

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 923728 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **923728**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C08G 12/12
C08G 12/20
C08G 12/42
C09D161/20**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **19.08.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **19.08.1992**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **22.02.1993**

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

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

21.08.1991 DE 4127605

(71) Hakija - Sökande - Applicant

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

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Brindoepeke, Gerhard, BRD, SAKSA, (DE)

2 • Kurth, Inge, BRD, SAKSA, (DE)

3 • Schwab, Michael, BRD, SAKSA, (DE)

4 • Walz, Gerd, Germany, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Kovettuvia sideaineita

Härdbara bindemedel

Kovettuvia sideaineita

Keksintö koskee energiarikkaan säteilyn avulla tai radikaalisesti kovetettavia sideaineita, jotka ovat sellaisen polymeroitavan, tyydyttämättömän, uretaaneihin tai karbamideihin pohjautuvan hartsin muodossa, jossa on (met)-akryyliryhmiä.

On tunnettua, että päällystysmassoja, jotka sisältävät sideaineena akrylaattiryhmiä sisältäviä esipolymeerejä, voidaan kovettaa energiarikkaan säteilyn avulla ja tällöin saadaan päällysteitä, joilla on hyvä tartunta, tasainen pinta ja hyvät hankaus- ja iskulujuudet.

Julkaisun DT-AS 17 45 540 mukaan valmistetaan tällaisia hartseja reagoittamalla melamiini/formaldehydi-kondensaatteja hydroksiakrylaattien kanssa. Katalysaattoreina käytetään tässä reagoittamisessa kationinvaihtohartseja tai silikaatteja. Julkaisussa DT-AS 21 32 318 on esitetty rakenteellisesti varsin monimutkaisesti elektronisäteillä kovetettavia, akrylaattiin pohjautuvia pinnoitus- ja päällystysmassoja, jotka sisältävät mm. amiini/formaldehydi-kondensaatin hydroksiakrylaatin kanssa muodostamaa reaktiotuotetta. Reagoittaminen suoritetaan tällöin heikosti alkalisisessä tai heikosti happamassa väliaineessa, esim. akryylihapon läsnäollessa. Myös julkaisun SZ-PS 560 729 mukaisia, elektronisäteillä kovetettavia, akrylaatilla modifioituja melamiini/formaldehydi-kondensaatteja valmistetaan reagoittamalla heikosti happamalla alueella, esim. muurahaishapon läsnäollessa.

Tämänlaatuiset hartsit ovat tunnettuja myös julkaisusta DE-OS 25 50 740. Siinä esitettyjä hartseja valmistetaan sitävastoin voimakkaiden happojen läsnäollessa.

Mainitulle tekniikan tasolle on yhteistä, että aminomuovien muodostajat metyloidaan ensiksi formaldehydin kanssa ja sen jälkeen eetteröidään alkoholin kanssa. Nyt on keksitty, että tällaisia hartseja voidaan valmistaa

siten, että uretaaneja vast. karbamideja reagoitetaan samanaikaisesti formaldehydin ja hydroksialkyyli(met)akrylaatin kanssa happaman ioninvaihtajan läsnäollessa.

Keksinnön kohteena ovat siten kovettuvat sideaineet, joita on saatavissa reagoittamalla samanaikaisesti

A) uretaaneja tai karbamideja,

B) hydroksiryhmiä sisältäviä akryyli- tai metakryyliyhdisteitä,

C) paraformaldehydiä ja

10 D) mahdollisesti polyoleja

jolloin siinä tapauksessa, että mukana ei reagoiteta lainkaan polyolia D), suoritetaan reaktio happaman ioninvaihtajan läsnäollessa, ja siinä tapauksessa, että mukana reagoitetaan polyolia D), suoritetaan reaktio happaman ioninvaihtajan tai voimakkaan hapon läsnäollessa.

15 Uretaanien ja karbamidien osalta, jotka tulevat kysymykseen esillä olevassa keksinnössä, ovat kyseessä edullisesti yhdisteet, joilla on kaava



jossa

X tarkoittaa happiatomia tai ryhmää, jolla on kaava -NH-, ja n = välillä 1 - 5 oleva luku, ja R tarkoittaa, 25 siinä tapauksessa, että n = 1, C₁-C₁₀-alkyyliä, bentsyyliä, fenyyliä tai ryhmää, jolla on kaava R¹-OCH₂CH₂- tai R¹-O-CH(CH₃)-CH₂-, ja R tarkoittaa, siinä tapauksessa, että n tarkoittaa välillä 2 - 5 olevaa lukua, C₄-C₁₅-alkyleeniä, fenyleeniä, ryhmää, jolla on kaava -(OCH₂CH₂)_xO- tai 30 -(OCH(CH₃)CH₂)_xO-, jolloin indeksin x arvo on valittu niin, että polyoksyalkyleeniryhmien molekyylimassat ovat välillä 100 - 15 000, ja R¹ tarkoittaa vetyä, C₁-C₄-alkyyliä tai fenyyliä. Esimerkkejä tällaisista yhdisteistä ovat metyyli-, etyyli-, butyyli-, sykloheksyyli-, fenyyliuretaani ja 35 vastaavat karbamidiyhdisteet, samoin kuin ammoniakin tai aminoalkoholien, kuten esim. etanoliamiinin tai propanoli-

