



FI000097145B

**(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT****97145****C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 25 10 1996**

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

C 08L 63/00, C 08K 5/20, C 08G 59/54, C 09D 163/00

S U O M I - F I N L A N D**(FI)****Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	881615
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	07.04.88
(24) Alkuperä - Löpdag	07.04.88
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	10.10.88
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.07.96
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
09.04.87 DE 3711947 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Hoechst Aktiengesellschaft, Postfach 80 03 20, 6230 Frankfurt am Main 80, Germany, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Brindöpke, Gerhard, Loreleistrasse 18, 6230 Frankfurt am Main 80, Germany, (DE)
 2. Godau, Claus, Halbritter Strasse 9, 6229 Kiedrich, Germany, (DE)
 3. Weber, Walter, Rheingaustrasse 61, 6238 Hofheim am Taunus, Germany, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Synteettisten hartsien kovetuskomponentteja ja niiden käyttö
Härtningskomponenter för syntetiska hartser och deras användning**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI C 81372 (C 08L 67/00), EP H 208867 (C 08G 18/22)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Aminoryhmiä sisältävä kovetuskomponentti

(A) yhdisteille (B), jotka sisältävät epoksidi- tai 1,3-dioksolanoni-2-ryhmiä, jolloin kovetuskomponentti (A) on (a₁) CH-aktiivisten alkyylilesterien tai CH-aktiivisten alkyylilesterien ja isosyanaatin liittymistuotteiden ja (a₂) polyamiinien reaktiotuote.

Komponenttien (A) ja (B) seokset sekä mahdollisesti laimentimet ja lisäaineet kovettuvat nopeasti jo matalissa lämpötiloissa ja ilmankosteuden ollessa suuri ja sopivat erityisesti lakkavalmisteisiin.

Aminogrupper innehållande härtningskomponent (A) för föreningar (B), vilka innehåller epoxid- eller 1,3-dioxolanon-2-grupper, varvid härtningskomponenten (A) är en omsättningsprodukt av (a₁) CH-aktiva alkylestrar eller av addukter av CH-aktiva alkylestrar och isocyanater med (a₂) polyaminer.

Blandningar av (A) och (B) ävensom eventuellt utspädningsmedel och tillsatssämnen härdar snabbt vid låga temperaturer och hög luftfuktighet och lämpar sig speciellt för lackframställningar.

Synteettisten hartsi- kovetuskomponentteja ja niiden käyttö

On tunnettua, että alkoholit, erityisesti fenolit
5 nopeuttavat prim. ja sek. amiiniryhmien kovettumisreaktiota epoksidihartsien kanssa (vrt. esim. US-patenttijulkaisu 3 366 600 ja DE-patenttijulkaisu 1 043 629 ja 2 025 343). Samanlainen vaikutus saavutetaan myös lisäämällä karboksyylihappoja, erityisesti salisyylilihappoa ja
10 maitohappoa (vrt. US-patenttijulkaisu 3 026 285).

Tunnetut yhdistelmät ovat osoittautuneet osittain
hyviksi, mutta niillä on myös haittoja, kuten esim. nopeutumista ei tapahdu matalissa lämpötiloissa ($\leq 5^{\circ}\text{C}$) eikä ilman kosteuden ollessa suuri. Fenolisten OH-ryhmien
15 kanssa muodostuvat yhdistelmät ovat toksikologiselta kannalta rajoitetusti käyttökelpoisia, erityisesti jos fenolit eivät ole kokonaan joutuneet kovettuneeseen verkkorakenteeseen. Tämä on haitta erityisesti päällystettäessä säiliöitä, jotka on tarkoitettu nautittavaksi tarkoit-
20 tuille aineille.

Sen vuoksi on olemassa tarve löytää muita kovetus-
systeemeitä ennen kaikkea epoksidihartseja varten, jolloin näiden kovetussysteemien tulee olla riittävän reaktiivisia erityisesti matalissa lämpötiloissa ja ilman
25 kosteuden ollessa suuri, ja systeemin hidastavasti vaikuttavien ryhmien tulee olla kiinni verkkorakenteessa.

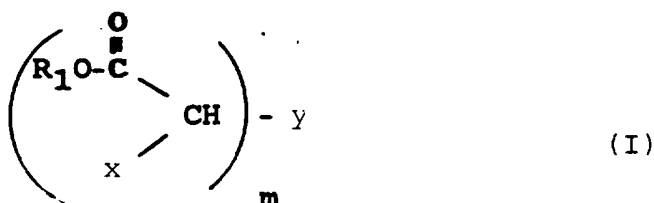
Keksinnön kohteena on nyt aminoryhmiä sisältävä
kovetuskomponentti (A) yhdisteille (B), jotka sisältävät
epoksidi- tai 1,3-dioksolan-2-oni-ryhmiä, tunnettu siitä,
30 että kovetuskomponentti (A) on reaktiotuote, joka syntyy
(a₁) CH-aktiivisten alkyyliesterien tai CH-aktiivisten alkyyliesterien ja isosyanaattien liittymistuotteiden reagoi-
dessa (a₂) polyamiinien kanssa.

Lisäksi keksintö koskee kovettuvia seoksia, jotka
35 sisältävät kovetuskomponentin (A), sekä tämän kovetuskom-

ponentin käyttöä kovettuvissa seoksissa, erityisesti lak-
kavalmisteissa.

Keksinnönmukaisen kovetuskomponentin (A) tapauk-
sessa kyseessä ovat polyaminoamidit, jotka syntyvät (a₁)
5 CH-aktiivisten alkyyliesterien tai niiden ja isosyanaat-
tien muodostamien liittymistuotteiden reagoidessa (a₂)
polyamiinien kanssa ja jotka sisältävät vähintään yhden
happaman (aktiivisen) vedyn.

Komponentilla (a₁) on tällöin edullisesti kaava I,
10



15

jossa R¹ on hiilivetyryhmä, jossa on 1-12 C-atomia, edul-
lisesti haaroittunut tai haaroittumaton alifaattinen ryh-
mä, jossa on 1-10, edullisesti 1-6 C-atomia, tai sykloa-
lifaattinen ryhmä, jossa on 5-12, edullisesti 6-10 C-ato-
mia, tai aralkyyli-ryhmä, jossa on 7-12, edullisesti 8-10
20 C-atomia; x on CN, CONH₂, CONR₁H, CONR₁R'₁, COR₁ tai
R₁C=NR'R, jolloin R₁ ja R'₁ voivat olla samanlaisia tai
erilaisia ja niillä on edellä esitetty merkitys; tai vä-
hemmän edullisesti NO₂; y on vety tai R₁, jolla on edellä
25 esitetty merkitys, jolloin näissä molemmissa tapauksissa
m=1, tai $\left(\begin{array}{c} \text{C-NH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right)_n - \text{R}_2$, jossa R₂ on n-arvoinen hiilivetyryh-

mä, edullisesti (syklo)alifaattinen tai aromaattinen ryh-
mä, jossa on edullisesti 1-30, erityisesti 4-20 C-atomia,
30 ja joka voi olla mahdollisesti heteroatomien (O, N) kat-
kaisema, ja m=n≥1, edullisesti 1-10 ja erityisesti 1, 2
tai 3.

Tässä kaavassa I R₁ on edullisesti (C₁-C₆)-alkyy-
li, x on COO(C₁-C₆)-alkyyli tai CO-(C₁-C₆)-alkyyli ja y ve-
35 ty tai $\left(\begin{array}{c} \text{C-NH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right)_n - \text{R}_2$.

Erityisesti mainittakoon tässä yhteydessä komponenttina (a_1) 1-12 C-atomia omaavien alkoholien malonihappoesterit kuten malonihappodimetyyli-, dietyyli-, dibutytyyli-, di-isopropyyliesterit, malonihappoamidin vastaavat esterit ja sen N-alkyylijohdannaiset, asetetikkahappoesterit kuten asetetikkahappometyyli-, -etyyli-, -propyyli-, butyyliesterit sekä vastaavat Schiffin emäkset, syanetikkahapon vastaavat esterit sekä näiden yhdisteiden ja isosyanaattien liittymistuotteet kuten mono- tai polyisoyanaatit. Isosyanaatin liittännäistuotteet ovat tällöin edullisia.

