

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 915568 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 915568

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08G 69/26
C09D 11/10

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 26.11.1991

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 26.11.1991

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 28.05.1992

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

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

27.11.1990 US 618767

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Union Camp Corporation, 1600 Valley Road, Wayne, NJ, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Miller, Jr., George E., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Laminoivien painovärihartsien sideaineina käytettäviä polyamidihartsikoostumuksia

Polyamidhartskompositioner för användning som bindemedel för laminrande tryckfärgshartser

Laminoivien painovärihartsien sideaineina käytettäviä polyamidihartsikoostumuksia

Tämä keksintö koskee polyamidihartsikoostumuksia, jotka on tarkoitettu käytettäväksi laminoivien painovärien hartsisideaineina. Tarkemmin määriteltynä keksintö koskee piperatsiinin kaltaisen diamiinin ja kaksiemäksisen hapon muodostamia polyamidihartsikoostumuksia, joilla on toivottavia ominaisuuksia, kuten hyvä etanoliliukoisuus ja -pelkistyyvyys, ja hyvä viskositeetin pysyvyys liuoksessa.

Painovärien valmistuksessa pyritään jatkuvasti kehittämään uusia ja parannettuja polyamidikoostumuksia, jotka ovat käyttökelpoisia pigmenttien sideaineina erilaisten substraattien painamiseen tarkoitetuissa painovreissä. Erityisesti tarvitaan painovärejä, joita voidaan painaa tai laminoida polyolefiinisubstraateille, kuten polyeteenille. Jotta nämä painovärit olisivat kaupallisesti käyttökelpoisia, täytyy olla joukko ominaisuuksia, mukaan luettuina hyvä liukoisuus etanoliin ja pelkistyyvyys etanolilla ja hyvä viskositeetin pysyvyys liuoksessa.

Polyamidit, jotka sisältävät dimeroituja rasvahappoja, ovat tunnetusti käyttökelpoisia painovärien valmistuksessa ja liimasovellutuksissa. US-patenttijulkaisussa 3 377 303 esitetään polyamidikoostumuksia, jotka sisältävät piperatsiini- tai dipiperidyylytyyppistä diamiinikomponenttia, soveltuvina kuumasulakiinnitykseen. Näillä polyamidikoostumuksilla aikaansaatu hyvä kiinnittyminen viinylisubstraatteihin on osoitettu; tällaiset liimakoostumukset ovat kuitenkin yleensä niukkaliukoisia alkoholiin ja niillä on muita liimaamisen kannalta sopivia ominaisuuksia, mutta ne ovat yleensä soveltumattomia käytettäväksi painovärien hartsisideaineena.

US-patenttijulkaisussa 3 652 469 esitetään polymeeristä rasvahappoa sisältäviä polyamidihartseja, joita saadaan saattamalla polymeerisestä rasvahaposta ja pienimole-

kyyllisestä alifaattisesta monokarboksyylimahaposta koostuva happoseos reagoimaan alkyleenidiamiinista ja polyheksametyleenipolyamiinista koostuvan amiiniseoksen kanssa. Näiden hartsien esitetään olevan erityisen käyttökelpoisia

5 fleksopainoväriä. Vaikka näillä tuotteilla on hyvä alkoholiliukoisuus, joka saavutetaan osittain kondensoimalla yksiemäksistä happoa osana happokomponenttia, tuloksena oleva moolimassaltaan melko alhainen tuote johtaa vähemmän

10 toivottaviin vetolujuusominaisuuksiin. Vastaavasti US-patenttijulkaisussa (Reissue) 28 533 esitetään synteettisiä polyamideja, joita valmistetaan kondensoimalla monokarboksyylimahpaa, diamiinia ja dimeroitua rasvahappoa. Tässäkin tapauksessa moolimassaltaan melko alhaisilla

15 tuotteilla, joita saadaan kondensoimalla mm. monokarboksyylimahpaa, saavutetaan etanoliliukoisuus yleensä vetolujuusominaisuuksien kustannuksella. US-patenttijulkaisussa 4 571 267 esitetään alkoholiliukoisia polyamideja ja painovärejä, joita valmistetaan kondensoimalla dimeroiduista

20 rasvahapoista, vähintään yhdestä alifaattisesta suoraketjuisesta monokarboksyylimahaposta ja vähintään yhdestä alifaattisesta haaroittuneesta monokarboksyylimahaposta koostuva happokomponentti amiinikomponenttina toimivien etyleenidiamiinin ja heksametyleenidiamiinin kanssa.

Niinpä on olemassa tarve saada aikaan polyamidihartsikoostumuksia käytettäväksi laminoivien painovärien hartsisideaineina, joilla on toivottavia ominaisuuksia, kuten hyvä etanoliliukoisuus ja -pelkistyyvyys, hyvä viskositeetin pysyvyys liuoksessa ja hyvät pehmenemispisteet.