amiinin reaktiotuotteet etyleeni- tai propyleenikarbonaatin kanssa, samoin kuin di- tai triolien, kuten esim. heksaanidiolin, trimetylolipropaanin, polyetyleeniglykolin tai polypropyleeniglykolin reaktiotuotteet karbamidin kanssa, jolloin ammoniakki lohkeaa pois ja muodostuu di- tai polyuretaania. Erityisen edullisia ovat etyyli- ja butyyliuretaani.

Komponentiksi B otetaan hydroksiryhmiä sisältäviä akryyli- tai metakryyliyhdisteitä. Edullisia ovat tällöin (met)akryylihapon monoesterit C_2 - C_4 -alkaanidiolien kanssa, kuten hydroksietyyli(met)akrylaatti, hydroksipropyli(met)akrylaatti ja butaanidiolimonoakrylaatti.

Sopivia polyoleja komponenttina D) ovat C_2 - C_{15} - di-, -tri- tai -tetraolit, kuten esimerkiksi trimetylolipropaani, etyleeniglykoli, butyleeniglykoli, pentaerytritoli tai pentaanidioli; polyesteripolyolit, polyeetteripolyolit ja polykarbonaattidiolit tai -triolit.

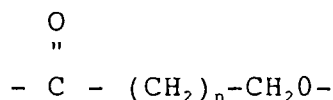
Tällaisia hydroksyyliyhdisteitä voidaan valmistaa esteröimällä dikarboksylihappoja diolien tai triolien kanssa hyvin tunnettujen menetelmien mukaan (katso esim. P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 58, 1877 (1936) ja J. Am. Chem. Soc. 63, 3083 (1953)). Reagoittaminen voidaan tällöin suorittaa substanssissa tai atseptrooppisen apuaineen (Schleppmittel) läsnäollessa.

Lähtöaineet tällaisille hydroksyyliyhdisteille polyesterille (= polyesteripolyoleille) ovat ammattimiehen hyvin tuntemia. Niinpä ovat tähän reaktioon soveltuvia dikarboksylihappoja esimerkiksi ftaalihappo, isoftaalihappo, tereftaalihappo, heksahydroftaalihappo, meripihkahappo, glutaarihappo, adipiinihappo, pimeliinihappo, korkkihappo, atselaiinihappo ja sebasiinihappo, näiden isomeerit ja näiden esteröivät johdannaiset, kuten esim. mainittujen happojen anhydridit tai dialkyyliesterit. Esimerkkeinä sopivista dioleista mainittakoon alkyleeniglykolit, kuten esim. etyleeniglykoli, propyleeniglykoli-1,2 ja

-1,3, butaanidioli-1,4, pentaanidioli-1,2, neopentyylylglykoli, heksaanidioli-1,6, 2-metyylipentaanidioli-1,5, 2-etyleenibutaanidioli-1,4 ja dimetylolisykloheksaani. Sopivia trioleja ovat esim. glyseroli, trimetylolimetaani, trimetylolipropaani ja trimetylolibutaani. Sopivia korkeampi-arvoisia polyoleja ovat esim. pentaerytritoli, di-(trimetylolipropaani), di-(pentaerytritoli) ja sorbitoli. Muita, polyesterien valmistukseen sopivia di- vast. polyoleja ovat alkoksiloidut johdannaiset, joita on saatavissa reagoittamalla edellämäinittuja alkoholeja etyleeni- tai propyleenioksidin kanssa.

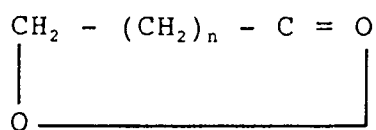
Sopivia polyoleja D) ovat lisäksi myös polylaktonidiolit ja -trioleja. Näitä tuotteita saadaan esimerkiksi reagoittamalla ϵ -kaprolaktonia diolin kanssa. Tällaisia tuotteita on esitetty julkaisussa US-PS 3 169 945.

Polylaktonipolyoleille, joita saadaan tämän reaktion johdosta, on tunnusomaista päätehydroksyyli-ryhmän läsnäolo ja jaksolliset polyesteriosuudet, jotka ovat peräisin laktonista. Nämä jaksolliset molekyyliosuudet voivat vastata kaavaa



jossa n on edullisesti 2 - 10.