Esimerkkejä sopivista monoisoyanaateista ovat alifaattiset isosyanaatit kuten n-butyli-isoyanaatti, oktadekyyli-isoyanaatti, sykloalifaattiset isosyanaatit kuten sykloheksyyli-isoyanaatti, aralifaattiset isoyanaatit kuten bentsyyli-isoyanaatti tai aromaattiset isoyanaatit kuten fenyyli-isoyanaatti.

Polyisoyanaatteina käytetään edullisesti helposti saatavissa olevia aineita kuten 2,4- ja/tai 2,6-tolyleeninidi-isoyanaattia, heksametyleeninidi-isoyanaattia ja isoforoninidi-isoyanaattia (IPDI). Lisäksi tähän tarkoitukseen sopivat polyuretaanikemiasta tunnetut yhdisteet mukaanlukien vastaavat esipolymeerit. Esimerkkejä sellaisista polyisoyanaateista ovat alifaattiset trimetyleenin-, tetrametyleenin-, pentametyleenin-, 1,2-propyleenin-, 1,2-butyleenin-, 2,3-butyleenin-, 1,3-butyleenin-, etylidinin- ja butylidininidi-isoyanaatit, 2,2,4-trimetyyliheksametyleeninidi-isoyanaatti, 1,12-dodekaaninidi-isoyanaatti, disykloalkyleeninidi-isoyanaatit kuten 1,3-syklopentaani-, 1,4-syklopentaani- ja 1,2-, 1,3- ja 1,4-sykloheksaaninidi-isoyanaatit; lisäksi dimeeristen happojen di-isoyanaatit, aromaattiset di-isoyanaatit kuten 1,3-fenyleenin-, 1,4-fenyleenin-, 4,4'-difenyyli-, 1,5-naftaliini ja 1,4-naftaliininidi-isoyanaatit, alifaattis-aromaattiset di-isoyanaatit kuten 2,4'- tai 4,4'-difenyylimetaani-,

4,4'-toluidiini- ja 1,4-ksylyleenidi-isosyanaatit, perhydro-2,4'- ja/tai 4,4'-difenyylimetaanidi-isosyanaatti, 3,2'- ja/tai 3,4-di-isosyanaatto-4-metyylidifenyyylimetaani, dianisidiinidi-isosyanaatti, 4,4'-difenyylieetteridi-isosyanaatti ja klooridifenyleenidi-isosyanaatti, tri-isosyanaatit kuten trifenyylimetaani-4,4',4"-tri-isosyanaatti, 1,3,5-bentsotri-isosyanaatti ja 2,4,6-tolueeni-tri-isosyanaatti ja tetraisosyanaatit kuten 4,4'-difenyylidimetyylidimetaani-2,2',5,5'-tetraisosyanaatti tai näiden yhdisteiden seokset.

Näiden yksinkertaisten polyisosyanaattien lisäksi ovat sopivia myös sellaiset, jotka sisältävät heteroatomia isosyanaattiryhmiä sitovassa ryhmässä. Esimerkkejä tästä tapauksesta ovat polyisosyanaatit, joissa on karbo-
di-imidiryhmiä, allofonaattiryhmiä, isosyanuraattiryhmiä, uretaaniryhmiä, asyloituja urearyhmiä ja biurettiryhmiä.

Sopivia polyisosyanaatteja ovat lisäksi myös tunnetut, pääteryhminä isosyanaattiryhmiä sisältävät esipolymeerit, jollaisia saadaan erityisesti antamalla yllämainittujen yksinkertaisten polyisosyanaattien, ennen kaikkea di-isosyanaattien reagoida ylimäärän kanssa orgaanisia yhdisteitä, joissa on vähintään kaksi isosyanaattiryhmien suhteen reaktiokykyistä ryhmää. Sellaisina käytetään erityisesti yhdisteitä, joissa on yhteensä vähintään kaksi aminoryhmää ja/tai hydroksyyli ryhmää, kuten alkanoliamiinit, prim., sek. ja tert. alkoholit, joissa on 1-10 C-atomia, di- tai polyolit. Näitä moniarvoisia alkoholeja ovat esim. etaanidioli, erilaiset propaani-, butaani-, pentaani- ja heksaanidiolit, polyetyleni- ja polypropyleenidiolit, glyseriini, trimetyylioletaani ja -propaani, pentaerytriitti, heksaanitrioli ja sorbiitti.

Näistä isosyanaateista ovat edullisia mono-, di- ja tri-isosyanaatit. Jos kyseessä ovat polyisosyanaatit, voivat vapaat isosyanaattiryhmät, jotka eivät ole reagoineet CH-aktiivisen alkyyliesterin kanssa, ne voidaan

muuttaa polyamiinien (polyaminoalkoholien), alkoholien yms. avulla urea- tai uretaaniryhmiksi.

Polyamiinit (a_2) sisältävät vähintään kaksi, edullisesti 2-10 aminoryhmää, joista edullisesti vähintään kaksi on primaarista tai yksi primaarinen ja yksi sekundaarinen. Näiden amiinien hiilien lukumäärä on tavallisesti 2-40, edullisesti 2-20. Osa näistä primaarisista aminoryhmistä voi olla liittyneenä esimerkiksi ketonien kanssa ketimiiniryhmiksi.

Tässä yhteydessä tulevat kyseeseen polyamiinit, joilla on kaava II,



jossa p on 0 tai kokonaisluku 1-6, edullisesti 1-4, R_3 on kaksiarvoinen, edullisesti ei aromaattinen hiilivetyryhmä, jossa on 2-18 C-atomia, edullisesti haaroittunut tai haaroittumaton alkyleeniryhmä, jossa on 2-10 C-atomia, erityisesti 2-6 C-atomia, tai sykloalkyleeniryhmä, jossa on 5-12 C-atomia, edullisesti 6-10 C-atomia, tai aralkyleeniryhmä, jossa on 7-12 C-atomia, edullisesti 8-10 C-

atomia, ja R_4 on H tai $-R_3-N$ $\begin{matrix} R_5 \\ R_6 \end{matrix}$, jossa ryhmällä R_3

on sama merkitys kuin edellä ja R_5 ja R_6 ovat joko toisistaan riippumatta H, (C_1-C_{20}) -alkyyli, edullisesti (C_1-C_6) -alkyyli, hydroksi- (C_1-C_{16}) -alkyyli, edullisesti $-CH_2-\underset{\substack{| \\ OH}}{CH}-R_6$ (R_6 on H, (C_1-C_{12}) -alkyyli, $-CH_2-O-(C_1-C_{12})-$

alkyyli, $-CH_2-O$ -aryyli, $CH_2-O-\underset{\substack{|| \\ O}}{C}-(C_1-C_{12})$ -alkyyli) tai

$CH_2-\underset{\substack{| \\ R_7}}{CH}-CN$ (R_7 on H tai (C_1-C_6) -alkyyli) tai

R_5 ja R_6 ovat osa 5-, 6- tai 7-jäsenisestä alifaattisesta renkaasta niin, että jos m on 0, R_4 ei ole H.

Lisäksi sopivia esimerkiksi myös polyamiinit ja polyaminopolyolit, jollaisia on kuvattu DE-patenttihakemuksissa P 36 44 371.9 ja P 37 26 497.4. Nämä kirjallisuuden kohdat, mukaanlukien niissä esitetyt edulliset suoritussuoritusmuodot, otetaan täten huomioon. Lisäksi kyseeseen tulevat myös polyaminoamidit sekä polyglykolipolyamiinit tai amiiniliittymistuotteet kuten amiini-epoksihartsiliittymistuotteet.

