn vermeld in de Voorbeelden XXXVIII, XL en XLI.

Voorbeeld XXXI

Bereiding van een verbinding volgens de algemene formule (3), die carbodiimidefuncties en hydrofiele segmenten
 15 bevat, welke bestaan uit poly-gealkoxylerde zijketens met als eindstandige groep een sulfonzuurzout, en als reactieve functionele groepen twee triethoxysilaan functies.

De procedure van Voorbeeld XXIII werd herhaald, waarbij echter in dit geval de Tegomer D3403 werd vervangen door
 20 een equivalente hoeveelheid Tegomer DS-3117. De proefresultaten van de verknopingseigenschappen van het product zijn vermeld in Voorbeeld XL.

Voorbeeld XXXII

Bereiding van een verbinding met aromatische groepen
 25 volgens de algemene formule (3), die carbodiimidefuncties en hydrofiele segmenten bevat en als reactieve functionele groepen twee methylaziridinen.

18.6 g (0.3 mol) Ethanediol werd binnen een uur onder
 roeren toegevoegd aan 174 g (1.0 mol) van een commercieel
 30 mengsel van 2.4-diisocyaanaat en 2.6-diisocyaanaat (verkrijgbaar bij American Cyanamid) in 293 g methoxypropylacetaat, waarbij de temperatuur beneden de 40°C werd gehouden. Na 15 min roeren werd 118 g (0.1 mol) Tegomer toegevoegd en de temperatuur werd op 90°C gebracht. Na 1.5 uur roeren bij 90°C werd 0.3 g
 35 2,5-dihydro-3-methyl-1-fenylfosfol-1-oxide toegevoegd en de CO₂ ontwikkeling begon. Er werd doorgedaan met verwarmen en roeren bij 90°C tot een isocyaanaatgehalte van 2.8-3.2% in het reactiemengsel was bereikt. 146 g Dimethylformamide werd toe-

9100578.

gevoegd, waarna het reactiemengsel werd afgekoeld tot 20°C. Na opnieuw het isocyaanagehalte te hebben bepaald werd onder roeren een equivalente hoeveelheid 2-methylaziridine toegevoegd en werd nog 15 min geroerd. In het IR-spectrum was nog een klein restisocyaanagehalte dat binnen 7 dagen was verdwenen.

Voorbeeld XXXIII

Bereiding van een vertakte verbinding volgens de algemene formule (1), die carbodiimidefuncties en hydrofiele segmenten bevat en als eindstandige reactieve functionele groepen aziridinen.

Een mengsel van 13.4 g (0.1 mol) trimethylolpropan, 222 g (1.0 mol) IPDI en 59 g (0.05 mol) Tegomer D-3404 in 300 g methoxypropylacetaat werd gedurende 1 uur bij 90°C verwarmd onder roeren. 1.2 g 2,5-Dihydro-3-methyl-1-fenylfosfoli-oxide werd toegevoegd en de temperatuur werd op 150°C gebracht. Er werd doorgedaan met verwarmen en roeren bij 150°C tot een isocyaanagehalte van 2.0-2.2 in het reactiemengsel was bereikt. Het reactiemengsel werd afgekoeld tot 80°C. Na opnieuw het isocyaanagehalte te hebben bepaald werd onder roeren 0.95 equivalent 1-(2-hydroxyethyl)ethyleenimine toegevoegd en 0.075 g dibutyl-tindocanaat. Aan het reactiemengsel werd een uiteindelijk vaste-stofgehalte van 30% gegeven door extra methoxypropylacetaat toe te voegen. Na een uur roeren bij 80°C werd het reactiemengsel afgekoeld. Bij glc-analyse bleek minder dan 50 ppm 1-(2-hydroxyethyl)ethyleenimine achtergebleven te zijn. In het IR-spectrum was een klein restisocyaanagehalte, dat na 7 dagen verdwenen was.

Voorbeeld XXXIV

Bereiding van een vertakte verbinding volgens de algemene formule (1), die carbodiimidefuncties en hydrofiele segmenten bevat en waarin de groep R^5-F^2 is afgeleid van een diamine met als substituent een trimethoxysilylpropyl groep en waarin beide eindstandige functionele groepen trimethoxysilaanfuncties zijn.

Een mengsel van 4 g (0.03 mol) trimethylolpropan, 122.1 g (0.55 mol) IPDI en 66.7 g (0.05 mol) Tegomer DS-3117 in 157 g methoxypropylacetaat werd gedurende 1 uur bij 90°C

verwarmd onder roeren. 1.2 g 2,5-Dihydro-3-methyl-1-fenylfosfol-1-oxide werd toegevoegd en de temperatuur werd op 150°C gebracht. Er werd doorgedaan met verwarmen en roeren bij 150°C tot een isocyanaatgehalte van 3.4-3.8% in het reactiemengsel was bereikt. Het reactiemengsel werd afgekoeld tot 20°C. Na opnieuw het isocyanaatgehalte te hebben bepaald werd onder roeren een mengsel van een halve equivalente hoeveelheid Silane A-1110 en een halve equivalente hoeveelheid Silane A-1120 toegevoegd. Aan het reactiemengsel werd een uiteindelijk vastestof gehalte van 30% gegeven door extra methoxypropylacetaat toe te voegen. Het reactiemengsel werd nog 30 min geroerd.