Lähtöaineena käytetty laktoni voi olla mielivaltaisen laktoni tai mielivaltaisen laktonien yhdistelmä, jolloin tämän laktonin tulisi sisältää vähintään 4 hiiliatomia renkaassa. Lähtöaineena käytettyä laktonia voidaan kuvata seuraavan yleisen kaavan avulla



35

jossa symbolilla n on jo edellä ilmoitettu merkitys. Kek-

sinnön yhteydessä polylaktonidiolien valmistukselle edullinen laktoni on ϵ -kaprolaktoni, jossa symbolin n arvo on 4. Lisäksi voidaan erilaisia muita laktoneja käyttää erikseen tai yhdistelmänä.

5 Esimerkkejä laktonin kanssa reagoittamiseen soveltuvia alifaattisia dioleja ovat jo edellä karboksyylihapojen kanssa reagoittamiseen esitetyt diolit.

 Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettäviä hydroksyyli-ryhmäpitoisia polyeettereitä (= polyeetteripolyoleja) voidaan saada reagoittamalla 2- ja/tai useampi-
10 voisia alkoholeja erilaisten määrien kanssa etyleenioksidia ja/tai propyleenioksidia hyvin tunnettujen menetelmien mukaan (katso esim. Houben-Weyl, osa XIV, 2, Makromolekulare Stoffe II, (1963)).

15 Käyttökelpoisia ovat myös tetrahydrofuraanin polymerointituotteet. Polyeetteripolyolien lukukeskimääräinen molekyylipaino on välillä 400 - 4 000, edullisesti välillä 450 - 2 000.

 Polykarbonaatti-dioleina ja -trioleina ovat sopivia
20 hiilihapon hydroksyyli-ryhmäpitoiset polyesterit di- tai triolien kanssa, erityisesti esterit, jotka pohjautuvat etyleeniglykoliin, butaanidioliin, heksaanidioliin tai neopentyyliglykoliin. Näiden polykarbonaatti-polyolien molekyylipaino (M_n) on välillä 200 - 4 000.

25 Edullisesti käytetään polyestereitä tai polyeettereitä, joiden OH-funktionaliteetti on välillä 2 - 3,5.

 Edellä kuvattuja uretaaneja vast. karbamideja, (met)akryyliyhdisteitä ja mahdollisesti polyoleja reagoitetaan samalla kertaa yhdessä paraformaldehydin kanssa
30 happaman ioninvaihtajan läsnäollessa yhdessä ainoassa reaktiovaiheessa. Paraformaldehydin määrä riippuu ensimmäisen lähtökomponentin lajista. Jos työskennellään uretaanien kanssa, niin uretaanin moolisuhde paraformaldehydiin, laskettuna $HCHO$:na, on välillä 1:4 - 1:0,5. Jos karbamideja valitaan ensimmäiseksi lähtökomponentiksi, niin
35

karbamidin moolisuhde paraformaldehydiin (HCHO) on välillä 1:5 - 1:0,5. Polyolien osuus voi vaihdella kulloinkin toivottujen käyttötekniisten ominaisuuksien mukaan. Yleensä on hydroksiryhmiä sisältävän (met)akrylaattiyhdisteen moolisuhde OH-ekvivalenttiin polyolissa välillä 1:0,05 - 0,1:0,9. Jos polyoleja käytetään komponenttina D), niin valitaan uretaanien suhde polyoleihin yleensä niin, että NH-ekvivalenttien suhde OH-ekvivalentteihin on välillä 1:1 - 1:3, edullisesti 1:1 - 1:2. Käytettäessä karbamideja on NH-ekvivalenttien suhde OH-ekvivalentteihin välillä 1:0,5 - 1:1,5, edullisesti välillä 1:0,5 - 1:1.

Reaktiota katalysoidaan happomuodossa olevan kationinvaihtajan avulla. Tähän tarkoitukseen tulevat kysymykseen kaikki tavalliset ja tunnetut synteettiset ioninvaihtajat, samoin myöskin luonnon ioninvaihtajat, silikaattien, kuten esimerkiksi montmorillonitiin muodossa. Ioninvaihtajien määrä on tällöin 0,05 - 2 paino-% synteettisille ioninvaihtajille ja 1 - 10 paino-% luonnon ioninvaihtajille.

Käytettäessä mukana polyoleja D), voidaan reaktiota katalysoida myös lisäämällä voimakkaita happoja, kuten esimerkiksi rikkihappoa, p-tolueenisulfonihappoa, metaanisulfonihappoa, fosforihappoa tai perkloorihappoa.

Reagoittaminen suoritetaan edullisesti siten, että läsnä on 0,01 - 0,5 %, molemmista ensinmainituista komponenteista laskettuna, inhibiittoreita, joiden tulee ehkäistä akryyli-yhdisteiden polymeroituminen. Sopivia ovat esim. hydrokinoni, hydrokinonimonoalkyylietterit, fenotiatsiini tai N-nitrososykloheksyyliamiinin suolat.