Esimerkkejä sopivista polyamiineista ovat etyleenidiamiini, propyleenidiamiini, 2-metyylipentametyleenidiamiini, heksametyleenidiamiini, trimetyyliheksametyleenidiamiini, neopentyylidiamiini, oktametyleenidiamiini, triasetonidiamiini, dioksidekaanidiamiini, dioksadodekaanidiamiini ja korkeammat homologit, sykloalifaattiset diamiinit kuten 1,2-, 1,3- tai 1,4-sykloheksaanidiamiini; 4,4'-metyleenibis-sykloheksyyliamiini, 4,4'-isopropyleenibis-sykloheksyyliamiini, isoforonidiamiini, trisyklododekenyylidiamiini, mentaanidiamiini, 4,4'-diamino-3,3'-dimetyylidisykloheksyylimetaani, 3-aminometyyli-1-(3-aminopropyyli-1-metyyli)-4-metyylisykloheksaani, m-ksylyleenidiamiini, N-metyylietyleenidiamiini, hydroksietyyliaminoetyyliamiini, -propyyliamiini, N-aminoetyylipiperatsiini, 2-aminoetyylipiperatsiini, N,N-dimetyylietyleenidiamiini, -propyleenidiamiini, N,N-dihydroksietyylietyleenidiamiini, alifaattiset polyamiinit kuten dietyleenitriamiini, trietyleenitetramiini, tetraetyleenipentamiini, pentaetyleeniheksamiini, iminobispropyyliamiini, metyyliiminobispropyyliamiini, bis(heksametyleen)triamiini, tetrapropyleenipentamiini, hydroksietyylidietyleenitriamiini; lisäksi alkanoliamiinit kuten monoetanoliamiini, dietanoliamiini, aminoetyylietanoliamiini, N-(2-hydroksipropyyli)etyleenidiamiini, mono-, di-(n tai iso)propanoliamiini, etyleeniglykoli-bis-propyyliamiini, neopentanoliamiini, metyylietanoliamiini, 2-(2-aminoetoksi)etanol, 3-aminopropyyli-1,3-bis(alkoksisilaani) (alkoksi = metoksi-,

etoksi-, tridesykloksi-), 2-amino-2-hydroksimetyyli-1,3-propaanidioli yms. Tässä yhteydessä tulevat lisäksi kyseeseen diamiinien kuten etyleenidiamiinin, propyleenidiamiinin, heksametyleenidiamiinin, trimetyyliheksametyleenidiamiinin, m-ksylyleenidiamiinin reaktiotuotteet
5 pääteryhminä olevien epoksidien kuten propyleenioksidin, styreenioksidin, hekseenioksidin kanssa tai glysidyylietterien kuten fenyyli glysidyylietterin, etyyliheksyyli glysidyylietterin, butyyli glysidyylietterin kanssa
10 tai glysidyyliesterien kuten "Candura E:n" kanssa tai tyydyttämättömien yhdisteiden kuten akryylnitriilin tai metakryylnitriilin kanssa. Reaktio suoritetaan tällöin niin, että vain yksi mukana olevista kahdesta aminoryhmästä alkyloidaan, eli annetaan reagoida mainittujen
15 epoksidien tai tyydyttämättömien yhdisteiden kanssa. Tähän tarkoitukseen käytetään vastaavaa ylimäärin polyamino yhdistettä. On itsestään selvää, että voidaan käyttää myös amiinien seoksia.

Keksinnön mukaisen kovetuskomponentin (A) valmistus
20 tapahtuu sinänsä tunnetuilla menetelmillä antamalla lähtöaineyhdisteiden (a_1) ja (a_2) reagoida, niin että lohkeaa alkoholia ja/tai karboksyylihapoamideja ja/tai amiidiinejä ja muodostuu polyaminoamideja, joilla on malonihappoamidirakenne tai metaanitrikarboksyylihapoamidirakenne.
25

Reaktio voidaan tällöin toteuttaa inertissä liuotimessa tai laimentimessa tai niiden läsnäollessa. Inerteinä liuottimina tulevat kyseeseen esimerkiksi eetterit kuten dietyylietteri, tetrahydrofuraani, dioksaani,
30 1,2-dimetoksietaani, dietyleeniglykolidimetyylietteri; ketonit kuten asetonit, metyylietyyliketoni, sykloheksanoni; (syklo)alifaattiset ja/tai aromaattiset hiilivedyt kuten heksaani, heptaani, bentseeni, tolueeni, erilaiset ksyleenit tai näiden hiilivetyjen seokset; halogeeni hiilivedyt kuten metyleenikloridi. Hyvin sopivat myös sel-
35

laiset liuottimet kuin dimetyyliformamidi ja N-metyyli-pyrrolidoni. Komponenttien (a_1) ja (a_2) reaktio, jossa on tarkoituksenmukaista käyttää lämpötiloja 20-120 °C, edullisesti 20-100 °C, tapahtuu edullisesti alennetussa paineessa, esimerkiksi välillä 150-20 mbar. Katalysaattorin läsnäolo voi olla tällöin edullista. Katalysaattoreiksi sopivat happamat katalysaattorit, esimerkiksi sulfonihapot kuten p-tolueenisulfonihappo, Lewis-hapot kuten booritrifluoridi, booritrifluoridi-amiinikompleksit, sinkkikloridi, titaaniesterit kuten $Ti(OBu)_4$, karboksyylihapot kuten salisyylihappo yms. Katalysaattorin määrä on tavallisesti 0,1-5, edullisesti 0,1-0,5 paino-% reaktioseoksesta.

Käytettäessä komponenttina (a_1) edullisesti CH-aktiivisen alkyyliesterin ja isosyanaatin liittymistuotetta, tämän liittymistuotteen valmistus tapahtuu edullisesti inertissä kaasuatmosfäärissä ja kosteudelta suljetuna.

Mikäli käytetään liuottimia, voidaan käyttää esimerkiksi edellä maittuja liuottimia. Tämä reaktio suoritetaan edullisesti emäksisten yhdisteiden kuten alkoholaattien, erityisesti alkalialkoholaattien kuten litiumbutylaatin, natrium- tai kaliumfenolaatin yms. tai metallisen natriumin läsnäollessa, ja määrä on n. 0,1-5, edullisesti 0,1-0,5 paino-% reaktioon osallistuvien komponenttien kokonaispainosta. Isosyanaattia ja CH-aktiivista alkyyliesteriä käytetään edullisesti sellaisia määriä, että yhtä isosyanaattiryhmää kohti tulee vähintään 1 mol CH-aktiivista esteristä. CH-aktiivista alkyyliesteriä voidaan käyttää myös 10-50 % ylimäärin.

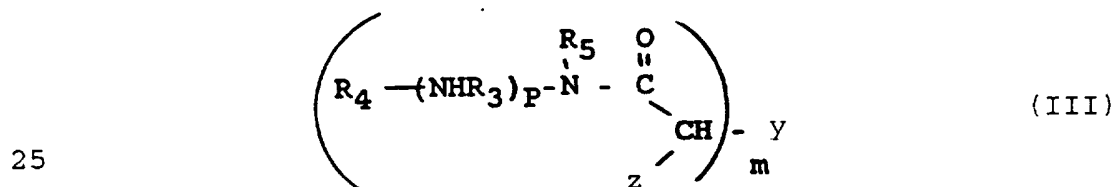
Tämän liittymistuotteen (a_1) valmistus ja reaktio polyamiinin (a_2) kanssa voidaan suorittaa myös siten, että yksittäiset komponentit annostellaan peräkkäin C-H-pitoiseen happamaan lähtöaineeseen. Kuitenkin on myös mahdollista laittaa nämä edullisesti käytetyn katalysaatto-

rin kanssa isosyanaattiin ja sen jälkeen lisätä polyamii-
ni. Tällöin työskennellään tavallisesti lämpötila-alueel-
la 20-120 °C, edullisesti 20-100 °C. Muodostunut alkoholi
poistetaan viimeisessä vaiheessa tislaamalla alennetussa
5 paineessa.

Määrät (a_1) ja (a_2) valitaan tavallisesti niin,
että esteriryhmien ja -mikäli niitä on mukana - keto-
tai $N=R_1$ -ryhmien ekvivalenttien suhde primaarisiin/sekun-
daarisiin aminoryhmiin on 1:2 - 1:20, edullisesti 1:5 -
10 1:10. Ylimäärä komponenttia (a_2) jätetään edullisesti ko-
vetuskomponenttiin (A).

Valitsemalla sopivasti komponenttien (a_1) ja (a_2)
määrien suhteet voidaan verkkoutuneiden (hyytelöitynei-
den) tuotteiden tai suurimolekyylisten tuotteiden muodos-
tumista estää. Komponentti (A) sisältää edullisesti alle
15 5 paino-%, erityisesti alle 1 paino-% verkkoutuneita
ja/tai suurimolekyyllisiä (molek. paino > 5000) osia.