Voorbeeld XXXV

Bereiding van een verbinding zonder carbodiimidefuncties en met trimethoxysilaanfuncties als eindstandige groepen. Dit product is als vergelijkingsmateriaal gemaakt voor het onderzoeken van de producten van Voorbeeld XXX en XXXI in Voorbeeld XL.

Een mengsel van 199.8 g (0.9 mol) IPDI, 40.2 g (0.3 mol) dimethylol propaanzuur en 200 g (0.2 mol) polypropoxydiol met een gemiddeld molecuulgewicht van 1000 en verkrijgbaar bij Voranol als PPG-1025, in 110 g methoxypropylacetaat werd bij 100°C onder roeren gedurende 2 uur verhit. Het mengsel werd afgekoeld tot 20°C en na bepaling van het isocyanaatgehalte werd een equivalente hoeveelheid Silane Y-9492 bij 20°C toegevoegd. Aan het reactiemengsel werd een uiteindelijk vastestof gehalte van 50% gegeven door extra methoxypropylacetaat toe te voegen. Het reactiemengsel werd nog 30 min geroerd.

Het verkregen product heeft hetzelfde gemiddelde molecuulgewicht als het product uit Voorbeeld XXX en tevens dezelfde trimethoxysilane concentratie. De proefresultaten van de verknopingseigenschappen van het product zijn vermeld in Voorbeeld XL.

35 Voorbeeld XXXVI

Bereiding van een verbinding zonder carbodiimidefuncties en met triethoxysilaanfuncties als eindstandige groepen. Dit product is als vergelijkingsmateriaal gemaakt voor het

9100578.

onderzoeken van de producten van Voorbeeld XXX en XXXI in Voorbeeld XL.

De procedure van Voorbeeld XXXV werd herhaald, waarbij echter in dit geval de Silane Y-9492 werd vervangen door 5 een equivalente hoeveelheid Silane A-1100.

Het verkregen product heeft hetzelfde gemiddelde molecuulgewicht als het product uit Voorbeeld XXXI en tevens dezelfde triethoxysilane concentratie. De proefresultaten van de verknopingseigenschappen van het product zijn vermeld in Voor- 10 beeld XL.

Voorbeeld XXXVII

Evaluatie van de verknopingseigenschappen van de Voorbeelden V, VII, X, XI, XII, XVIII, en XIX in een polyurethaandispersie.

15 De producten van Voorbeelden V, VII, X, XI, XII, XVI-II, en XIX werden één op één verdund met water. De dispersies werden met de hand ingeroerd in een waterige polyurethaandispersie, verkrijgbaar bij Stahl Holland bv als RU-4385 (in het vervolg aangeduid als RU-4385) in verschillende concentraties. 20 Films van 200 um en 600 um werden gestreken en gedroogd en uitgehard bij omgevingstemperatuur. De mechanische eigenschappen, smeltpunten en zwellingspercentages in ethanol van de uitgeharde films werden gemeten. Het aziridine verknopingsmiddel CX-100 (ICI-Resins) en polycarbodiimide verknopingsmidde- 25 len Bayderm Fix PCL (Bayer) en Ucar XL 25 SE (Union Carbide Corporation) werden als referentieverknopingsmiddelen mee uitgetest. De resultaten zijn vermeld in Tabel B.

Tabel B

De resultaten in Tabel B laten zien dat de aanwezig- 30 heid van carbodiimidefuncties en aziridinefuncties in hetzelfde molecuul (producten uit Voorbeeld V, XVIII en XIX), bij gebruik van vergelijkbare totale concentraties aan functionele groepen, een verhoogde verknopingseffectiviteit geven bij films van RU-4385 ten opzichte van polycarbodiimide verknopingsmiddelen. Dit blijkt uit: 35

- Bij equivalente hoeveelheden verknopende functies wordt een hogere rekspanning van de films gemeten.

9100578.

- Bij equivalente hoeveelheden verknopende functies wordt door de films minder alcohol opgenomen.
- Bij equivalente hoeveelheden verknopende functies wordt een hoger smeltpunt gemeten.

5

Tabel B

10	Verknoper gew %	type (a)	Mechanische eigenschappen				Rek %	Sm.Pt (f)	Gew toename %
			M100 (MPA)	M200 (d)	M300	M400			
	-	--	1.8	2.5	3.3	3.8	560	200	d
	1	CX-100 ^c)	2.9	4.8	7.2	--	290	245	140
15	6	Ucar XL 25SE	2.7	3.7	4.9	6.9	450	230	260
	6	Bayderm Fix PCL	2.5	3.4	4.5	6.2	420	215	270
	7	Voorbeeld VII ^c)	2.7	3.5	4.6	6.3	450	230	230
20	9	Voorbeeld V	4.2	6.2	--	--	300	245	140
	6	Voorbeeld V ^c)	3.8	5.5	8.1	12.9	340	240	180
	3	Voorbeeld V	2.9	4.1	5.5	6.2	400	225	290
25	1.5	Voorbeeld V	2.4	3.4	4.3	5.1	500	215	540
	6	Voorbeeld X ^c)	3.0	4.4	6.3	9.1	450	235	270
30	6	Voorbeeld XI ^c)	3.4	4.6	6.2	8.3	510	235	200
	6	Voorbeeld XII ^c)	3.7	5.4	7.9	12.7	360	235	170
	6	Voorbeeld XVIII ^c)	4.0	6.2	9.3	--	280	240	166
35	6	Voorbeeld XIX ^c)	4.3	7.2	11.6	--	350	240	177