On havaittu, että tämän keksinnön mukaisella piperatsiinin kaltaisen diamiinin ja kaksiemäksisen hapon muodostamalla hartsikoostumuksella on erityisen sopivia ominaisuuksia painovärien hartsisideainekäyttöön. Tarkemmin määriteltynä on havaittu, että erinomaisia tuloksia saavutetaan polyamidihartsikoostumuksella, joka sisältää dimeerisen C_{36} -rasvahapon, vähintään yhden toisen kaksiemäksi-

35

sen hapon, vähintään yhden C_{2-4} -alkyleenidiamiinin ja vähintään yhden jäljempänä määriteltävän, piperatsiinin kaltaisen diamiinin kondensaatioreaktiotuotetta, jossa amiiniryhmäekvivalenttien määrä on suurin piirtein sama kuin karboksyyliiryhmäekvivalenttien määrä. Edullisia ovat koostumukset, joissa 30 - 50 ekv-% karboksyyliiryhmistä tulee toisesta kaksiemäksisestä happokomponentista ja 73 - 93 ekv-% amiiniryhmistä tulee piperatsiinin kaltaisesta diamiinikomponentista.

Tämä keksintö tarjoaa lisäksi käyttöön painoväriä, joka sisältää liuotinta, tämän keksinnön mukaista laminoivien painovärien sideainehartsiksi sopivaa polyamidihartsikoostumusta ja väriainetta, jota on jakautettu kaikkialle koostumukseen vaikuttava määrä, joka riittää antamaan tuloksena olevalle koostumukselle ennalta määrätyn värin.

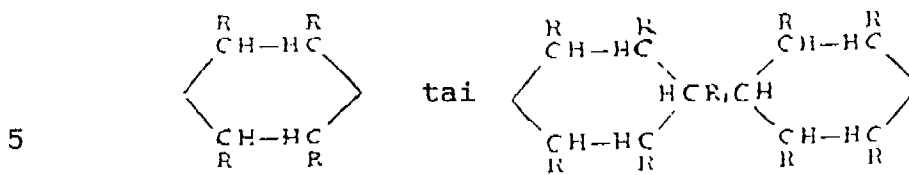
Tämän keksinnön yhteydessä käyttökelpoisia polymeeroituja rasvahappoja voidaan valmistaa polymeroimalla 16 - 23 hiiliatomia sisältäviä olefiinisesti tyydyttymättömiä monokarboksyylihappoja, kuten öljyhappoa, linolihappoa, linoleenihappoa, oleosteariinihappoa tms. Tällä tavalla, ts. yhdistämällä kaksi monokarboksyylihappomolekyyliä, valmistettuja dikarboksyylihappoja kutsutaan dimeerihapoiksi. Menetelmät dimeerihappojen valmistamiseksi ovat alalla hyvin tunnettuja. C_{36} -dimeerihapot, joita saadaan dimeroimalla tyydyttymätön C_{18} -happo, kuten öljyhappo, linolihappo tai niiden seos (esimerkiksi mäntyöljyrasvahapot), ovat erityisen käyttökelpoisia, ja niitä käytetään edullisesti tämän keksinnön mukaisten polyamidihartsikoostumusten valmistukseen. Termi dimeerinen C_{36} -rasvahappo tarkoittaa tässä käytettynä rasvahappoja, joiden pääkomponenttina on C_{36} -dikarboksyylihappo ja joiden happoluku on tyypillisesti alueella 180 - 215 ja neutraaliekvivalenttiluku 265 - 310. Dimeeriset C_{36} -rasvahapot, jotka sisältävät alle 30 paino-% sivutuotehappoja, mukaan luettuina yksiemäksiset hapot, trimeeriset hapot tai useampia yksi-

köitä sisältävät polymeeriset hapot, ovat erityisen käyttökelpoisia tämän keksinnön yhteydessä. Vielä edullisempaa on hydrata dimeerihappo ennen käyttöä. Dimeerihapoille voidaan myös tehdä molekyyllitislause tai muunlainen puhdistus C_{36} -dimeeripitoisuuden nostamiseksi vähintään arvoon 90 %.

Toinen happokomponentti, jota käytetään kondensatioreaktiossa tämän keksinnön mukaisen polyamidihartsikoostumuksen valmistamiseksi, on kaksiemäksinen happo tai kaksiemäksisten happojen seos. Kaksiemäksisten C_{6-10} -happojen otaksutaan olevan käyttökelpoisia tämän keksinnön yhteydessä, ja esimerkkeihin niistä kuuluvat atselaiinihappo, sebasiinihappo ja adipiinihappo. Atselaiinihappo on edullinen. Kaksiemäksiset hapot, joita voidaan käyttää tämän keksinnön yhteydessä, samoin kuin niiden valmistus ovat alalla hyvin tunnettuja, ja monia niistä on helposti saatavana kaupallisesti.