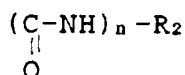
Keksinnön mukainen kovetuskomponentti (A) sisältää
vähintään yhden happaman -CH-ryhmän ja sillä on edulli-
20 sesti seuraava kaava III,



jossa merkinnoilla y ja m on sama merkitys kuin kaavassa
I, merkinnoilla R_3 , R_4 ja p sama merkitys kuin kaavassa
30 II, R_5 on vety tai sama kuin kaavassa I; z on vety, CN,

$\overset{\overset{O}{||}}{\underset{\underset{R_5}{|}}{C}} - N - (R_3 NH)_p - R_4$, $CONH_2$, $CONR_1 H$, $CONR_1 R'_1$, COR_1 tai
 $R_1 C = NR_1'$, jos y on H tai R_1 ; z on vety, CN,

$\overset{\overset{O}{||}}{\underset{\underset{R_5}{|}}{C}} - N - (R_3 NH)_p - R_4$, $CONH_2$, $CONR_1 H$ tai $CONR_1 R'_1$, jos y on
35



Jos ryhmä z sisältää primaarisia/sekundaarisia aminoryhmiä, tämän ryhmän ja ryhmän R₄ tai rymittymää (NH-R₃) vastaavien sekundaaristen aminoryhmien johdosta voi seurauksena olla molekyylin suurentuminen, josta joh-
 5 tuen syntyy oligomeerisiä/polymeerisiä tuotteita.

Keksinnönmukaisen komponentin (A) amiiniluku on tavallisesti 60-800, edullisesti 150-800 mg KOH/g, vety-
 10 ekvivalenttipaino enimmäkseen välillä 30-400, edullisesti 40-300, ja molekyylipaino $\bar{M}_w$ (painokeskimääräinen) on tavallisesti välillä 200-3000, edullisesti välillä 200-1000. Komponentin (A) viskositeetti seoksessa, jossa on ylimäärin komponenttia (a₂), ei ylitä tavallisesti ar-
 15 voa 100000 mPa·s ja on edullisesti välillä 500-15000 mPa·s. Primaaristen ja/tai sekundaaristen aminoryhmien lukumäärä molekyyliä (A) kohti on enimmäkseen vähintään 2, edullisesti 2-20 ja erityisesti 2-10. Jos komponenttia (A) käytetään seoksena muiden kovettimien kanssa, riittää
 20 mahdollisesti jo sellainen aminoryhmä.

Keksinnönmukaista kovetuskomponenttia (A) voidaan käyttää myös seoksena muiden tunnettujen ja siten hyväk-
 syttyjen epoksidihartsien kuten polyamiinien (mukaanlu-
 kien polyamiini-liittymistuotteet esim. epoksidien kans-
 25 sa) tai muiden polyaminoamidien kanssa.

Polyamiinien tapauksessa ovat tämänkaltaiset seok-
 set jopa edullisia, jolloin nämä polyamiinit ovat jääneet
 edullisesti ylimäärästä komponenttia (a₂) komponentin (A)
 valmistuksesta. Näiden lisäkovettimien määrä on tarkoi-
 30 tuksenmukaisesti 10-90 paino-%, edullisesti 30-90 paino-%
 komponentin (A) määrästä.

Keksinnönmukaista kovetuskomponenttia (A) voidaan käyttää kovettuvissa seoksissa yhdessä suurimolekyylisten
 yhdisteiden (B) kanssa, jotka sisältävät epoksidi- ja/tai
 35 1,3-dioksolan-2-oniryhmiä.

Esimerkkejä tällaisista yhdisteistä (keinohartsit) (B) ovat polyepoksidit, jotka sisältävät molekyyliä kohti keskimäärin vähintään kaksi epoksidiryhmää. Nämä epoksidiyhdisteet voivat olla tällöin sekä tyydytettyjä että tyydyttämättömiä sekä alifaattisia, sykloalifaattisia, aromaattisia tai heterosyklisiä, ja niissä voi olla myös hydroksyyli-ryhmiä. Ne voivat edelleen sisältää sellaisia substituentteja, jotka eivät aiheuta sekoitus- tai reaktio-olosuhteissa häiritseviä sivureaktioita, esimerkiksi alkyyli- tai aryyli-substituentteja, eetteriryhmittymiä yms.

Edullisesti näiden epoksidiyhdisteiden yhteydessä kyse on polyglysidyyliettereistä, jotka perustuvat moniarvoisiin, edullisesti kaksiarvoisiin alkoholeihin, fenoleihin, näiden fenolien hydraustuotteisiin ja/tai novolakkeihin (yksi- tai moniarvoisten fenolien reaktiotuotteita aldehydien, erityisesti formaldehydin kanssa happamien katalysaattoreiden läsnäollessa). Näiden epoksidiyhdisteiden (epoksidihartsien) epoksidiekvivalenttipainot ovat välillä 100-2000, edullisesti 160-500. Moniarvoisina fenoleina mainittakoon mm. esimerkiksi resorsiini, hydrokinoni, 2,2-bis-(4-hydroksifenyyli)propaani (bisfenoli A), dihydroksidifenyyli-metaani (bisfenoli F) isomeeriseokset, tetrabromibisfenoli A, 4,4'-dihydroksidifenyyli-sykloheksaani, 4,4'-dihydroksi-3,3'-dimetyylidifenyyli-propaani, 4,4'-dihydroksidifenyyli, 4,4'-dihydroksibentsofenoni, bis-(4-hydroksifenyyli)-1,1-etaani, bis-(4-hydroksifenyyli)-1,1-isobutaani, bis-(4-hydroksi-tert.-butyyli-fenyyli)-2,2-propaani, bis-(2-hydroksinaftyyli)-metaani, 1,5-dihydroksinaftaliini, tris-(4-hydroksifenyyli)-metaani, bis-(4-hydroksifenyyli)-eetteri, bis-(4-hydroksifenyyli)-sulfonyli sekä edellä mainittujen yhdisteiden klooraus- ja bromaustuotteet. Bisfenoli A ja bisfenoli F ovat tällöin erityisen edullisia.

Myös moniarvoisten alkoholien polyglysidyyliette-

rit ovat sopivia. Esimerkkeinä tällaisista moniarvoisista alkoholeista mainittakoon etyleeniglykoli, dietyleeniglykoli, trietyleeniglykoli, 1,2-propyleeniglykoli, polyoksipropyleeniglykolit ($n = 1-10$), 1,3-propyleeniglykoli, 5 1,4-butyleeniglykoli, 1,5-pentaanidioli, 1,6-heksaanidioli, 1,2,6-heksaanitrioli, glyseriini ja bis-(4-hydroksisykloheksyyli)-2,2-propaani.

Voidaan käyttää myös polykarboksyylihappojen polyglysidyyliestereitä, joita saadaan antamalla epikloori-10 hydriinin tai sen kaltaisten epoksidiyhdisteiden reagoida alifaattisen, sykloalifaattisen tai aromaattisen polykarboksyylihapon kuten oksaalihapon, meripihkahapon, adipiinihapon, glutaarihapon, ftaalihapon, tereftaalihapon, heksahydroftaalihapon, 2,6-naftaliinidikarboksyylihapon 15 ja dimeroidun linoleenihapon kanssa. Esimerkkejä ovat adipiinihappodiglysidyyliesteri, ftaalihappodiglysidyyliesteri ja heksahydroftaalihappodiglysidyyliesteri.

Polyepoksidiyhdisteinä ovat moniin tapauksiin sopivia myös triglysidyyli-isosyanuraatti tai triglysidyyliuratsoli sekä niiden oligomeerit sekä epoksinovolakkahartsit. 20

Näitä polyepoksidiyhdisteitä voidaan käyttää myös keskinäisenä seoksena sekä mahdollisesti myös niiden monoepoksidiin kanssa muodostamana seoksena. Monoepoksideina 25 ovat sopivia esimerkiksi epoksoidut yksinkertaisesti tyydyttämättömät hiilivedyt (butyleeni-syklohekseeni-, styreenioksidi), halogenoidut epoksidit, kuten esim. epikloorihydriini; yksiarvoisten alkoholien (metyyli-, etyyli-, butyyli-, 2-etyyliheksyyli-, dodekyylialkoholi) epoksidi- 30 eetterit; yksiarvoisten fenolien (fenoli, kresoli sekä muut o- ja p-asemaan substituoidut fenolit) epoksidi- eetterit; tyydyttämättömien karboksyylihappojen glysidyyliesterit, tyydyttämättömien alkoholien tai tyydyttämättömien karboksyylihappojen epoksoidut esterit sekä 35 glysidialdehydin asetaalit.