Polymeraation inhibiittoreiksi soveltuvat erityisesti:

- alfa-substituoidut fenoliset yhdisteet, jolloin erityisen sopivia ovat verraten vaikeasti haihtuvat yhdisteet, erityisesti sellaiset, jotka pohjautuvat vastaavasti substituoituihin 1-arvoisiin tai moniarvoisiin fenoleihin,

- ei-substituoidut fenolihdisteet, erityisesti hydrokinoni, jolloin tällöin on kyllä suositeltavaa aktiivihien lisääminen jo reaktanttiseokseen vaaleiden väriarvojen saamiseksi reaktiotuotteeseen, samoin kuin

- 5 - fysiologisesti erityisen kiintoisina polymeraation inhibiittoreina aineluokan edustajat, johon kuuluvat tokoferolit ja erityisesti ainakin osaksi α -tokoferoli (vitamiini E).

Yksityiskohtaisesti ottaen pätevät tällöin seuraavat seikat: Erityisen sopivia ensinmainitun luokan alfa-substituoitujen fenolihdisteiden edustajia ovat di-substituoidut hydrokinonijohdannaiset, jolloin 2,5-di-tert.-butyylihydrokinonin osaksi tulee erityinen merkitys. Muita esimerkkejä ovat p-metoksifenoli, 2,5-di-tert.-butyyli-p-kresoli, metyylihydrokinoni ja/tai tert.-butyyli-pyrokatekiini. Erityisesti onnistutaan kuitenkin valmistamaan jo mainittua 2,5-di-tert.-butyylihydrokinonia käyttäen säteilyllä kovetettavia polyfunktionaalisia (met)akryylihappo-estereitä, joilla on suuri puhtaus ja erityisen vähäinen oma väri, myös verraten "terävissä" menetelmän olosuhteissa. Tällöin saadut reaktiotuotteet ovat oivallisia lisäksi suuren varastointikestävyyden vuoksi.

Jos inhibiittoreina käytetään alfa-asemassa ei-substituoituja fenolihdisteitä - , kuten jo mainittiin, on hydrokinoni tällöin eräs erityisen merkittävä edustaja - johtaa aktiivihien käyttäminen mukana jo kondensaatio-reaktiossa ei-toivotun voimakkaasti värjäytyneiden reaktiotuotteiden syntymisen tehokkaaseen estymiseen. Aktiivihien määrä voidaan tällöin valita laajoissa rajoissa. Sen tulee edullisesti muodostaa inhibiittorina käytetyn fenolisen yhdisteen määrä moninkertaisena. Kun myös jo 1 - 10-kertaisilla määrillä voidaan saavuttaa tyydyttäviä värien vaalenemisiä reaktiotuotteessa, niin aktiivihien käytetään yleensä kuitenkin suuremmissa määrissä, esimerkiksi määrissä, jotka ovat 10 - 100-kertaisia ja tarkoi-

tuksenmukaisesti määrissä, jotka ovat noin 20 - 60-kertaisia hydrokinonimäärään verrattuna.

Jos tokoferoleja ja erityisesti vitamiinia E käytetään polymeraation ehkäisyaineena, niin ei onnistu ainoastaan reaktiotuotteiden talteenotto, joilla on tavoiteltu puhtaus; tällöin käytetyn inhibiittorikomponentin fysiologinen siedettävyyys on eräs lisäetu keksinnön mukaisen menetellelyn kannalta.

Reaktiolämpötila voi olla välillä 50 - 150 °C, edullisesti välillä 70 - 120 °C. Kondensaation yhteydessä syntyvä vesi tislataan pois reaktion kuluessa. Tämä voi tapahtua joko siten, että työskennellään alipaineessa, esim. välillä 1 - 600 torria, tai että reaktio suoritetaan atseotrooppisten apuaineiden (Schleppmitteln), kuten esim. sykloheksaanin, tolueenin tai ksyleenin läsnäollessa. Reaktio kestää yleensä 10 minuutista 5 tuntiin. Se voidaan päättää erottamalla ioninvaihtaja pois suodattamalla. Saatujen polymeroitavien tyydyttämättömien hartsien viskositeetti on kulloinkin valitun lähtötuotteen mukaan yleensä välillä 20 - 4 000 mPas (20 °C).

Näitä reaktiotuotteita voidaan käyttää sideaineena tai myös reaktiivisina laimennusaineina kovettuvissa päällystysmassoissa.

Edellä kuvatunlaiset pieniviskoosiset hartsit ovat jo sinänsä käyttökelpoisia päällystysmassoja. Ne soveltuvat kuitenkin myös reaktiivisiksi laimennusaineiksi korkeaviskoosisille säteilyn avulla kovettettaville hartseille. Näitä sideaineita tai laimennusaineita voidaan käyttää määrissä, jotka ovat 0 - 80, edullisesti 10 - 60 paino-%, laskettuna päällystysmassasta. Niiden ohella voidaan käyttää myöskin lisänä tavallisia reaktiivisia laimennusaineita, esimerkiksi butaanidiolidiakrylaattia, trimetylolipropaanitriakrylaattia, N-vinyylipyrrolidonia, divinyylikarbamidia, heksaanidiolidiakrylaattia tai 2-etyyliheksyyliakrylaattia.