Reagoivana amiinikomponenttina on tämän keksinnön yhteydessä C_{2-4} -alkyleenidiamiini tai C_{2-4} -alkyleenidiamiinien seokset. Diamiinit, joita voidaan käyttää tämän keksinnön yhteydessä, samoin kuin niiden valmistus ovat alalla hyvin tunnettuja, ja monia niistä on helposti saatavana kaupallisesti. Tämän keksinnön mukaisen hartsisideaineen valmistukseen kulloinkin käytettävän diamiinin valinta riippuu tämän keksinnön mukaisilta koostumuksilta toivotuista ominaisuuksista. Tulisi ottaa huomioon, että erityyppisten diamiinien käyttö hartsisideaineen valmistuksessa muuttaa saatavien hartsisideaineiden viskositeettia ja sulamispistettä. Etyleenidiamiini (EDA) on edullinen diamiini tämän keksinnön yhteydessä.

Yhtenä reagoivana amiinilisäkomponenttina on tämän keksinnön yhteydessä piperatsiinin kaltainen diamiini tai piperatsiinin kaltaisten diamiinien seos. Termi "piperatsiinin kaltainen diamiini" tarkoittaa yhdistettä, jolla on kaava $YN\langle Z\rangle NH$, jossa Z on,



jossa

R on vetyatomi tai C_{1-6} -alkyyli-ryhmä;

10 R_1 on divalenttinen alifaattinen hiilivetyryhmä, jossa on vähintään yksi hiiliatomi; ja

Y on vetyatomi tai ryhmä $R'NH_2$ tai $R'OH$, jossa R' on divalenttinen C_{1-6} -alkyleeniryhmä.

Tällaisia yhdisteitä kuvataan US-patenttijulkaisus-
 15 sa 3 377 303, joka mainitaan tässä kokonaisuudessaan viitteenä. Piperatsiinin kaltaisista diamiineista on edullinen piperatsiini. Muiden piperatsiinin kaltaisten diamiinien, kuten aminoetyylipiperatsiinin ja dipiperidyylipropaanin, odotetaan olevan käyttökelpoisia. Piperatsiinin
 20 kaltaiset diamiinit, joita voidaan käyttää tämän keksinnön yhteydessä, samoin kuin niiden valmistus ovat alalla hyvin tunnettuja, ja monia niistä on helposti saatavana kaupallisesti.

Läsnä olevien reagoivien aineiden määrä ilmoitetaan
 25 ekvivalenttiprosentteina. 30 - 50 ekv-% karboksyyli-ryhmistä tulee toisesta kaksiemäksisestä happokomponentista ja 73 - 93 ekv-% amiiniryhmistä tulee piperatsiinin kaltaisesta diamiinikomponentista. Tämän keksinnön mukainen polyamidihartsikoostumus valmistetaan siten, että käytettävä
 30 amiiniryhmäekvivalenttien määrä on suurin piirtein yhtä suuri kuin käytettävä karboksyyli-ryhmäekvivalenttien määrä. Pieni ylimäärä, joka on korkeintaan suuruusluokkaa 10 %, edullisesti noin 2 - 6 %, amiiniryhmiä on kuitenkin termin "suurin piirtein yhtä suuri" piirissä. Edullisemmin
 35 35 - 45 ekv-% karboksyyli-ryhmistä tulee toisesta kaksi-

emäksisestä happokomponentista, 55 - 65 ekv-% karboksyyli-ryhmistä tulee dimeroidusta rasvahappokomponentista ja 78 - 88 ekv-% amiiniryhmistä tulee piperatsiinin kaltaisesta diamiinikomponentista.

5 Tämän keksinnön mukainen polyamidikoostumus voidaan valmistaa tavanomaisin ammattimiesten tuntemin kondensaatioreaktioidin. Keksinnön mukainen polyamidikoostumus voidaan valmistaa esimerkiksi antamalla happokomponenttien reagoida amiinikomponenttien kanssa mahdollisesti kataly-
10 saattorin, kuten fosforihapon, läsnä ollessa kondensointi-lämpötilassa, joka on yleensä alueella 150 - 250 °C, kunnes reaktio on mennyt loppuun. Reagoivien aineiden lisäysjärjestys ei ole ratkaiseva.

 Tämän keksinnön mukaisille polyamidikoostumuksille
15 on tunnusmerkillistä, että niillä on fysikaalisia ominaisuuksia, jotka tekevät niistä erityisen käyttökelpoisia laminoivien painovärien hartsisideaineina. Keksinnön mukaisilla polyamidihartsikoostumuksilla on erityisesti hyvä alkoholiliukoisuus ja -pelkistyvyys, hyvä viskositeetin
20 pysyvyys ja hyvät pehmenemispisteet (nämä viimeksi mainitut ominaisuudet ja niiden määrittämiseen käytettävät testit määritellään jäljempänä) samoin kuin muita toivottavia ominaisuuksia.