Seikkaperäinen luettelo sopivista epoksidiyhdisteistä on käsikirjassa A. M. Paquin, "Epoxidverbindungen und Epoxidharze", Springer Verlag, Berliini 1958, luku IV, teoksessa Lee, Neville, "Handbook of Epoxy Resins",
5 1967, luku 2, ja teoksessa Wagner, Sarx, "Lackkunstharze", Carl Hanser Verlag, 1971, alkaen sivulta 174.

Toinen ryhmä polyepoksidiyhdisteitä, joihin kovettimia (A) voidaan käyttää, ovat epoksidiiryhmiä sisältävät akryylihartsit, joita valmistetaan tunnetulla tavalla
10 käyttämällä epoksidiiryhmiä sisältäviä monomeerejä.

Polyepoksidiyhdisteiden sijasta voidaan komponenttina (B) käyttää myös niiden reaktiotuotteita CO₂:n kanssa. Nämä tuotteet sisältävät 1,3-dioksolan-2-oni-ryhmiä (syklisiä karbonaattiryhmiä), joiden voidaan antaa reagoida
15 primaaristen amiinien kanssa uretaanien muodostuksessa. Polyepoksidiyhdisteen ja CO₂:n moolisuhteista riippuen saadaan reaktiossa CO₂:n kanssa yhdisteitä, jotka eivät enää sisällä epoksidiiryhmiä, tai yhdisteitä, joissa on epoksidiiryhmiä ja syklisiä karbonaattiryhmiä. Tämän-
20 kaltaisia syklisiä karbonaattiryhmiä voidaan liittää polymeeriketjuun myös vastaavien monomeerien välityksellä; tähän liittyen ks. DE-patenttihakemukset P 36 44 372.7 ja P 36 44 373.5.

Polyepoksidiyhdisteet tai sykliset karbonaattiryhmiä sisältävät yhdisteet voidaan saattaa sellaisenaan
25 reagoimaan kovettimien (A) kanssa; kuitenkin on yleensä edullista antaa osan reaktiokykyisistä epoksidiiryhmistä/sykl. karbonaattiryhmistä reagoida modifioivan materiaalin kanssa kalvo-ominaisuuksien parantamiseksi. Eri-
30 tyisen edullista on epoksidiiryhmien/sykl. karbonaattiryhmien reagointi polyolin tai polykarboksyylihapon kanssa.

Komponentin (B) molekyylipaino (painokeskiarvo), joka on määritetty geelikromatografian avulla (polystyreenistandardi), on tavallisesti alueella noin 300 - noin
35 50000, edullisesti noin 300 - noin 20000.

Komponentti (B) ja kovetin (A) sekoitetaan tavallisesti sellaisessa suhteessa, että komponentin (A) aktiivisten NH-ryhmien ekvivalenttisuhde komponentin (B) epoksidi- ja/tai sykl. karbonaattiryhmiin on 0,8-1,5, edullisesti 0,9-1,1. Tässä yhteydessä (A):n määrä on 20-60 paino-%, edullisesti 20-40 paino-% laskettuna (B):n määrästä. Tällä tavalla saadaan tavallisesti riittävä verkkoutumistiheys.

Keksinnön mukainen kovettuva seos voi sisältää mahdollisesti laimentimena (C) tavallista inerttiä orgaanista liuotinta. Mainittakoon tässä esimerkkeinä halogenoitua hiilivedyt, eetterit kuten dietyylieetteri, 1,2-dimehtoksietaani, tetrahydrofuraani tai dioksaani; ketonit kuten esimerkiksi metyylietyyliketoni, asetoni, sykloheksanoni yms.; alkoholit kuten metanoli, etanoli, propanoli, butanoli ja bentsyylialkoholi, (syklo)alifaattiset ja/tai aromaattiset hiilivedyt kuten heksaani, heptaani, sykloheksaani, bentseeni, tolueeni, erilaiset ksyleenit sekä aromaattiset liuottimet kiehumispistealueella n. 150-180 °C (korkealla kiehuvat mineraaliöljyfraktiot kuten "Sol-
vesso"). Liuottimia voidaan tällöin käyttää joko yksin tai seoksena.

Kohtaan (D) sopivina tavallisina lisäaineina, jotka voivat mahdollisesti olla mukana keksinnön mukaisessa kovettuvassa seoksessa, mainittakoon tässä yhteydessä - kulloisestakin käyttötarkoituksesta riippuen - tavalliset lakkojen lisäaineet kuten pigmentit, pigmenttipastat, antioksidantit, juoksevuus- tai sakeuttamisaineet, vaahdonestoaineet ja/tai kostutusaineet, reaktiiviset laimentimet, täyteaineet, katalysaattorit, lisäkovettimet ja lisäksi kovettuvat yhdisteet yms. Nämä lisäaineet voidaan lisätä seokseen mahdollisesti vasta välittömästi ennen jatkokäsittelyä.

Erään edullisen suoritusmuodon mukaan kovettimen (A) annetaan ennen lisäämistä kovettuvaan seokseen ensin

reagoida yhden osan kanssa keinohartsia (B), edullisesti korkeintaan 40 paino-%:n kanssa. Näin parannetaan tavallisesti yhteensopivuutta keinohartsin (B) kanssa.

Keksinnönmukaisten kovettuvien seosten valmistamiseksi sekoitetaan komponentit (A) ja (B) sekä mahdollisesti lisäksi (C) ja (D). Jos kyseessä ovat matalan viskositeetin omaavat komponentit, tämä voidaan suorittaa aineilla sellaisenaan, jolloin suoritetaan lämmitys mahdollisesti korkeampiin lämpötiloihin. Suuremman viskositeetin omaavat tuotteet - jos kovettuvia seoksia ei käytetä pulverilakkoina - liuotetaan tai dispergoidaan ennen sekoitusta mainittuihin liuottimiin.

Keksinnönmukaisia seoksia voidaan käyttää suotuisien ominaisuuksiensa vuoksi - ennen kaikkea nopean kovettumisensa vuoksi myös matalissa lämpötiloissa ja myös ilmankosteuden ollessa suuri kovettimen (A) liittyessä rakenteeseen - monipuolisiin teknisiin tarkoituksiin, esim. muotokappaleiden valmistukseen (valuhartsit) työkalujen valmistusta varten tai kaikenlaisten substraattien päällysteiden ja/tai välikerrosten valmistukseen, esim. sellaisiin epäorgaanisiin tai orgaanisiin materiaaleihin kuin puu, selluloosa (puun kyllästys), luonnollista tai synteettistä alkuperää olevat tekstiilit, muovit, lasi, keramiikka, rakennusaineet kuten betoni, kuitulevyt, rakennuskivet, erityisesti kuitenkin metalli. Lisäksi keksinnönmukaisia seoksia voidaan käyttää aineosina liimoissa, kiteissä, laminointihartseissa, keinohartsisementeissä ja erityisesti aineosina maaleissa ja lakoissa teollisuuslaitteiden, kotitalouslaitteiden, huonekalujen päällystämiseen sekä rakennustoiminnassa kuten esim. kylmäkoneissa, pesukoneissa, sähkölaitteissa, ikkunoissa, ovis-
sa. Levitys voidaan suorittaa esimerkiksi sivelemällä, sumuttamalla, kastamalla yms. tavalla.

Edullinen käyttöalue keksinnönmukaisille seoksille ovat lakkavalmisteet.

Keksinnön mukaisten seosten kovettuminen tapahtuu hyvin nopeasti ja tavallisesti lämpötiloissa $-10 - 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, edullisesti $0 - 40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esimerkiksi lämpötilan ollessa $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ja suhteellisen ilmankosteuden ollessa 95 % saadaan
5 hyvän kovuuden omaavia tuotteita jo 8-24 tunnin kuluttua ja huoneen lämpötilassa 1-4 tunnin kuluttua.

Kovetusreaktio voidaan suorittaa yhdessä vaiheessa käyttämällä esimerkiksi ekvivalentit määrät komponentteja (A) ja (B). Käsittelyaika ja tuotteen ominaisuudet riip-
10 puvat sen vuoksi valmistusolosuhteista eli lähtöaineiden laadusta ja määrästä, lämpötilaohjauksesta jne. Niinpä verkkoutuneen tuotteen elastisuutta voidaan säädellä to-
leranssialueella esim. komponentteihin (A) ja (B) käytet-
tyjen oligomeerien ja/tai polymeerien ketjujen pituuksien
15 avulla. Vaikka kovettaminen suoritetaan tavallisesti epä-
jatkuvasti, keksinnön puitteisiin kuuluu myös komponent-
tien sekoituksen ja reaktion etenemisen suorittaminen
keskeyttömästi, esimerkiksi automaattisen lakkaus-
laitteiston avulla.