Erityisten vaikutusten saavuttamiseksi voidaan päällystysmassoihin lisätä epäorgaanisia tai orgaanisia pigmenttejä, kuten esim. titaanidioksidia tai täyteaineita, kuten talkkia, määrissä, jotka ovat 0 - 80, edullisesti 3 - 60 paino-%, laskettuna päällystysmassasta.

Läsnä voi olla lisäksi lakkateollisuudessa tavallisia orgaanisia lisäaineita, kuten tiksotropiaa aikaansaa-
via aineita, juoksutusaineita, kaasunpoistoaineita tai
voiteluaineita aina 10 paino-%:in asti.

Keksinnön mukaisten, polymeroinnin avulla kovetet-
tavien tyydyttämättömien hartsi-ohella voivat päällystys-
massat sisältää vielä 0 - 90 paino-% muita polymeroita-
via tyydyttämättömiä sideaineita, esim. tyydyttämättömiä
polyestereitä tai akrylaatilla modifioituja epoksidihart-
seja, polyuretaaneja ja tyydytettyjä polyestereitä.

Keksinnön mukaisia sideaineita voidaan käyttää
substraattien, kuten puun, lasin, tekstiilien, metallin,
paperin tai tekoaineiden lakkaukseen, lisäksi silotemas-
soina tai painoväreinä.

Kovettuminen tapahtuu akryyliryhmien polymeraation
johdosta. Se voidaan panna alulle joko elektronisäteiden
avulla, joiden energia on välillä 50 - 500 KeV, tai UV-
valon avulla. Viimemainitussa tapauksessa lisätään pääl-
lystysmassoihin fotoinitiatoreita, esim. sellaisia, joi-
ta esim. on selostettu julkaisussa UV&EB Curing Formula-
tions for Printing Inks, Coatings & Paints, ISBN 0 947798
02 1 tai saksalaisessa hakemusjulkaisussa 38 15 622, tar-
koituksenmukaisesti 0,5 - 10 paino-%:n suuruisissa määris-
sä.

Keksinnön mukaisten sideaineiden edut ovat siinä,
että tuotteilla on alhainen viskositeetti ja sen vuoksi ne
ovat helposti käsiteltäviä. Sitäpaitsi valmistetaan side-
aineet kyseisessä tapauksessa mitä yksinkertaisimman mene-
telmän avulla, nimittäin yhdessä ainoassa reaktiovaihees-
sa. Tällöin jää pois metyloitujen uretaanien ja karbami-

dien eetteröinti, jollainen on tarpeen tekniikan tason mukaan. Keksinnön mukaiset tuotteet osoittautuvat lisäksi oivallisiksi sen johdosta, että ne sisältävät vain vähäisen osuuden ei-reagoinutta hydroksialkyyliakrylaattia ja mukana polymeroituneen hydroksyyliakrylaatin osuus on suurempi kuin tekniikan tason yhteydessä.

Seuraavissa esimerkeissä mainitut osat ovat painosia.

Esimerkki 1:

Seosta, joka sisältää 117 osaa butyyliuretaania, 82,5 osaa paraformaldehydiä (noin 91,2 %:ista), 209 osaa hydroksietyyliakrylaattia (HEA), 0,1 osaa hydrokinonimonometyylietteriä ja 1,8 osaa voimakkaasti hapanta ioninvaihtajaa, kuumennetaan 30 minuutin ajan välillä 90 - 100 °C johtamalla samalla ilmaa seoksen läpi; sen jälkeen kun seosta on hämmennetty vielä 60 minuuttia samassa lämpötilassa, tislataan 1,5 tunnin kuluessa haihtuvat aineosat pois 100 - 120 millibaarin paineessa.

50 °C:seen jäädyttämisen jälkeen erotetaan katalysaattori pois suodattamalla ja tällöin saadaan 340 osaa väritöntä nestettä, jolla on seuraavat ominaistiedot:

viskositeetti:	44 mPas
kaksoissidosten määrä:	11,5 %
OH-luku:	22 mg KOH/g
vapaan HEA:n pitoisuus:	4,5 %
moolia sidottua HEA/mooli uretaania:	noin 1,7

Esimerkki 2:

Seosta, joka sisältää 117 osaa butyyliuretaania, 82,5 osaa paraformaldehydiä (noin 91,2 %:ista), 209 osaa hydroksietyyliakrylaattia (HEA), 0,1 osaa hydrokinonimonometyylietteriä ja 3 osaa voimakkaasti hapanta ioninvaihtajaa, kuumennetaan 30 minuutin ajan välillä 90 - 100 °C johtamalla samalla ilmaa seoksen läpi; sen jälkeen kun seosta on vielä hämmennetty 60 minuuttia samassa lämpötilassa, tislataan 1,5 tunnin kuluessa haihtuvat aineosat

pois 100 - 120 millibaarin paineessa.