Opmerkingen bij Tabel B:

- 40 (a) Voorb. V, VII, X, XI, XII, XVIII, XIX zijn de producten van respectievelijk de Voorbeelden V, VII, X, XI, XII, XVIII and XIX.
Ucar XL 25SE is een polycarbodiimide verknopingsmiddel verkrijgbaar bij Union Carbide Corporation.

9100578.

Bayderm Fix PCL is een polycarbodiimide verknopingsmiddel verkrijgbaar bij Bayer.

- (c) Bij deze concentraties is de carbodiimide + reactieve ringfunctionaliteit equivalent aan de concentratie aan carbonzure groepen in RU-4385.
- (d) MPA is Mega Pascal (10^6NM^{-2}). De mechanische eigenschappen en maximale rek werd gemeten bij films die op een dikte van 600 um getrokken waren op een Instron 1026 Tensile Tester. De waarden bij M100, M200, M300 en M400 geven de rekspanning van de films bij een uitrek van respectievelijk 100, 200, 300, 400%. Op de punten aangegeven met -- zijn de films gebroken.
- (e) Rek is de maximale rek voordat de films breken, gemeten op een Instron 1026 Tensile Tester.
- (f) Sm.Pt is het smeltpunt van de films, gemeten op een Heizbank Kofler type WME.
- (g) Gew. toename is de procentuele gewichtstoename van een film die bij 200 um getrokken is en die na drogen en uitharden 20 min bij 20°C in ethanol heeft gelegen; d betekent dat de film oplost.

Voorbeeld XXXVIII

Evaluatie van de verknopingeigenschappen van de Voorbeelden VII, XXIX en XXX in een polyurethaandispersie.

- De producten van Voorbeelden VII, XXIX en XXX werden één op één verdund met water. De dispersies werden met de hand ingeroerd in de waterige polyurethaandispersie RU-4385 in verschillende concentraties. Films van 200 um en 600 um werden gestreken en gedroogd en uitgehard bij omgevingstemperatuur.
- De mechanische eigenschappen, smeltpunten en zwellingspercentages in ethanol van de uitgeharde films werden gemeten. De resultaten zijn vermeld in Tabel C.

Tabel C

- De resultaten laten zien dat de aanwezigheid van carbodiimidefuncties en trimethoxysilylfuncties in hetzelfde molecuul (producten uit Voorbeeld XXIX en XXX), bij gebruik van vergelijkbare totale concentraties aan carbodiimidegroepen, een verhoogde verknopingsactiviteit geven bij films van

RU-4385 ten opzichte van polycarbodiimide verknopingsmiddelen.
Dit blijkt uit:

- 5 - Bij vergelijkbare concentraties aan carbodiimidefuncties wordt een hogere rekspanning van de films gemeten.
- 10 - De films van RU-4385 hebben geen smeltpunt meer wanneer verknopingsmiddelen aanwezig zijn die zowel carbodiimide als trimethoxysilylfuncties bevatten, maar de films worden bruin en bros bij temperaturen boven 220°C.

Tabel C

Verknoper	Mechanische eigenschappen	Rek	Sm.Pt		Gew toename
gew % type (a)	M100 (MPA) M200 (d) M300 M400	% (e)	(f)	(i)	% (g)
7 Voorbeeld VII ^{c)}	2.8 3.6 4.8 6.5	420	230°C		230
12 Voorbeeld XXIX	5.2 7.8 12.7 19.3	350	b&b		161%
10 Voorbeeld XXIX ^{c)}	4.7 6.9 10.5 16.0	500	b&b		176%
25 6 Voorbeeld XXIX	3.4 4.9 7.1 8.5	550	b&b		219%
12 Voorbeeld XXX ^{c)}	4.6 7.9 - -	273	b&b		127%
-- --	2.2 2.9 3.9 4.5	700	200°C		d

Opmerkingen bij Tabel C:

- (a) Voorb. VII, XXIX en XXX zijn de producten van respectievelijk Voorbeeld VII, XXIX en XXX.
- (c) Bij deze concentraties is de carbodiimidefunctionaliteit equivalent aan de concentratie aan carbonzure groepen in RU-4385.
- (d), (e), (f) en (g) zijn zoals gedefinieerd in de Opmerkingen bij Tabel B.
- (i) b&b betekent: the films worden bros and bruin, maar smelten niet.

Voorbeeld XXXIX

Evaluatie van de verknopings eigenschappen van het product van Voorbeeld V in polyacrylaat/polymethacrylaatdispersies.