20 Seuraavissa esimerkeissä % tarkoittaa aina paino-% ja T aina paino-osia. Alennetulla paineella tarkoitetaan aina vesisuihkupumpulla aikaansaatua alipainetta. HAV tarkoittaa vetyekvivalenttipainoa. Tämä arvo, amiiniluku ja saanto on laskettu seuraavissa esimerkeissä aina seok-
25 sen komponentin (A) ja ylimäärän polyamiinia (a_2) suh-
teen.

Esimerkkejä

I. Kovetuskomponentin (A) valmistus

1. Seokseen, joka sisälsi 800 T malonihappodietyy-
30 liesteriä, 350 T tolueenia ja 7 T natriummetylaattia, li-
sättiin 2 tunnin aikana lämpötilassa $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 596 T:an fe-
nyyli-isosyanaattia, ja lämpötila pidettiin tässä yhtey-
dessä välillä $40-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Lisäyksen päätyttyä sekoitusta
jatkettiin lämpötilassa $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, kunnes vapaiden $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ -ryh-
35 mien pitoisuus oli 0,5 %. Sen jälkeen lisättiin 3400 T

meta-ksylyleenidiamiinia ja muodostunut etanoli ja to-
lueeni poistettiin tislaamalla alennetussa paineessa.
Lämpötila kohosi tällöin hitaasti arvoon 80 °C. N. 4 tun-
nin kuluttua amiiniluku oli 510 ja vaaleankeltaisen ko-
vettimen saanto oli 4350 T HAV:n ollessa 55. Vapaan meta-
ksylyleenidiamiinin pitoisuus saadussa tuotteessa oli n.
45-50 %.

2. 376,5 T:an isoforonidi-isosyanaattia lisättiin
lämpötilassa 60 °C seos, joka sisälsi 37,5 T trimetylo-
lipropaania, 427,5 T malonihappodietyyliesteriä, 210 T
ksyyleeniä ja 1,7 T natriummetylaattia, ja lämpötila pidet-
tiin tällöin arvossa 60 °C. Sen jälkeen kun oli saavutet-
tu vapaiden N=C=O-ryhmien pitoisuus $\leq 0,5$ %, lisättiin
5176 T isoforonidiamiinia ja liuotin ja etanoli poistet-
tiin tislaamalla alennetussa paineessa lämpötilassa 80
°C. 4 tunnin kuluttua saavutettiin amiiniluku 530, ja
saanto oli 5844 T. Vapaan isoforonidiamiinin pitoisuus
oli n. 70 %.

3. Esimerkissä 2 käytetyn 5176 T:n sijasta isofo-
ronidiamiinia käytettiin 4140 T meta-ksylyleenidiamiinia
ja liuotin ja etanoli poistettiin tislaamalla edellä ku-
vatulla tavalla. 4 tunnin kuluttua saanto oli 4715 T. Va-
paan meta-ksylyleenidiamiinin pitoisuus oli noin 70 %.
Amiiniluku oli 490 ja viskositeetti 650 mPa·s/25 °C mi-
tattuna 70-% liuoksena bentsyylialkoholissa.

4. 108,8 T:an 2,4- ja 2,6-tolyleenidi-isosyanaat-
tia lisättiin lämpötilassa 60 °C 65 T oktanolia ja sekoit-
tusta jatkettiin, kunnes vapaiden N=C=O-ryhmien pitoisuus
oli 18 %. Sen jälkeen lisättiin 0,5 T natriummetylaattia
ja 118,5 T malonihappodietyyliesteriä. Lisäyksen päätet-
tyä sekoitusta jatkettiin lämpötilassa 60 °C vapaiden
N=C=O-ryhmien pitoisuuteen $\leq 0,5$ %.

140 T tätä seosta sekoitettiin 243 T:n kanssa me-
ta-ksylyleenidiamiinia ja 32,9 T etanolia poistettiin
tislaamalla alennetussa paineessa lämpötilassa 80 °C. N.

4 tunnin kuluttua amiiniluku oli 435. Vapaan meta-ksylyleenidiamiinin pitoisuus saadussa tuotteessa oli n. 40 %. Kun oli lisätty 150 T bentsyylialkoholia, kovettimen HAV oli 92.

5 5a. Seokseen, joka sisälsi 320 T malonihappodietyyliesteriä, 1 T natriummetylaattia ja 136 T ksyleeniä, lisättiin lämpötilassa 40 °C 2 tunnin aikana 222 T isofo-
ronidi-isosyanaattia ja lämpötila pidettiin välillä 40-60 °C. Kun seosta oli pidetty vielä 2 tuntia lämpötilassa 60
10 °C, N=C=O-pitoisuus oli 0,5 %.

5b. 112,5 T:an tätä seosta 5a lisättiin 210 T meta-ksylyleenidiamiinia ja liuotin ja etanoli poistettiin tislaamalla alennetussa paineessa lämpötilassa 80 °C. 4 tunnin kuluttua amiiniluku oli 493 ja saanto 273 T. Vapaan meta-ksylyleenidiamiinin pitoisuus oli n. 45 %. Kun 136,5 T bentsyylialkoholia oli lisätty, kovettimen HAV oli 86 ja viskositeetti lämpötilassa 25 °C 1200 mPa·s.

5c. 100 T:an tätä seosta 5a lisättiin 214 T heksametyleenidiamiinia ja liuotin ja etanoli poistettiin tislaamalla esimerkissä 5b kuvatulla tavalla. 4 tunnin kuluttua saavutettiin amiiniluku 579, ja saanto oli 274 T. Vapaan heksametyleenidiamiinin pitoisuus oli n. 55 %.

6. Liuokseen, joka sisälsi 168 T heksametyleenidii-isosyanaattia 500 T:ssa metyleenikloridia, lisättiin
25 lämpötilassa 25 °C 1 tunnin aikana seos, joka sisälsi 320 T malonihappodietyyliesteriä ja 1 T natriummetylaattia. Tällöin lämpötila kohosi refluksointilämpötilaan. Lämpötilassa 35 °C sekoitusta jatkettiin vielä 2 tuntia. Vapaiden N=C=O-ryhmien pitoisuus oli silloin 0,2 %. Metyleenikloridi poistettiin tislaamalla alennetussa paineessa ja saatiin kiteinen yhdiste, jonka sulamispiste oli 110-120 °C.

100 T:an tätä edelleen puhdistamatonta ainetta lisättiin 279 T meta-ksylyleenidiamiinia ja muodostunut
35 etanoli poistettiin tislaamalla alennetussa paineessa

lämpötilassa 60 °C. 6 tunnin kuluttua amiiniluku oli 530 ja saanto 339 T. Vapaan meta-ksylyleenidiamiinin pitoisuus oli n. 50 %. Kun oli lisätty 145 T bentsyylialkoholia, saatiin kovetinta, jonka HAV oli 89.

5 7. Liuokseen, joka sisälsi 250 T 4,4'-difenyylimetaanidi-isosyanaattia ja 100 T tolueenia, lisättiin 2 tunnin aikana seos, joka sisälsi 320 T malonihappodiestyyliesteriä ja 1,5 T natriummetylaattia, ja lämpötila pidettiin tällöin välillä 40-60 °C. Kun sekoitusta jatkettiin vielä 2 tuntia lämpötilassa 60 °C, vapaa N=C=O-pitoisuus oli 0,5 %. 120 T:an tätä seosta lisättiin 304 T isofooronidiamiinia ja liuotin ja etanoli poistettiin tislamalla esimerkissä 1 esitetyllä tavalla. 4 tunnin kuluttua saatiin saanto 368 T ja amiiniluku 393. Vapaan
10
15 isofooronidiamiinin pitoisuus oli n. 50 %.