 Tämä keksintö tarjoaa käyttöön myös painoväriin,
25 joka sisältää liuotinta, tämän keksinnön mukaista polyamidihartsikoostumusta ja väriainetta, jota on jakautettu kaikkialle koostumukseen vaikuttava määrä, joka riittää antamaan ennalta määrätyn värin tuloksena olevalle koostumukselle.

30 Edullisia liuottimia käytettäväksi painovärien valmistuksessa ovat lyhytketjuiset alifaattiset alkoholit, edullisemmin monohydriset alkoholit, joissa on 2 - 4 hiiliatomia ja joita käytetään tällä alalla yleisesti. Yksi erityisen edullinen liuotin on etanoli.

Edullisia ovat koostumukset, joiden alkoholipelkistyvyys on $\leq 21\%$ ja/tai viskositeetin pysyvyys $\leq 1,1$ ja/tai pehmenemispiste $\geq 120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Erityisen edullisia ovat koostumukset, joissa 35 - 45 ekv-% karboksyyli-ryhmistä tulee toisesta kaksiemäksisestä happokomponentista, 55 - 65 ekv-% karboksyyli-ryhmistä tulee dimeroidusta rasvahappokomponentista ja 78 - 88 ekv-% amiiniryhmistä tulee piperatsiinin kaltaisesta diamiinikomponentista, ja jotka ovat esimerkkejä koostumuksista joilla on edellä mainitut edulliset arvot sekä alkoholipelkistyvyyden, viskositeetin pysyvyyden että pehmenemispisteen suhteen

Tämän keksinnön mukaisen painovärin yhtenä aineosana on väriaine. Yleistermiä väriaine käytetään tässä hake-
muksessa tarkoittamaan sekä pigmenttejä että värejä, jotka antavat koostumukselle erottuvan värin. Minkä tahansa väriaineen tarkoituksena on saada aikaan kontrasti substraatin värin ja painovärin värin välille visuaalisesti havaittavissa olevien jälkien muodostamiseksi substraatille.

Esimerkki 1

1788,15 g kaupallisesti saatavissa olevaa dimeeristä C_{36} -rasvahappoa (65 ekvivalenttiprosenttia; UNIDYME 14TM, erä nro 758, myyjä Union Camp Corp., Wayne, NJ) laitettiin pyöreäpohjaiseen lämpömittarilla varustettuun nelikaulapulloon. Yhdessä dimeerisen rasvahapon kanssa pulloon pannostettiin myös 316,50 g atselaiinihappoa (35 ekv-%). Seos kuumennettiin sekoittaen typpisuojakaasun alla suunnilleen lämpötilaan $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ja lisättiin 322,80 g piperatsiinia (78 ekv-%) ja sen jälkeen 72,55 g etyleenidiämiinia (EDA, 25 ekv-%). Sitten seos kuumennettiin lämpötilaan $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, jolloin kondensaatioreaktiosta alkoi vapautua vettä. Kuumennusta jatkettiin, kunnes reaktioseoksen lämpötila kohosi suunnilleen arvoon $230\text{ }^{\circ}\text{C}$. Reaktion etenemistä seurattiin happoluvulla ja amiiniluvulla, joiden havaittiin olevan 7,7 ja vastaavasti 11,0. Lisättiin kolme pisaraa H_3PO_4 :a katalysaattoriksi. Reaktioseosta pidettiin lämpö-

tilassa 230 °C, kunnes reaktio oli mennyt loppuun, noin 4 tuntia. Lopuksi astiaan imettiin alipaine (paine 8,8 kPa) vielä noin 2 tunnin ajaksi lämpötilan ollessa 230 °C.

Esimerkki 2

- 5 Noudatettiin muuten esimerkin 1 mukaista menettelyä, mutta käytettiin seuraavat määrät reagoivia aineita:
- | | |
|-----------------|----------------------|
| UNIDYME 14™ | 1861,55 g (70 ekv-%) |
| Atselaiinihappo | 262,25 g (30 ekv-%) |
| EDA | 84,16 g (30 ekv-%) |
| 10 Piperatsiini | 292,05 g (73 ekv-%) |

Reaktion aikana lisättiin 1,4 g EDA:a amiinimäärän korjaamiseksi.

Esimerkki 3

- 15 Noudatettiin muuten esimerkin 2 mukaista menettelyä, mutta lisättiin 6,0 g EDA:a reaktion aikana amiinimäärän korjaamiseksi.

Esimerkki 4

- 20 Noudatettiin muuten esimerkin 2 mukaista menettelyä, mutta lisättiin 5,9 g EDA:a reaktion aikana amiinimäärän korjaamiseksi.

Esimerkki 5

- 25 Noudatettiin muuten esimerkin 1 mukaista menettelyä, mutta käytettiin seuraavat määrät reagoivia aineita:
- | | |
|-----------------|------------------------|
| UNIDYME 14™ | 1762,07 g (62,9 ekv-%) |
| Atselaiinihappo | 341,63 g (37,1 ekv-%) |
| EDA | 88,65 g (30,0 ekv-%) |
| Piperatsiini | 307,64 g (73,0 ekv-%) |

Reaktion aikana lisättiin 5,8 g EDA:a amiinimäärän korjaamiseksi.