5 Het product van Voorbeeld V werd één op één verdund met water. De dispersie werd met de hand ingeroerd in de waterige polyacrylaat/methacrylaatdispersie RA-38 of in de polymethacrylaat dispersie Ri-193 (verkrijgbaar bij Stahl Holland bv). Films van 200 um en 600 um werden gestreken en gedroogd
10 en uitgehard bij omgevingstemperatuur.

De mechanische eigenschappen, smeltpunten en zwel-
lingspercentages in ethanol van de uitgeharde films werden gemeten. Het aziridineverknopingsmiddel CX-100 werd als referentieverknopingsmiddel mee uitgetest. De resultaten zijn ver-
15 meld in Tabel D.

Tabel D

De resultaten in Tabel D laten zien dat het product uit Voorbeeld V efficiënt als verknopingsmiddel gebruikt kan worden in acrylaat/methacrylaatdispersies, hoewel het iets
20 minder effectief is dan CX-100. Een duidelijk hogere rekspanning, hoger smeltpunt en lagere alcoholopname van de films wordt verkregen dan bij de films van de zuivere acrylaten/-methacrylaten.

Tabel D

5	Waterige dispersie	Verknopings middel		Mechanische eigenschappen					Sm.Pt/ Verw.Pt		Gew toename
		Gew %	type (a)	M100 (MPA)	M200 (d)	M300	M400	M500	Rek (e)%	°C (f) (g)	
	RA-38	--		0.20	0.21	0.21	0.21	0.21	>3000	165/95	g
10	RA-38	6	Voorb.V	0.59	0.89	1.28	1.75	2.23	600	>260/185	97
	RA-38	1	CX-100	2.26	6.20	--	--	--	240	>260/220	60
	Ri-193	--		0.28	0.31	0.36	0.42	0.46	1100	>260/220	g
	Ri-193	6	Voorb.V	0.74	1.19	1.87	--	--	340	>260/>260	41
	Ri-193	1	CX-100	1.48	--	--	--	--	80	>260/>260	20

15

Opmerkingen bij Tabel D:

(a), (d), (e) en (g) zijn zoals gedefinieerd in de Opmerkingen bij Tabel B.

(f) Sm.Pt is de temperatuur waarbij de film vloeibaar wordt.

20

Verw.Pt is the temperatuur waarbij de film kleverig wordt en niet meer van het Heizbank-systeem kan worden afgehaald.

(h) g geeft aan dat de film zoveel alcohol opneemt dat er een gelachtige substantie ontstaat, die nog nauwelijks samenhangend is.

25

Voorbeeld XL

Evaluatie van verknopingseigenschappen van de producten van Voorbeeld VII, XXX, XXXI, XXXV en XXXVI.

In dit Voorbeeld werden oligomeren met eindstandige alkoxysilaanfuncties zonder carbodiimidefuncties vergeleken met oligomeren die zowel carbodiimide als alkoxysilaanfuncties bevatten.

30

De producten van Voorbeeld VII, XXX, XXXI, XXXV en XXXVI werden een op een verdund met water. De dispersies werden met de hand ingeroerd in de waterige polyurethaandispersie RU-4385 in verschillende concentraties. Films van 200 um werden gestreken, gedroogd en uitgehard bij omgevingstemperatuur.

35

9100578.

De zwellingspercentages in ethanol van de uitgeharde films werden gemeten. De resultaten zijn vermeld in Tabel E.

Tabel E

5	Verknoper		Gew. toename	
	Gew. %	type (a)	(g)	(h)
	7	Voorbeeld VII	220	
10	10	Voorbeeld XXXI	204	
	10	Voorbeeld XXXVI	g	
	20	Voorbeeld XXXVI	g	
	12	Voorbeeld XXX	167	
	12	Voorbeeld XXXV	g	
15	24	Voorbeeld XXXV	g	

Opmerkingen bij Tabel E:

- (a) Voorb. VII, XXXI, XXXVI, XXX en XXXV zijn de producten van respectievelijk voorbeelden VII, XXXI, XXXVI, 20 XXX en XXXV.
- (g) en (h) zijn als gedefinieerd in Tabel D.

De resultaten van Tabel E laten zien dat oligomeren met eindstandige alkoxysilaanfuncties zonder carbodiimidefuncties niet kunnen verknopen in een polyurethaan dat carbonzuren 25 groepen bevat. Dat blijkt uit het feit dat de film van een polyurethaan welke producten zonder carbodiimidefuncties bevat (product uit Voorbeeld XXXV of XXXVI) in alcohol zoveel alcohol opneemt dat er een gelachtige substantie ontstaat, die nog nauwelijks samenhangend is. Wanneer daarentegen in de film een 30 product wordt gebruikt dat zowel carbodiimide als alkoxysilaanfuncties bevat, zwelt deze film alleen wat op.

Voorbeeld XLI

Evaluatie van de verknopingseigenschappen van de producten uit Voorbeeld VII en XXX in een polymethacrylaatdispersie. 35 sie.