8. 130 T:an asetetikahappodiestyyliesteriä ja 0,2 T:an natriummetylaattia lisättiin lämpötilassa 60 °C 119 T fenyyli-isosyanaattia ja seosta pidettiin 5 tuntia lämpötilassa 60 °C. N=C=O-pitoisuus oli silloin 0,2 % ja
20 saanto 250 T. Seosta täytyy pitää lämpötilassa 60 °C, koska puhdas yhdiste kiteytyy lämpötilassa 56 °C. Tähän seokseen lisättiin 340 T meta-ksylyleenidiamiinia ja etanoli poistettiin tislamalla esimerkissä 1 kuvatulla tavalla. N. 4 tunnin kuluttua amiiniluku oli 310 ja saanto
25 542 T. Vapaan meta-ksylyleenidiamiinin pitoisuus oli n. 12 %. Tämä seos laimennettiin 425 T:lla isofooronidiamiinia ja saatiin kovetinta, jonka HAV oli 60.

II. Kovettuvien seosten valmistus ja kovettettujen tuotteiden käyttötekniinen tutkiminen

30 Seuraavassa taulukossa ilmoitetut painomäärät komponenttia (A) sekoitettiin ilmoitettujen ekvimolaaristen määrien kanssa huoneen lämpötilassa juoksevaa epoksidiyhdistettä (-> komponentti (B)), nimittäin bisfenoli A:n diglysidyylietteriä (epoksidi-ekvivalenttipaino: 186; viskositeetti: n. 10 000 mPa·s lämpötilassa 25 °C; [°]Bec-

35

kopox EP 140). Saatu päällystemateriaali levitettiin vetokaapimen avulla lasilevyille kalvon paksuuteen 200 μm (kirkaslakkakalvo) ja kovetettiin huoneen lämpötilassa tai lämpötilassa 5 °C suhteellisen ilmankosteuden ollessa
5 95 % 24 tuntia tai 7 päivää. Vertailuaineena kokeiltiin Mannich-emästä, joka sisälsi fenolia, meta-ksylyleenidia-
miinia ja formaldehydiä DE-hakemusjulkaisun 2 025 343
esimerkin 1 mukaan (vapaan fenolin pitoisuus: n. 17 paino-%). Seuraavassa taulukossa käytettyjen lyhenteiden
10 merkitykset ovat seuraavat: K = sääkaappi 5 °C/95 % suht. ilmankosteus; RT = huoneen lämpötila; BzOH = bentsyylialkoholi; EP 140 = bisfenoli A:n diglysidyylietteri; Tg = päivää.

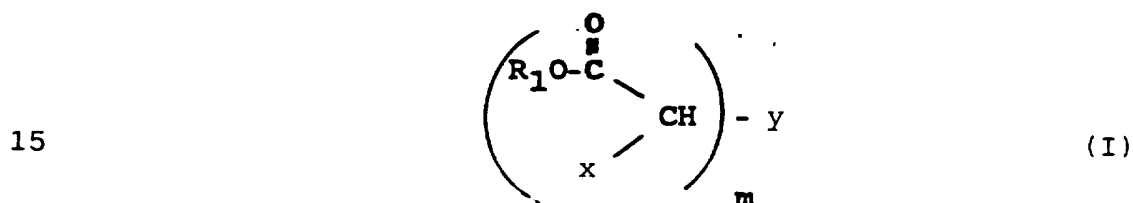
Taulukko

Esimerk- ki	Komponentti (A) Tyyppi	Komponentti (B) (EP 140) määrä	BzOH määrä	Seko- tusaika (min)	Heilurikovuus Königin mukaan (s)			
					1 Tg RT:ssä 7 Tg RT:ssä 1 Tg K:ssa 7 Tg K:ssa	1 Tg RT:ssä 7 Tg RT:ssä 1 Tg K:ssa 7 Tg K:ssa	1 Tg RT:ssä 7 Tg RT:ssä 1 Tg K:ssa 7 Tg K:ssa	1 Tg RT:ssä 7 Tg RT:ssä 1 Tg K:ssa 7 Tg K:ssa
1	A 1	23,1	-	17	206	206	19	127
2	A 2	23	15,4	29	165	198	22	120
3	A 3	16,1	12,1	23	183	183	63	154
4	A 4	33,1	-	19	97	146	14	116
5	A 5b	30,1	-	15	147	185	45	105
6	A 6	32,2	-	23	133	170	37	80
7	A 7	24,7	10,6	26	131	171	6	40
8	A 8	24,4	-	26	103	157	64	94
Vert.	Mannich- enäs	27,9	-	18	190	210	46	130

1. Aminoryhmiä sisältävä kovetuskomponentti (A) yhdisteille (B), jotka sisältävät epoksidi- tai 1,3-diokso-

5 lan-2-oni-ryhmiä, t u n n e t t u siitä, että kovetuskomponentti (A) on (a_1) CH-aktiivisten alkyyliestereiden tai CH-aktiivisten alkyyliestereiden isosyanaatin kanssa muodostamien liittymistuotteiden ja (a_2) polyamiinien reaktiotuote.

10 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kovetuskomponentti, tunnettu siitä, että (a₁):llä on kaava I,



20 jossa R_1 on hiilivetyryhmä, jossa on 1 - 12 C-atomia;
x on CN, CONH_2 , CONR_1H , $\text{CONR}_1\text{R}_1'$, COR_1 , $\text{R}_1\text{C}=\text{NR}_1'$ tai NO_2 , jol-
loin R_1 ja R_1' voivat olla samanlaisia tai erilaisia ja
niillä on edellä esitetty merkitys;

25 y on vety tai R_1 , jolla on edellä esitetty merkitys, jol-
loin näissä molemmissa tapauksissa $m=1$; tai $(\overset{O}{\underset{||}{C}}-NH)_n-R_2$,
jossa R_2 on n-arvoinen hiilivetyryhmä, joka voi olla mah-
dollisesti heteroatomien (O, N) katkaisema, ja $m=n \geq 1$,
edullisesti 1 - 10.

30 3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen kovetuskomponentti, t u n n e t t u siitä, että kaavassa I R₁ on (C₁-C₆)-alkyyli, x on COO-(C₁-C₆)-alkyyli tai CO-(C₁-C₆)-alkyyli ja

$$\text{y vety tai } (\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{NH})_n-\text{R}_2.$$

4. Patenttivaatimuksen 2 tai 3 mukainen kovetuskomponentti, t u n n e t t u siitä, että n on 1, 2 tai 3.

35 5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen kove-
tuskomponentti, t u n n e t t u siitä, että (a₁) on ma-

lonihapon, asetetikkahapon tai syanetikkahapon esterin, jonka esteriryhmässä on 1 - 6 C-atomia, tai näiden yhdisteiden ja isosyanaattien liittymistuote.

5 6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen kove-
tuskomponentti, t u n n e t t u siitä, että (a₂):lla on vähintään kaksi primaarista aminoryhmää tai primaarinen ja sekundaarinen aminoryhmä.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 6 mukainen kove-
tuskomponentti, t u n n e t t u siitä, että (a₂):lla on
10 kaava II,



jossa p on 0 tai kokonaisluku 1 - 6, edullisesti 1 - 4, R₃
15 on kaksiarvoinen, edullisesti ei aromaattinen hiilivety-
ryhmä, jossa on 2 - 18 C-atomia, edullisesti haaroittunut
tai haaroittumaton alkyleeniryhmä, jossa on 2 - 10 C-ato-
mia, tai sykloalkyleeniryhmä, jossa on 5 - 12 C-atomia,
tai aralkyleeniryhmä, jossa on 7 - 12 C-atomia,

20 ja R₄ on H tai $-\text{R}_3-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{R}_5 \\ \searrow \text{R}_6 \end{array}$, jossa ryhmällä R₃

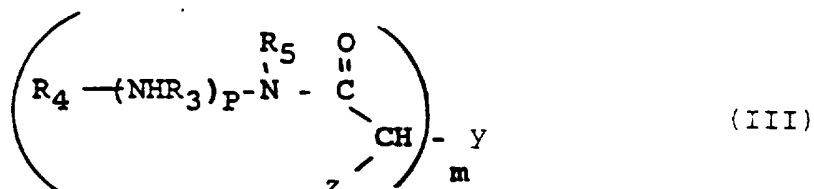
on sama merkitys kuin edellä ja R₅ ja R₆ ovat joko toisis-
taan riippumatta H, (C₁-C₂₀)-alkyyli, hydroksi-(C₁-C₁₆)-
25 alkyyli, edullisesti $-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{R}_6$ (R₆ on H, (C₁-C₁₂)-alkyyli,
 $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{C}_1-\text{C}_{12})\text{-alkyyli}$), $-\text{CH}_2-\text{O}-\underset{\text{O}}{\overset{\text{O}}{\text{C}}}-(\text{C}_1-\text{C}_{12})\text{-}$
alkyyli) tai $\text{CH}_2-\underset{\text{R}_7}{\text{CH}}-\text{CN}$ (R₇ on H tai (C₁-C₆)-alkyyli) tai R₅

30 ja R₆ ovat osa 5-, 6- tai 7-jäsenisestä alifaattisesta ren-
kaasta niin, että jos m on 0, R₄ ei ole H.

8. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 7 mukainen kove-
tuskomponentti, t u n n e t t u siitä, että (a₁):n este-
riekvivalenttien sekä mahdollisesti mukana olevien C=O-
35 tai N=R₁'-ekvivalenttien suhde (a₂):n amiiniekvivalentteihin on 1:2 - 1:20.

9. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 7 mukainen kovetuskomponentti, tunnettu siitä, että sillä on kaava III

5



10 jossa merkinnoilla y ja m on sama merkitys kuin kaavassa I, merkinnoilla R_3 , R_4 ja p sama merkitys kuin kaavassa II, R_5 on vety tai sama kuin kaavassa I;

15 z on vety, CN, $\overset{\overset{O}{||}}{\underset{\underset{R_5}{|}}{C}} - N - (R_3NH)_p - R_4$, $CONH_2$, $CONR_1H$, $CONR_1R_1'$ COR_1 tai $R_1C=NR_1'$, jos y on H tai R_1 ;

z on vety, CN, $\overset{\overset{O}{||}}{\underset{\underset{R_5}{|}}{C}} - N - (R_3NH)_p - R_4$, $CONH_2$, $CONR_1H$ tai $CONR_1R_1'$,
jos y on $\overset{\overset{O}{||}}{\underset{\underset{R_2}{|}}{C}} - NH$.

20 10. Kovettuva seos, joka perustuu kovetuskomponenttiin (A), yhdisteeseen (B), joka sisältää epoksidi- ja/tai 1,3-dioksolan-2-oni-ryhmiä, mahdollisesti laimentimeen (C) sekä mahdollisesti lisäaineisiin (D), tunnettu siitä, että kovetuskomponenttina komponentti (A) on jonkin
25 patenttivaatimuksen 1 - 8 mukainen.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen kovettuva seos, tunnettu siitä, että kovetuskomponentti (A) on jo reagoinut osan yhdisteestä (B) kanssa.

30 12. Patenttivaatimuksen 10 tai 11 mukainen kovettuva seos, tunnettu siitä, että komponentti (B) on epoksidihartsi, jonka keskimääräinen molekyylipaino (M_w) on noin 300 - 20000.

35 13. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 9 mukainen kovetuskomponentin käyttö kovettuvissa seoksissa, erityisesti lakkavalmisteissa.

1. Aminogrupper innehållande härdningskomponent (A) för föreningar (B), som innehåller epoxid- eller 1,3-dioxolan-2-on-grupper, k ä n n e t e c k n a d av, att härdningskomponenten (A) är en reaktionsprodukt av (a_1) CH-aktiva alkylestrar eller av addukter av CH-aktiva alkylestrar och isocyanat med (a_2) polyaminer.

$$\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_1\text{O}-\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \\ \text{x} \end{array} \right)_x - \text{Y} \quad (\text{I})$$

25 eller $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{C}-\text{NH})_n \end{array} - \text{R}_2$, vari R_2 är en n-värd kolvätegrupp, som eventuellt kan vara avbruten av heteroatomer (O,N), och $m=n \geq 1$, företrädesvis 1 - 10.

30 är väte eller $\overset{\text{O}}{\overset{||}{\text{C}}}\text{-NH})_n - \text{R}_2$.

5. Hårdningskomponent enligt något av patentkraven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a d av, att (a_1) en adduktionsprodukt av en ester av malonsyra, acetättiksyra eller

cyanättiksyra med 1 - 6 C-atomer i estergruppen, eller en adduktionsprodukt av dessa föreningar och isocyanater.

6. Härdningskomponent enligt något av patentkraven 1 - 5, k ä n n e t e c k n a d av, att (a₂) har minst två primära aminogrudder eller en primär och en sekundär aminogrupp.

7. Härdningskomponent enligt något av patentkraven 1 - 6, k ä n n e t e c k n a d av, att (a₂) har formeln II,

10



II

vari p är 0 eller ett heltal 1 - 6, företrädesvis 1 - 4, R₃ är en tvåvärd, företrädesvis icke-aromatisk kolvätegrupp med 2 - 18 C-atomer, företrädesvis en förgrenad eller oförgrenad alkylengrupp med 2 - 10 C-atomer, eller en cykloalkylengrupp med 5 - 12 C-atomer, eller en aralkylen-grupp med 7 - 12 C-atomer, och

20

R₄ är H eller $-\text{R}_3-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{R}_5 \\ \searrow \text{R}_6 \end{array}$, vari gruppen R₃

betecknar samma som ovan och R₅ och R₆ är oberoende av varandra H, en (C₁ - C₂₀)-alkyl, hydroxi-(C₁ - C₁₆)-alkyl, företrädesvis $-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{R}_6$ (R₆ är H, en (C₁ - C₁₂)-alkyl,

25

$\text{CH}_2-\text{O}-(\text{C}_1 - \text{C}_{12})\text{-alkyl}$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-(\text{C}_1 - \text{C}_{12})\text{-alkyl}$ eller $\text{CH}_2-\underset{\text{R}_7}{\text{CH}}-\text{CN}$ (R₇ är H eller (C₁-C₆)-alkyl) eller R₅ och R₆

30

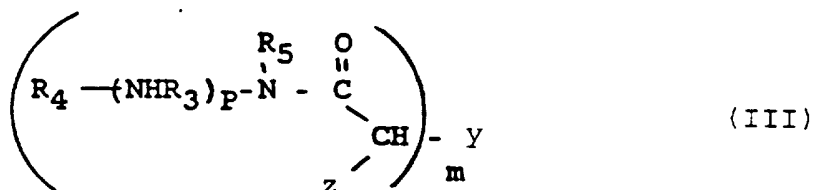
är en del av en alifatisk ring med 5, 6 eller 7 medlemmar så, att om m är 0, R₄ är inte H.

35

8. Härdningskomponent enligt något av patentkraven 1 - 7, k ä n n e t e c k n a d av, att förhållande mellan esterekvivalenter av (a₁) samt eventuellt närvarande C=O-eller N=R₁'-ekvivalenter och aminekvivalenter av (a₂) är 1:2 - 1:20.

9. Härdningskomponent enligt något av patentkraven 1 - 7, k ä n n e t e c k n a d av, att den har formeln III

5



10 vari y och m betecknar samma som i formeln I, R_3 , R_4 och p betecknar samma som i formeln II, R_5 är väte eller samma som i formeln I;

15 z är väte, CN, $\overset{O}{\underset{||}{C}} - \overset{R_5}{\underset{|}{N}} - (R_3NH)_p - R_4$, $CONH_2$, $CONR_1H$, $CONR_1R_1'$, COR_1 eller $R_1C=NR_1'$, om y är H eller R_1 ;

z är väte, CN, $\overset{O}{\underset{||}{C}} - \overset{R_5}{\underset{|}{N}} - (R_3NH)_p - R_4$, $CONH_2$, $CONR_1H$ eller $CONR_1R_1'$,
om y är $(\overset{O}{\underset{||}{C}} - NH)_n - R_2$.

20 10. Härdningsbar blandning, som är baserad på en härdningskomponent (A), en förening (B), som innehåller epoxid- och/eller 1,3-dioxolan-2-on-grupper, eventuellt ett utspädningsmedel (C) samt eventuella tillsattsämnen (D), k ä n n e t e c k n a d av, att komponenten (A) som
25 en härdningskomponent är enligt något av patentkraven 1 - 8.

11. Härdningsbar blandning enligt patentkrav 10, k ä n n e t e c k n a d av, att härdningskomponenten (A) redan har reagerat med en del av föreningen (B).

30 12. Härdningsbar blandning enligt patentkrav 10 eller 11, k ä n n e t e c k n a d av, att komponenten (B) är ett epoxidharts med en medelmolekylvikt (M_v) av cirka 300 - 20000.

35 13. Användning av en härdningskomponent enligt något av patentkraven 1 - 9 i härdningsbara blandningar, speciellt i lackprodukter.