50 °C:seen jäädyttämisen jälkeen erotetaan katalysaattori pois suodattamalla ja tällöin saadaan 339 osaa väritöntä nestettä, jolla on seuraavat ominaistiedot:

- 5 viskositeetti: 44 mPas
 kaksoissidosten määrä: 11,5 %
 OH-luku: 13 mg KOH/g
 vapaan HEA:n pitoisuus: 2,7 %
 moolia sidottua HEA/mooli uretaania: noin 1,7

10 **Esimerkki 3:**

Seosta, joka sisältää 89 osaa etyyliuretaania, 82,5 osaa paraformaldehydiä (noin 91,2 %:ista), 209 osaa hydroksietyyliakrylaattia (HEA), 0,1 osaa hydrokinonimonometyyllieetteriä ja 2,8 osaa voimakkaasti hapanta ioninvaihtajaa, kuumennetaan 30 minuutin ajan välillä 90 - 100 °C johtamalla samalla ilmaa seoksen läpi; sen jälkeen kun seosta on hämmennetty vielä 60 minuuttia samassa lämpötilassa, tislataan 1,5 tunnin kuluessa haihtuvat aineosat pois 100 - 120 millibaarin paineessa.

20 50 °C:seen jäädyttämisen jälkeen erotetaan katalysaattori pois suodattamalla ja tällöin saadaan 320 osaa väritöntä nestettä, jolla on seuraavat ominaistiedot:

- viskositeetti: 44 mPas
 kaksoissidosten määrä: 12,8 %
 25 OH-luku: 33 mg KOH/g
 vapaan HEA:n pitoisuus: 6,8 %
 moolia sidottua HEA/mooli uretaania: noin 1,6

Esimerkki 4:

Seosta, joka sisältää 117 osaa butyyliuretaania, 30 82,5 osaa paraformaldehydiä (noin 91,2 %:ista), 174 osaa hydroksietyyliakrylaattia (HEA), 195 osaa tavallista kaupasta saatavaa polytetrahydrofuraania (valmistaja BASF, PTHF 650, OH-luku: 86 mg KOH/g), 0,1 osaa hydrokinonimonometyyllieetteriä ja 3 osaa voimakkaasti hapanta ioninvaihtajaa, kuumennetaan 30 minuutin ajan välillä 90 - 100 °C

johtamalla samalla ilmaa seoksen läpi; sen jälkeen kun seosta on hämmennetty vielä 60 minuuttia samassa lämpötilassa, tislataan 1,5 tunnin kuluessa haihtuvat aineosat pois 100 - 120 millibaarin paineessa.

- 5 50 °C:seen jäädyttämisen jälkeen erotetaan katalysaattori pois suodattamalla ja tällöin saadaan 339 osaa väritöntä nestettä, jolla on seuraavat ominaistiedot:

viskositeetti: 335 mPas

kaksoissidosten määrä: 6,3 %

- 10 OH-luku: 31 mg KOH/g

Esimerkki 5:

- Seosta, joka sisältää 117 osaa butyyliuretaania, 82,5 osaa paraformaldehydiä (noin 91,2 %:ista), 174 osaa hydroksietyyliakrylaattia (HEA), 45 osaa polyetyleeniglykoli 300, 0,1 osaa hydrokinonimonometyylietteriä ja 1,9 osaa voimakkaasti hapanta ioninvaihtajaa, kuumennetaan 30 minuutin ajan välillä 90 - 100 °C johtamalla samalla ilmaa seoksen läpi; sen jälkeen kun seosta on hämmennetty vielä 60 minuuttia samassa lämpötilassa, tislataan 1,5 tunnin kuluessa haihtuvat aineosat pois 100 - 120 millibaarin paineessa.

- 20 50 °C:seen jäädyttämisen jälkeen erotetaan katalysaattori pois suodattamalla ja tällöin saadaan 356 osaa väritöntä nestettä, jolla on seuraavat ominaistiedot:

- 25 viskositeetti: 86 mPas

kaksoissidosten määrä: 9,5 %

OH-luku: 30 mg KOH/g

Esimerkki 6:

- Seosta, joka sisältää 117 osaa butyyliuretaania, 82,5 osaa paraformaldehydiä (noin 91,2 %:ista), 174 osaa hydroksietyyliakrylaattia (HEA), 54 osaa polykaprolaktonia (toiminimi Interox, CAPA 305, OH-luku 312 mg KOH/g), 0,1 osaa hydrokinonimonometyylietteriä ja 1,9 osaa voimakkaasti hapanta ioninvaihtajaa, kuumennetaan 30 minuutin ajan välillä 90 - 100 °C johtamalla samalla ilmaa seoksen

läpi; sen jälkeen kun seosta on hämmennetty vielä 60 minuuttia samassa lämpötilassa, tislataan 1,5 tunnin kuluessa haihtuvat aineosat pois 100 - 120 millibaarin paineessa.