De producten van Voorbeeld VII en XXX werden een op een verdund met water. De dispersies werden met de hand ingeroerd in de waterige polymethacrylaatdispersie Ri-193 (verkrijgbaar bij Stahl Holland bv). Films van 200 um en 600 um 5 werden gestreken, gedroogd en uitgehard bij omgevingstemperatuur. De mechanische eigenschappen, smeltpunten en zwellingspercentages in ethanol van de uitgeharde films werden gemeten. Het aziridineverknopingsmiddel CX-100 werd als referentieverknopingsmiddel mee uitgetest. De resultaten zijn vermeld in 10 Tabel F.

Tabel F

De resultaten laten zien dat de aanwezigheid van carbodiimidefuncties en trimethoxysilylfuncties in hetzelfde molecuul (product uit Voorbeeld XXX), bij gebruik van vergelijk- 15 bare totale concentraties aan carbodiimidegroepen, een verhoogde verknopingseffectiviteit geven bij films van Ri-193 ten opzichte van polycarbodiimide verknopingsmiddelen. Dit blijkt uit:

- Bij vergelijkbare concentraties aan carbodiimidefuncties wordt een hogere rekspanning van de films geme- 20 ten.
- De films van RU-4385 hebben geen smeltpunt meer wanneer verknopingsmiddelen aanwezig zijn die zowel carbodiimide als trimethoxysilylfuncties bevatten, maar 25 de films worden bruin en bros bij temperaturen boven 220°C.

Deze verhoogde verknopingseffectiviteit kan worden verklaard door de vorming van een netwerk van Si-O-Si-verbindingen door het verknoopte polymeersysteem heen.

Tabel F

5	Gew %	Verknoper type (a)	Mechanische eigenschappen				Rek %	Sm.Pt/ Verw.Pt (f)	Gew toename %
			M100 (MPA)	M200 (d)	M300	M400			
10	-	--	0.5	0.7	1.1	1.5	740	>260/220	g
	1 ^c)	CX-100	1.7	--	--	--	180	>260/>260	27
	4	Voorb. VII	1.0	1.5	2.3	3.5	400	>260/>260	100
	7 ^c)	Voorb. VII	1.5	2.5	3.6	--	335	>260/>260	88
	4	Voorb. XXX	0.6	1.1	1.8	2.9	460	>260/>260	133
15	7	Voorb. XXX	1.2	1.9	2.9	--	360	>260/>260	64
	12 ^c)	Voorb. XXX	2.1	4.0	--	--	240	>260/>260	44

Opmerkingen bij Tabel F:

- (a) Voorbeeld VII en Voorbeeld XXX zijn de producten van respectievelijk Voorbeeld VII en XXX.
- (c) Bij deze concentraties is de carbodiimidefunctionaliteit 0.75 equivalent aan de concentratie aan carbonzuren in Ri-193.
- (d), (e), (f) en (g) zijn zoals gedefinieerd in Opmerkingen 25 bij Tabel B.

Conclusies

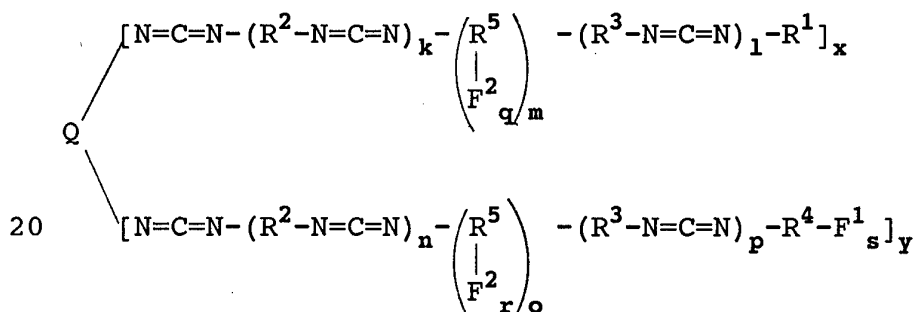
1. Een verknopingsmiddel met carbodiimidefuncties, met het kenmerk, dat het verknopingsmiddel bovendien andere reactieve functionele groepen bevat.

2. Een verknopingsmiddel met carbodiimidefuncties volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het verknopingsmiddel bovendien hydrofiele groepen bevat.

3. Een verknopingsmiddel met carbodiimidefuncties volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het gewicht aan hydrofiele groepen tenminste 2% is.

10 4. Een verknopingsmiddel met carbodiimidefuncties volgens conclusie 1-3, met het kenmerk, dat deze bestaat uit een oligomere verbinding die carbodiimidefuncties en andere reactieve functionele groepen bevat volgens de algemene formule (1):

15 (1)



Hierin is:

- R^1 een eenwaardige organische groep, die niet reactief is met carbodiimidefuncties of de groepen F^1 en F^2 .
- 25 R^2 een tweewaardige organische groep, die niet reactief is met carbodiimidefuncties of de groepen F^1 en F^2 .
- R^3 een tweewaardige organische groep, die hydrofiele segmenten bevat en niet reactief is met carbodiimidefuncties of de groepen F^1 en F^2 .
- 30 R^4 een tweewaardige organische groep, die niet reactief is met carbodiimidefuncties of de groepen F^1 en F^2 .
- R^5 een residu van een organische verbinding welke als vertakkingspunt functioneert tussen het carbodiimidefunctionele oligomeer en een of meer groepen F^2 .
- 35

9100578.