- 30 **Esimerkki 6**

Noudatettiin muuten esimerkin 2 mukaista menettelyä, mutta lisättiin 3,3 g EDA:a reaktion aikana amiinimäärän korjaamiseksi.

Esimerkki 7

- 35 Toistettiin esimerkin 2 mukainen menettely.

Esimerkki 8

Toistettiin esimerkin 2 mukainen menettely.

Esimerkki 9

- Noudatettiin muuten esimerkin 1 mukaista menettelyä, mutta käytettiin seuraavat määrät reagoivia aineita:
- | | |
|--------------------------|----------------------|
| UNIDYME 14 TM | 1708,33 g (60 ekv-%) |
| Atselaiinihappo | 374,37 g (40 ekv-%) |
| EDA | 66,07 g (22 ekv-%) |
| Piperatsiini | 351,23 g (82 ekv-%) |
- Reaktion aikana lisättiin 1,4 g EDA:a amiinimäärän korjaamiseksi.

Esimerkki 10

- Noudatettiin muuten esimerkin 1 mukaista menettelyä, mutta käytettiin seuraavat määrät reagoivia aineita:
- | | |
|--------------------------|-------------------------|
| UNIDYME 14 TM | 1826,50 g (67,5 ekv-%) |
| Atselaiinihappo | 289,08 g (32,5 ekv-%) |
| EDA | 91,34 g (32,0 ekv-%) |
| Piperatsiini | 293,090 g (72,0 ekv-%). |

Esimerkki 11

- Noudatettiin muuten esimerkin 1 mukaista menettelyä, mutta käytettiin seuraavat määrät reagoivia aineita:
- | | |
|--------------------------|------------------------|
| UNIDYME 14 TM | 1787,91 g (65,0 ekv-%) |
| Atselaiinihappo | 316,46 g (35,0 ekv-%) |
| EDA | 81,44 g (28,1 ekv-%) |
| Piperatsiini | 314,19 g (75,9 ekv-%) |
- Reaktion aikana lisättiin 0,5 g EDA:a amiinimäärän korjaamiseksi.

Vertailuesimerkki A

- Noudatettiin muuten esimerkin 1 mukaista menettelyä, mutta käytettiin seuraavat määrät reagoivia aineita:
- | | |
|--------------------------|----------------------|
| UNIDYME 14 TM | 1921,32 g (75 ekv-%) |
| Atselaiinihappo | 210,52 g (25 ekv-%) |
| EDA | 67,56 g (25 ekv-%) |
| Piperatsiini | 300,60 g (78 ekv-%) |

Reaktion aikana lisättiin 7,9 g EDA:a amiinimäärän korjaamiseksi.

Vertailuesimerkki B

5 Noudatettiin muuten esimerkin 1 mukaista menettelyä, mutta käytettiin seuraavat määrät reagoivia aineita:

UNIDYME 14™	1930,22 g (75 ekv-%)
Atselaiinihappo	211,49 g (25 ekv-%)
EDA	95,02 g (35 ekv-%)
Piperatsiini	263,27 g (68 ekv-%)

10 Reaktion aikana lisättiin 0,4 g EDA:a amiinimäärän korjaamiseksi.

Vertailuesimerkki C

Noudatettiin muuten esimerkin 1 mukaista menettelyä, mutta käytettiin seuraavat määrät reagoivia aineita:

15

UNIDYME 14™	1797,04 g (65 ekv-%)
Atselaiinihappo	318,07 g (35 ekv-%)
EDA	102,07 g (35 ekv-%)
Piperatsiini	282,82 g (68 ekv-%)

20 Reaktion aikana lisättiin 3,3 g EDA:a amiinimäärän korjaamiseksi.

Vertailuesimerkki D

Noudatettiin muuten esimerkin 1 mukaista menettelyä, mutta käytettiin seuraavat määrät reagoivia aineita:

25

UNIDYME 14™	1951,43 g (77,1 ekv-%)
Atselaiinihappo	190,52 g (22,9 ekv-%)
EDA	80,09 g (30,0 ekv-%)
Piperatsiini	277,95 g (73,0 ekv-%)

Reaktion aikana lisättiin 5,8 g EDA:a amiinimäärän korjaamiseksi.

30 **Vertailuesimerkki E**

Noudatettiin muuten esimerkin 1 mukaista menettelyä, mutta käytettiin seuraavat määrät reagoivia aineita:

35

UNIDYME 14™	1867,89 g (70,0 ekv-%)
Atselaiinihappo	263,14 g (30,0 ekv-%)
EDA	104,43 g (37,1 ekv-%)
Piperatsiini	264,54 g (65,9 ekv-%)

Reaktion aikana lisättiin 4,3 g EDA amiinimäärän korjaamiseksi.