- 5 50 °C:seen jäädyttämisen jälkeen erotetaan katalysaattori pois suodattamalla ja tällöin saadaan 360 osaa väritöntä nestettä, jolla on seuraavat ominaistiedot:

viskositeetti: 158 mPas

kaksoissidosten määrä: 9,4 %

- 10 OH-luku: 32 mg KOH/g

Esimerkki 7:

- Seosta, joka sisältää 117 osaa butyyliuretaania, 82,5 osaa paraformaldehydiä (noin 91,2 %:ista), 174 osaa hydroksietyyliakrylaattia (HEA), 17,7 osaa heksaanidioli-
15 1.6, 0,1 osaa hydrokinonimonometyylietteriä ja 1,7 osaa voimakkaasti hapanta ioninvaihtajaa, kuumennetaan 30 minuutin ajan välillä 90 - 100 °C johtamalla samalla ilmaa seoksen läpi: sen jälkeen kun seosta on hämmennetty vielä 60 minuuttia samassa lämpötilassa, tislataan 1,5 tunnin
20 kuluessa haihtuvat aineet pois 100 - 120 millibaarin paineessa.

50 °C:seen jäädyttämisen jälkeen erotetaan katalysaattori pois suodattamalla ja tällöin saadaan 332 osaa väritöntä nestettä, jolla on seuraavat ominaistiedot:

- 25 viskositeetti: 71 mPas

kaksoissidosten määrä: 10,2 %

OH-luku: 29 mg KOH/g

Ioninvaihtajaksi otettiin kaikissa esimerkeissä Amberlyst 15.

- 30 **Vertailu 1:** (Työskentelytapa julkaisun DOS 2558482 esimerkin 4 mukainen)

- 117 osaa butyyliuretaania ja 205 osaa 37 %:ista formaliiniliuosta säädettiin kyllästetyn natriumkarbonaattiliuoksen avulla pH-arvoon 8 ja hämmennettiin 60 minuuttia välillä 80 - 85 °C. Yhden tunnin kuluessa tislattiin
35

sen jälkeen pois vesisuihkun avulla aikaansaadussa tyhjössä 110 osaa veden ja formaldehydin seosta.

Sen jälkeen kun jäännökseen oli lisätty 0,1 osaa hydrokinonimonometyylietteriä, 3,2 osaa väkevää suolahappoa ja 209 osaa hydroksietyyliakrylaattia, kuumennettiin seosta 30 minuuttia 100 °C:ssa. Tämän jälkeen tislattiin haihtuvat aineosat pois samassa lämpötilassa ja 130 millibaarin paineessa 1,5 tunnin kuluessa (painohäviö noin 31 osaa).

Jäännökseksi jäi 382 osaa kirkasta nestettä, jolla oli seuraavat ominaistiedot:

viskositeetti: 33 mPas

kaksoissidosten määrä: 11,9 %

OH-luku: 104 mg KOH/g

vapaan HEA:n pitoisuus: 21,5 %

moolia sidottua HEA/mooli uretaania: noin 1,1

Vertailu 2: (Työskentelytapa julkaisun DOS 2558482 vast. DE 1745540 esimerkkien 1-3 mukainen)

a) Butyylietteröidyn uretaanihartsin valmistus

117 osaa butyyliuretaania, 370 osaa n-butanolia ja 82 osaa paraformaldehydiä kuumennettiin 2,5 osan kanssa hapanta ioninvaihtajaa 1,5 tunnin ajan välillä 100 - 110 °C. Tämän jälkeen tislattiin haihtuvat aineosat pois 1,5 tunnin kuluessa 100 millibaarin paineessa ja samassa lämpötilassa. Suodatuksen jälkeen saatiin 303 osaa kirkasta väritöntä nestettä, jolla oli seuraavat ominaistiedot:

kiinteäainepitoisuus (1 tunti 125 °C): 94,5 %

OH-luku: 11 (vastaa butanolipitoisuutta 1,6 %)

b) Hydroksietyyliakrylaatin vaihtoeetteröinti (Umlösung) happaman ioninvaihtajan läsnäollessa

Edellä saatuun jäännökseen lisättiin 210 osaa hydroksietyyliakrylaattia, 0,1 osaa hydrokinonimonometyylietteriä ja 2,1 osaa hapanta ioninvaihtajaa ja seosta hämmennettiin 30 minuutin ajan 100 °C:ssa; tämän jälkeen tislattiin haihtuvat aineosat pois 3 tunnin kuluessa samassa

lämpötilassa ja 100 millibaarin paineessa (noin 144 osaa).