- Q een residu van een organische verbinding welke functioneert als vertakkingspunt of een groep $-R^1$ of een groep $-R^4-F^1_s$.
- F¹ een reactieve functionele groep, niet gelijk aan de carbodiimidegroep.
- 5 F² een reactieve functionele groep, niet gelijk aan de carbodiimidegroep.
- k een waarde tussen 0 en 10.
- l een waarde tussen 0 en 4.
- 10 m een waarde tussen 0 en 5.
- n een waarde tussen 0 en 10.
- o een waarde tussen 0 en 5.
- p een waarde tussen 0 en 4.
- q een waarde tussen 1 en 6.
- 15 r een waarde tussen 1 en 6.
- s een waarde tussen 1 en 6.
- x gelijk aan nul of een positieve waarde en
- y een waarde van tenminste 1, waarbij $(x+y)$ gelijk is aan de waardigheid van Q.
- 20 R¹, R², R³, R⁴, R⁵, F¹, F², k, l, m, n, o en p kunnen zowel hetzelfde als verschillend zijn in iedere groep gekoppeld aan Q.

5. Een verknopingsmiddel met carbodiimidefuncties volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat de groepen

25 $(R^2-N=C=N)$, $(R^3-N=C=N)$ en R^5-F^2 voorkomen als blokken van dezelfde groepen, voorkomen in een willekeurige verdeling over het systeem, of dat beide mogelijkheden gecombineerd voorkomen.

6. Een verknopingsmiddel met carbodiimidefuncties

30 volgens conclusie 4 en 5, met het kenmerk, dat de groep Q een eenwaardige groep R¹ of $R^4-F^1_s$ is, zodat de verbinding voldoet aan de volgende algemene formule (2):

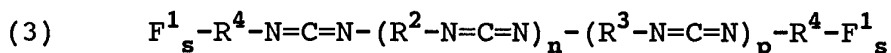
(2)

35
$$Q^1-N=C=N-(R^2-N=C=N)_n-\begin{pmatrix} R^5 \\ | \\ F^2 \\ | \\ r \\ | \\ o \end{pmatrix}-(R^3-N=C=N)_p-R^4-F^1_s$$

Hierin is Q¹ een groep $-R^1$ of $-R^4-F^1_s$ en zijn R¹, R², R³, R⁴, R⁵, F¹, F², n, o, p, r en s als gedefinieerd in conclusie 4,

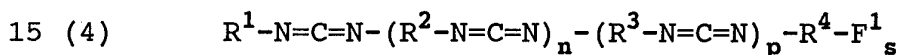
$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, F^1$ en F^2 kunnen zowel hetzelfde als verschillend zijn.

7. Een verknopingsmiddel met carbodiimidefuncties volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat de groep Q een groep $R^4-F^1_s$ is en de waarde van o gelijk aan nul is, zodat de verbinding voldoet aan de volgende algemene formule (3):



Hierin zijn R^2, R^3, R^4, F^1, n, p en s als gedefinieerd in conclusie 4. R^2, R^3, R^4 en F^1 kunnen zowel hetzelfde als verschillend zijn.

8. Een verknopingsmiddel met carbodiimidefuncties volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat Q een groep R^1 is en de waarde van o gelijk aan nul is, zodat de verbinding voldoet aan de volgende algemene formule:



Hierin zijn $R^1, R^2, R^3, R^4, F^1, n, p$ en s als gedefinieerd in conclusie 4. R^1, R^2, R^3, R^4 en F^1 kunnen zowel hetzelfde als verschillend zijn.

9. Een verknopingsmiddel met carbodiimidefuncties volgens conclusie 4-8, met het kenmerk, dat de groepen R^4 hetzelfde zijn en dat de groepen F^1 hetzelfde zijn.

10. Een verknopingsmiddel met carbodiimidefuncties volgens conclusie 4-9, met het kenmerk, dat de groep R^1 een eindstandige groep is in het oligomeer en een eventueel gesubstitueerd koolwaterstof is.

11. Een verknopingsmiddel met carbodiimidefuncties volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat de groep R^1 niet meer dan 25 koolstofatomen bevat.

12. Een verknopingsmiddel met carbodiimidefuncties volgens conclusie 10 en 11, met het kenmerk, dat de groep R^1 tenminste 4 koolstofatomen bevat.

13. Een verknopingsmiddel met carbodiimidefuncties volgens conclusie 10-12, met het kenmerk, dat de groep R^1 een alkyl, alkenyl, cycloalkyl, cycloalkenyl of arylfunctie is, welke eventueel is gesubstitueerd met groepen die niet reac-

tief zijn met de carbodiimidefunctie of met de groepen F^1 en F^2 .

14. Een verknopingsmiddel met carbodiimidefuncties volgens conclusie 10-13, met het kenmerk, dat de groep R^1 het
5 residu is van een monoisocyaanaat, waarvan de isocyaanaatfunctie bijdraagt aan de carbodiimidevorming.