Vertailuesimerkki F

5 Noudatettiin muuten esimerkin 1 mukaista menettelyä, mutta käytettiin seuraavat määrät reagoivia aineita:

UNIDYME 14™	1855,25 g (70,0 ekv-%)
Atselaiinihappo	261,36 g (30,0 ekv-%)
EDA	64,02 g (22,9 ekv-%)
Piperatsiini	319,37 g (58,7 ekv-%)

10 Reaktion aikana lisättiin 3,9 g EDA amiinimäärän korjaamiseksi.

Vertailuesimerkki G

Noudatettiin muuten esimerkin 1 mukaista menettelyä, mutta käytettiin seuraavat määrät reagoivia aineita:

15 UNIDYME 14™	1863,91 g (70 ekv-%)
Atselaiinihappo	262,58 g (30 ekv-%)
EDA	101,12 g (36 ekv-%)
Piperatsiini	272,39 g (68 ekv-%)

20 Reaktion aikana lisättiin 3,9 g EDA amiinimäärän korjaamiseksi.

Erilaisten polyamidihartsien ominaisuudet ja tunnusmerkilliset piirteet esitetään yksityiskohtaisesti taulukoissa I ja II ja muualla jäljempänä, ja ne määritettiin seuraavasti:

25 1) Pehmenemispiste (°C) mitattiin tavanomaisilla "pallo ja rengas" -sulamispistemäärityksillä, ASTM D 3461-76;

2) amiiniluku on KOH-määrä (mg), joka vastaa amiinin aiheuttamaa emäksisyyttä koostumusnäytteessä (1 g);

30 3) happoluku on KOH-määrä (mg), joka vastaa koostumusnäytteen (1 g) happamuutta;

4) sulaviskositeetti (Visc 205), joka ilmoitetaan senttipoiseina (cP), mitattiin lisäämällä noin 9 g hartsia näytekammioon (Brookfield Thermocel), joka kuumennettiin sitten sulan tilan aikaansaamiseksi sopivaan testauslämpö-

35

tilaan. Akseli (SC4-31) kiinnitetään pyöritysmoottoriin, joka pystyy mittaamaan vääntömomentin. Tämä akseli upotetaan näytteeseen ja sitä pyöritetään, kunnes lämpötila on asettunut tasapainoon (205 °C). Luettavissa on joko vääntömomenttitekijä tai suora tulos viskosimetrin mallin mukaan (Brookfield Rotational Viscometer, malli LVT).

5) Mitattiin 40-%:isen (normitilavuusprosentteina) n-propanoliliuoksen Gardner Holdt -viskositeetti vertaamalla kuplan nousunopeutta tilavuudeltaan tunnetun hartsi-liuoksen läpi, konsentraatiota ja lämpötilaa viskositeettistandardiputkiin vakiolämpötilassa olevassa vesihauteessa (25 °C). Tulokset muunnetaan ja ilmoitetaan cP:ina (muunnostaulukot mahdollistavat viskositeettitulosten tilastollisen käsittelyn).

6) Alkoholipelkistyvyyden mittana toimiva pelkistyvyys etanolilla (Etoh reduc) mitattiin seuraavasti: 20 g polyamidihartsia laitettiin 250 ml:n erlenmeyerpulloon ja liuotetaan n-propanoliin (30 g) kuumentaan ja sekoittaen. Liuos jäähdytetään ja lisätään sitten puhdasta etanolia byretistä jatkuvasti sekoittaen, kunnes liuos alkaa samentua.

Etanolipelkistyvyys ilmoitetaan laimennetussa, vielä juuri ja juuri kirkkaassa liuoksessa olevan polyamidihartsin prosenttiosuutena.

7) Viskositeetin pysyvyys on edellä kuvattu Gardner-viskositeetti 72 tunnin kuluttua jaettuna alkuperäisellä Gardner-viskositeetilla.

8) Adheesio folioon mitataan valmistamalla alkoholiin liuoksia, jotka sisältävät 40 % haihtumattomia aineita, käyttämällä laminoivia polyamidihartseja. Hartsi levitetään koronakäsittelylle alumiinifoliolle (10 x 25 cm) käyttämällä päällystettyä kierrelankasauvaa (#4 Meyer) ja annetaan kuivua. Sentinel Heat Sealer -laitteeseen (Packaging Industries, Hyannis, MA) asetetaan seuraavat säätöarvot: 93 °C, 414 kPa ja 5 s. (Annetaan lämpötilan tasaan-

tua 15 min.) Painamaton foliopala asetetaan painetun näytteen päälle ja suljetaan Sentinel-saumaimella. Näyte leikataan liuskoiksi, joiden leveys on 2,5 cm. Käyttämällä "T-Peel"-menetelmää nopeudella 30,5 cm/min Instron-koestimessa (Instron 4201 Tester, Instron Corp., Canton, MA) näytteistä mitataan arvot (g/2,5 cm) maksimikuormituksella.