Jäännös suodatettiin ja tällöin saatiin 326 osaa väritöntä kirkasta nestettä, jolla oli seuraavat ominaistiedot:

5 viskositeetti: 28 mPas
kaksoissidosten määrä: 8,9 %
OH-luku: 102 mg KOH/g
vapaan HEA:n pitoisuus: 21,1 %
moolia sidottua HEA/mooli uretaania; noin 1,2

10 **Vertailu 3:** (Työskentelytapa julkaisun DOS 2558482 vast. DE 1745540 esimerkkien 1-3 mukainen)

a) Lähtöaineen valmistus sellaisena kuin kohdassa 2a) on esitetty

15 b) Hydroksietyyliakrylaatin vaihtoeetteröinti suolahapon läsnäollessa

Vertailuesimerkissä 2a) saatuun jäännökseen lisättiin 210 osaa hydroksietyyliakrylaattia, 0,1 osaa hydrokinonimonometyylietteriä ja 2 osaa väkevää suolahappoa ja seosta hämmennettiin 30 minuuttia 100 °C:ssa; tämän jälkeen tislattiin haihtuvat aineosat (noin 188 osaa) pois 3 tunnin kuluessa samassa lämpötilassa ja 100 millibaarin paineessa.

25 Jäännös suodatettiin ja tällöin saatiin 384 osaa väritöntä kirkasta nestettä, jolla oli seuraavat ominaistiedot:

viskositeetti: 14 mPas
kaksoissidosten määrä: 10,1 %
OH-luku: 152 mg KOH/g
vapaan HEA:n pitoisuus: 31,4 %
30 moolia sidottua HEA/mooli uretaania: noin 0,8

Patenttivaatimukset

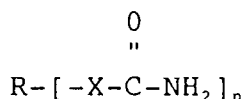
1. Kovettuvat sideaineet valmistettuna reagoittamalla samanaikaisesti

- 5 A) uretaaneja tai karbamideja
 B) hydroksiryhmiä sisältäviä akryyli- tai metakryyliyhdisteitä
 C) paraformaldehydiä ja
 D) mahdollisesti polyoleja

10 jolloin siinä tapauksessa, että mukana ei reagoiteta lainkaan polyolia D), reaktio suoritetaan happaman ioninvaihtajan läsnäollessa, ja siinä tapauksessa, että mukana reagoitetaan polyolia D), reaktio suoritetaan happaman ioninvaihtajan tai voimakkaan hapon läsnäollessa.

15 2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset sideaineet, tunnettu siitä, että ne valmistetaan polymeroitumista ehkäisevien aineiden läsnäollessa.

 3. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset sideaineet, tunnettu siitä, että ne koostuvat uretaaneista tai
 20 karbamideista, joilla on kaava



25 jossa

X tarkoittaa happiatomia tai ryhmää, jolla on kaava -NH-, ja n on välillä 1 - 5 oleva luku, ja R tarkoittaa, siinä tapauksessa, että n on 1, C₁-C₁₀-alkyyliä, bentsyyliä,
 30 fenyyliä tai ryhmää, jolla on kaava R¹-OCH₂CH₂ tai R¹-O-CH(CH₃)-CH₂, ja R tarkoittaa, siinä tapauksessa, että n tarkoittaa välillä 2 - 5 olevaa lukua, C₄-C₁₅-alkyleeniä, fenyleeniä, ryhmää, jolla on kaava -(OCH₂CH₂)_xO- tai -(OCH(CH₃)CH₂)_xO-, jolloin indeksin x arvo on valittu niin,
 35 että polyoksiaalkyleeniryhmien molekyylimassat ovat välillä 100 - 1 500, ja R¹ tarkoittaa vetyä, C₁-C₄-alkyyliä tai fe-

nyyliä.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset sideaineet, t u n n e t t u siitä, että ne valmistetaan etyyli- tai butyyliuretaanista komponenttina A).

5 5. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset sideaineet, t u n n e t t u siitä, että ne valmistetaan (met)akryyli-happo- C_2 - C_4 -alkyyliestereistä komponenttina B).

6. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset sideaineet, t u n n e t t u siitä, että ne valmistetaan C_2 - C_{15} -di-,
10 -tri tai -tetraoleista; polyesteripolyoleista; polyeetteripolyoleista; polykarbonaattidioleista tai polykarbonaattitrioleista komponenttina D).

7. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisten sideaineiden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että
15 reagoitetaan

A) uretaaneja tai karbamideja,

B) hydroksiryhmiä sisältäviä akryyli- tai metakryyliyhdisteitä,

C) paraformaldehydiä ja

20 D) mahdollisesti polyoleja

jolloin siinä tapauksessa, että mukana ei reagoiteta lainkaan polyolia D), reaktio suoritetaan happaman ioninvaihtajan läsnäollessa, ja siinä tapauksessa, että mukana reagoitetaan polyolia D), reaktio suoritetaan happaman ioninvaihtajan tai voimakkaan hapon läsnäollessa.
25

8. Patenttivaatimuksen 1 mukaisten sideaineiden käyttö substraattien lakkaukseen, silotemassoina tai painoväreinä.