15. Een verknopingsmiddel met carbodiimidefuncties volgens conclusie 10-13, met het kenmerk, dat de groep R^1 het
10 residu is van een mono-additie-product van een diisocyaanaat en een mono-amino- of mono-hydroxylverbinding waarvan de tweede isocyaanaatfunctie bijdraagt aan de carbodiimidevorming.

16. Een verknopingsmiddel met carbodiimidefuncties volgens conclusie 4-9, met het kenmerk, dat de groep R^1 het
15 residu is van een mono-additie-product van een diisocyaanaat en een polyalkoxyalkylamine, een polyalkoxyalkanol, of een polyalkoxyamine of polyalkoxyalkanol die een sulfonzuurzout bevat, waarvan de tweede isocyaanaatfunctie bijdraagt aan de carbodiimidevorming.

17. Een verknopingsmiddel met carbodiimidefuncties volgens conclusie 4-16, met het kenmerk, dat de groep R^2 een
20 alkyl, alkenyl, cycloalkyl, cycloalkenyl of arylfunctie is, welke eventueel is gesubstitueerd met groepen die niet reactief zijn met de carbodiimidefunctie of met de groepen F^1 en F^2 .

25 18. Een verknopingsmiddel met carbodiimidefuncties volgens conclusie 4-17, met het kenmerk, dat de groep R^2 het koolwaterstofresidu is van een diisocyaanaat waarvan beide isocyaanaatfuncties bijdragen aan de carbodiimidevorming.

19. Een verknopingsmiddel met carbodiimidefuncties volgens conclusie 4-18, met het kenmerk, dat de groep R^3 het
30 residu is van een additieproduct van twee diisocyanaten en een polyalkoxydiol, een polyalkoxydiamine, een polyalkoxyhydroxylamine, een diol, diamine of hydroxylamine met een polyalkoxy-zijketen, die eventueel een sulfonzuur-residu bevat, en
35 waarvan de twee eindstandige isocyaanaatfuncties bijdragen aan de carbodiimidevorming.

20. Een verknopingsmiddel met carbodiimidefuncties volgens conclusie 4-19, met het kenmerk, dat de groep R^4 het residu is van een additieproduct van een alifatische, cyclo-

alifatische of aromatische diisocyaanaat en een amino of hydroxylverbinding welke direct of via een alkyl, cycloalkyl of arylgroep is verbonden met een of meer reactieve functionele groepen of deel uitmaakt van een reactieve groep, en waarvan de tweede isocyaanaatfunctie bijdraagt aan de carbodiimidevorming.

21. Een verknopingsmiddel met carbodiimidefuncties volgens conclusie 4-20, met het kenmerk, dat de groep R^5 het residu is van een additieproduct van twee diisocyanaten en een diamino, hydroxyl, of aminohydroxyverbinding, welke een of meer reactieve functionele groepen in de keten of de zijketen heeft, en waarvan de eindstandige isocyaanaatfuncties bijdragen aan de carbodiimidevorming.

22. Een verknopingsmiddel met carbodiimidefuncties volgens conclusie 4-20, met het kenmerk, dat de groep R^5 het residu is van een additieproduct van diisocyanaten en een polyamine of polyhydroxylverbinding, waarvan een deel van de isocyaanaatfuncties is verbonden met een reactieve functionele groep op analoge wijze als R^4 en de resterende isocyaanaatfuncties bijdragen aan de carbodiimidevorming.

23. Een verknopingsmiddel met carbodiimidefuncties volgens conclusie 4-22, met het kenmerk, dat de groep Q het residu is van een polyisocyaanaat, waarvan de isocyaanaatfuncties bijdragen tot de carbodiimidevorming.

24. Een verknopingsmiddel met carbodiimidefuncties volgens conclusie 4-22, met het kenmerk, dat Q het residu is van een additieproduct tussen di- of polyisocyanaten en di- of polyolen, di- of polyamines en/of di- of poly aminohydroxylverbindingen, waarvan de isocyaanaatfuncties bijdragen tot de carbodiimidevorming.

25. Een verknopingsmiddel met carbodiimidefuncties volgens conclusie 4-24, met het kenmerk, dat de groepen F^1 en F^2 halogenen, alkenylen, aryl-enen, alkynylen, aryl-ynen, alkadienen, aldehyden, dialkylacetalen, dithioacetalen, ketonen, onverzadigde aldehyden, ketonen of carbonzure esters, nitrilen, iminen, alkyl-alkoxy silanen, alkoxysilanen, anhydriden, gemengde anhydriden, oxime-beschermde diisocyanaten, diketonen, ketoesters, thioketoesters, thioesters of thioketothioesters zijn, of een mengsel waarin twee of meer van deze groepen zijn.

26. Een verknopingsmiddel met carbodiimidefuncties volgens conclusie 25, met het kenmerk, dat de groepen F^1 en F^2 trimethoxy- of triethoxysilanen zijn.

27. Een verknopingsmiddel met carbodiimidefuncties volgens conclusie 25, met het kenmerk, dat de groepen F^1 en F^2 vinyl-functies zijn.