9) Adheesio matalassa lämpötilassa mitataan samalla tavalla kuin adheesio folioon, mutta alennetaan Sentinel-saumaimen lämpötila arvoon 66 °C.

Testeissä, joissa mitattiin adheesiota folioon, kaikilla koostumuksilla oli vertailukelpoinen toimintakyky. Vastaavasti matalassa lämpötilassa tehdyissä adheesio-testeissä kaikilla koostumuksilla on vertailukelpoinen toimintakyky siinä mielessä, että kaikista koostumuksista valmistetut laminaatit murtuivat tehtäessä "T-Peel"-testi erilaisilla substraateilla.

Taulukko I

Esimerkki nro	1	2	3	4	5
Pehmenemispiste	123	120	126	129	137
Happoluku	2,0	1,9	1,5	1,2	1,9
Amiiniluku	7,8	5,4	6,7	6,2	6,9
Viskositeetti	13200	37250	21200	41000	27500
205 °C					
Gardner-	2400	6100	3700	4100	3700
viskositeetti					
EtOH-pelkisty-	20,4	23,5	22,7	22,9	20,8
vyys, %					
Mn	2449	2508	3037	2768	3045
MW	11651	10293	14241	15337	13106
Viskositeetin	1,0360	1,0174	1,0871	1,0664	1,5786
pysyvyys					
Esimerkin nro	6	7	8	9	10 11
Pehmenemispiste	115	122	125	127	131 127
Happoluku	2,7	1,8	1,6	1,0	1,2 1,7
Amiiniluku	6,8	5,4	7,4	6,9	7,2 6,7
Viskositeetti	17200	70000	17440	40800	28200 24750
205 °C					

Taulukko I - jatkuu

Esimerkin nro	6	7	8	9	10	11
Gardner- viskositeetti	3067	7667	2833	5567	4100	3900
EtOH-pelkistys- vyys, %	22,8	23,5	22,3	19,0	21,5	20,4
Mn	4561	3679	2792	3294	1692	2773
MW	17137	18652	14193	20905	12394	16227
Viskositeetin pysyvyys	1,0174	1,0582	1,2049	1,0330	1,3133	1,0967

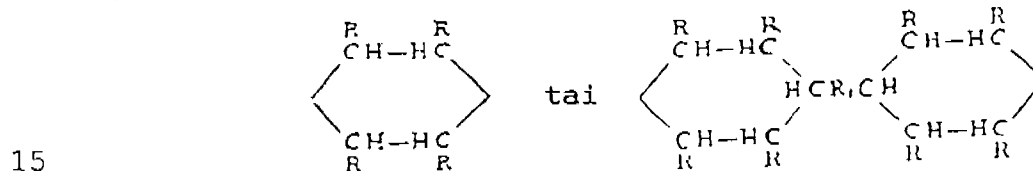
Taulukko II

Vertailuesimerkin nro	A	B	C	D
Pehmenemispiste	103	121	137	112
Happoluku	0,9	1,5	1,6	1,9
Aminiluku	7,9	5,2	6,7	6,4
Viskositeetti	17700	67500	50500	33500
205 °C				
Gardner-	2833	6933	5567	5033
viskositeetti				
EtOH-pelkisty-	24,5	24,0	24,4	25,4
vyys, %				
Mn	3151	3449	2784	3641
MW	14629	13426	11693	15907
Viskositeetin	0,9931	1,0174	2,0659	0,9946
pysyvyys				
Vertailuesimerkin nro	E	F	G	
Pehmenemispiste	130	111	131	
Happoluku	3,0	1,8	1,1	
Aminiluku	8,2	7,0	8,0	
Viskositeetti	6520	22500	18200	
205 °C				
Gardner-	1733	3900	2950	
viskositeetti				

Taulukko II - jatkuu			
Vertailuesimerkin nro	E	F	G
EtOH-pelkistys-	21,6	22,9	21,9
vyys, %			
Mn	2118	2112	2204
MW	8848	11762	11717
Viskositeetin	1,7476	1,3961	1,6882
pysyvyys			

Patenttivaatimukset

1. Painoväri, tunnettu siitä, että se sisältää liuotinta, polyamidihartsikoostumusta, joka sisältää kondensaatioreaktiotuotetta, joka saadaan (a) dimeerisestä C_{36} -rasvahaposta; (b) vähintään yhdestä toisesta kaksiemäksisestä haposta; (c) vähintään yhdestä C_{2-4} -alkyleenidiamiinista; ja (d) vähintään yhdestä piperatsiinin kaltaisesta diamiinista, jolla on kaava $YN\langle Z\rangle NH$, jossa Z on ryhmä,