28. Een verknopingsmiddel met carbodiimidefuncties volgens conclusie 25, met het kenmerk, dat de groepen F^1 en F^2 ketoxime-beschermd diisocyanaten zijn.

29. Een verknopingsmiddel met carbodiimidefuncties volgens conclusie 4-24, met het kenmerk, dat de groepen F^1 en F^2 3, 4, 5, 6, 7 of 8 ringen zijn, die een of meer stikstof-atomen en/of zuurstofatomen en/of zwavelatomen en/of ketofuncties en/of thioketofuncties bevatten.

30. Een verknopingsmiddel met carbodiimidefuncties volgens conclusie 29, met het kenmerk, dat de groepen F^1 en F^2 aziridinen, epoxiden, thiiranen, azirinen, oxirenen, thiirenen, azetidinen, oxetanen, thietanen, β -lactamen, β -lactonen, thiethanonen, furanen, pyrrolinen, dihydrofuranen, dihydrothiophenen, pyrrolidinen, tetrahydrofuranen, tetrahydrothiophenen, oxazolidinen, dioxolanen, oxathiolanen, thiazolidinen, imidazolinen, dithiolanen, pyrazolidinen, pyrazolinen, oxazolinen, thiazolinen, imidazolinen, dioxolen, oxazolonen, pyrrolidonen, butyrolactonen, thiobutyrolactonen, butyrothiolactonen, thiobutyrothiolactonen, oxazolidonen, dioxolane-2-onen, thiazolidinonen, dihydropyridinen, tetrahydropyridinen, pyranen, dihydropyranen, tetrahydropyranen, barnsteenzuuranhydriden, barnsteenzuurimiden, thiopyranen, dihydrothiopyranen, tetrahydrothiopyranen, dihydropyrimidinen, tetrahydropyrimidinen, hexahydropyrimidinen, dioxanen, morpholinen, thiamorpholinen, dithianen, of triazinen zijn of een mengsel waarin twee of meer van deze groepen zijn.

31. Een verknopingsmiddel met carbodiimidefuncties volgens conclusie 30, met het kenmerk, dat de groepen F^1 en F^2 aziridine, azetidine, of epoxideringen zijn.

32. Een verknopingsmiddel met carbodiimidefuncties volgens conclusie 30, met het kenmerk, dat de groepen F^1 en F^2 oxazoline, oxazolidine of thiazolidineringen zijn.

33. Een verknopingsmiddel met carbodiimidefuncties volgens conclusie 4-32, met het kenmerk, dat k en n bij onver-
takte systemen een gemiddelde waarde tussen 1 en 4 hebben en
bij vertakte systemen een waarde tussen 0 en 4.
- 5 34. Een verknopingsmiddel met carbodiimidefuncties
volgens conclusie 4-33, met het kenmerk, dat l en p een gemid-
delde waarde tussen 0.01 en 2 hebben.
35. Een verknopingsmiddel met carbodiimidefuncties
volgens conclusie 4-34, met het kenmerk, dat m en o een gemid-
10 delde waarde tussen 0 en 1 hebben.
36. Een verknopingsmiddel met carbodiimidefuncties
volgens conclusie 4-35, met het kenmerk, dat q, r, en s een
waarde van 1 of 2 hebben.
37. Een waterige emulsie, met het kenmerk, dat deze
15 een emulsie van het verknopingsmiddel volgens conclusie 1 tot
en met 36 is.
38. Een waterige dispersie, emulsie of oplossing, met
het kenmerk, dat deze 0.5 tot 30% van het verknopingsmiddel
volgens conclusie 1-36 bevat.
- 20 39. Een waterige dispersie, emulsie of oplossing, met
het kenmerk, dat deze 2 tot 15% van het verknopingsmiddel vol-
gens conclusie 1-36 bevat.
40. Werkwijze voor het verkrijgen van een verknoopt
polymeer, met het kenmerk, dat hierbij het verknopingsmiddel
25 volgens conclusie 1-36 wordt gebruikt.
41. Werkwijze volgens conclusie 40, met het kenmerk,
dat het te verknopen polymeer carbonzuren bevat.
42. Werkwijze volgens conclusie 41, met het kenmerk,
dat het te verknopen polymeer een polyurethaan, polyacrylaat,
30 polymethacrylaat of een mengsel hiervan is.
43. Werkwijze voor de bereiding van het verknopings-
middel volgens conclusie 1-36, met het kenmerk, dat men diiso-
cyanaten, eventueel monoisocyanaten, eventueel polyisocyana-
ten, hydrofiele diolen en/of diamines en/of hydroxylamines,
35 eventueel polyolen en/of polyamines en/of polyhydroxylamines
met elkaar laat reageren onder invloed van een katalysator,
onder vorming van carbodiimiden, waarna de reactie bij een
bepaald isocyaanagehalte van het reactiemedium wordt gestopt,
gevolgd door reactie van de resterende isocyaanagroepen in de

gevormde verbinding met een verbinding die tenminste een reactief waterstofatoom bevat en tenminste een reactieve functionele groep, welke geen carbodiimidegroep is.

910 0578.