jossa
R on vetyatomi tai C_{1-6} -alkyyli-ryhmä;
R' on divalenttinen alifaattinen hiilivetyryhmä, jossa on ainakin yksi hiiliatomi; ja
Y on vetyatomi tai ryhmä $R'NH_2$ tai $R'OH$, jossa R' on divalenttinen C_{1-6} -alkyleeniryhmä,
jolloin amiiniryhmäekvivalenttien määrä on olennaisesti piirtein sama kuin karboksyyli-ryhmäekvivalenttien määrä, ja väriainetta, joka on jakautunut kaikkialle koostumukseen vaikuttavana määränä, joka riittää antamaan tuloksena olevalle koostumukselle ennalta määrätyn värin, ja että
30 - 50 ekv-% karboksyyli-ryhmistä hartsikoostumuksessa tulee toisesta kaksiemäksisestä happokomponentista ja
73 - 93 ekv-% amiiniryhmistä tulee piperatsiinin kaltaisesta diamiinikomponentista.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen painoväri, tunnettu siitä, että hartsikoostumuksessa 35 - 45 ekv-% karboksyyli-ryhmistä tulee toisesta kaksiemäksisestä happokomponentista, 55 - 65 ekv-% karboksyy-

liryhmistä tulee dimeroidusta rasvahappokomponentista ja 78 - 88 ekv-% amiiniryhmistä tulee piperatsiinin kaltaisesta diamiinikomponentista.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen painoväri, t u n n e t t u siitä, että hartsikoostumuksessa toinen kaksiemäksinen happo on atselaiinihappo.

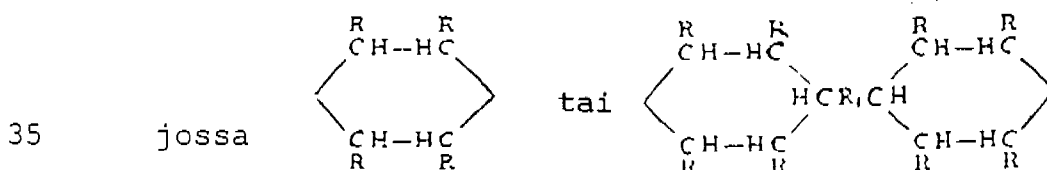
4. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 3 mukainen painoväri, t u n n e t t u siitä, että hartsikoostumuksessa piperatsiinin kaltainen diamiini on piperatsiini.

5. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 4 mukainen painoväri, t u n n e t t u siitä, että hartsikoostumuksessa C₂₋₄-alkyleenidiamiini on etyleenidiamiini.

6. Minkä tahansa edeltävän patenttivaatimuksen mukainen painoväri, t u n n e t t u siitä, että hartsikoostumus sisältää kondensaatioreaktiotuotetta, joka saadaan seuraavista aineista: (a) noin 60 ekv-% dimeeristä C₃₆-rasvahappoa; (b) noin 40 ekv-% atselaiinihappoa; (c) sellainen määrä etyleenidiamiinia, että amiiniryhmäylimääräksi tulee noin 2 - 6 ekv-%; ja (d) noin 83 ekv-% piperatsiinia.

7. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 6 mukaisen polyamidihartsikoostumuksen käyttö laminaattipainovärin hartsisideaineena.

8. Laminaattipainovärin hartsisideaineena käytettävä polyamidihartsikoostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää kondensaatioreaktiotuotetta, joka saadaan (a) dimeerisestä C₃₆-rasvahaposta; (b) vähintään yhdestä toisesta kaksiemäksisestä haposta; (c) vähintään yhdestä C₂₋₄-alkyleenidiamiinista; ja (d) vähintään yhdestä piperatsiinin kaltaisesta diamiinista, jolla on kaava YN<Z>NH, jossa Z on ryhmä,



R on vetyatomi tai C_{1-6} -alkyyli-ryhmä;

R' on divalenttinen alifaattinen hiilivetyryhmä, jossa on ainakin yksi hiiliatomi; ja

Y on vetyatomi tai ryhmä $R'NH_2$ tai $R'OH$, jossa R' on divalenttinen C_{1-6} -alkyleeniryhmä,

jolloin amiiniryhmäekvivalenttien määrä on olennaisesti sama kuin karboksyyli-ryhmäekvivalenttien määrä ja jolloin 35 - 45 ekv-% karboksyyli-ryhmistä tulee toisesta kaksiemäksisestä happokomponentista, 55 - 65 ekv-% karboksyyli-ryhmistä tulee dimeroidusta rasvahappokomponentista ja 78 - 88 ekv-% amiiniryhmistä tulee piperatsiinin kaltaisesta diamiinikomponentista.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen hartsikoostumus, t u n n e t t u siitä, että komponentit (a) - (d) ja niiden suhteelliset määrät ovat minkä tahansa patenttivaatimuksista 3 - 6 mukaiset.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:

FI _____

CH _____

DE _____

DK _____

FR _____

GB _____

NO _____

SE _____

US -A- 3377303, 260-18

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron
eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

30.11.99 Helene
Allekirjoitus