(19)

SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 962201 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 962201

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C07D251/70
C07C271/20
C08K 5/3492

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **18.11.1994**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **24.05.1996**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **23.07.1996**

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

(86) Kansainvälinen hakemus - Internationell ansökan - International application **18.11.1994 PCT/US1994/013372**

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

26.11.1993 US 157456

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • PPG Industries Inc., One PPG Place, Pittsburgh, Pa. 15272, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Rardon, Daniel Edward, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 • McCollum, Gregory James, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Eetteröity alkyyli tai aryylikarbanyylimetyloidut aminotriatsiinit ja näitä sisältävät parantavat koostumukset

Företrad alkyl eller arylcarbanylmetylerade aminotriaziner och botande kompositioner som innehåller dessa

Eetteröity alkyyli tai aryylikarbamyylimetyloidut aminotriatsiinit ja näitä sisältävät parantavat koostumukset

Keksinnön ala

Keksintö koskee uusia triatsiineja ja sellaisia materiaaleja sisältäviä kovetetettavia koostumuksia. Erityisemmin keksintö koskee uusia karbamyylimetyloituja aminotriatsiineja ja kovetettavia koostumuksia, jotka sisältävät näitä uusia aminotriatsiineja.

Keksinnön tausta

Karbamyylisubstituoitujen aminotriatsiinien sisällytys ja käyttö kovetettavissa koostumuksissa on tekniikan tasolla tunnettua. Katso esimerkiksi US-patenttijulkaisuja 4 708 984 ja 4 710 542.

Edellä olevilla koostumuksilla on, enimmäkseen, rajallinen yhteensopivuus orgaanisten liuottimien kanssa ja vaativat usein formulaatioita, joissa on suuret liuotinpitoisuudet. Lisäksi sellaisilla koostumuksilla kerrostetut päällysteet antavat usein kovetettuja kalvoja, joilla on puutteelliset päällysteominaisuudet kuten kiilto, juoksevuus, joustavuus ja iskunkestävyys. Sellaiset päällysteet vaativat myös korkean kovetuslämpötilan 232 °C tai yli.

Keksintö voittaa määrätyt edellä olevista puutteista aikaansaamalla uusia karbamyylimetyloituja aminotriatsiineja, jotka kovetetettaviksi koostumuksiksi formuloitaessa aikaansaavat päällysteitä, joilla on hyvät kiiltoja "flow"-ominaispiirteet, ja jotka silti ovat joustavia ja niillä on hyvä iskunkestävyys. Sellaisista koostumuksista tehdyt päällysteet voidaan valmistaa suhteellisen alhaisilla kovetuslämpötiloilla 176 °C tai alle. Lisäksi uudet koostumukset tarjoavat laajan yhteensopivuusalueen orgaanisten liuottimien kanssa, ja voidaan formuloida päällysteformulaatioita, joissa on alhaiset liuotinpitoisuudet. Uudet koostumukset voidaan myös formuloida vesi-

pohjaisiksi dispersioiksi, joita voidaan käyttää sähkökerrostussovellutuksissa.

Keksinnön yhteenveto

Keksinnön mukaisesti aikaansaadaan triatsiineja, jotka ovat

(i) triaminotriatsiiniyhdistettä, jolla on kaava

$$C_3N_6(CH_2OR)_{6-x}(CH_2NHCOOR')_x;$$

(ii) bentsoguanamiiniyhdistettä, jolla on kaava

$$C_3N_5(C_6H_5)(CH_2OR)_{4-y}(CH_2NHCOOR')_y;$$

(iii) (i):n tai (ii):n oligomeeriä;

(iv) seoksia ryhmien (i), (ii) ja (iii) eri jäsenistä, jolloin R ja R' ovat toisistaan riippumatta radikaaleja, jotka on saatu ainakin 4 hiiliatomia sisältävien alkyleeniglykolien monoalkyylieettereistä ja ainakin 8 hiiliatomia sisältävien alkyleeniglykolien monoaryylieettereistä; yksinään tai yhdistettynä alkyyliryhmien kanssa, joissa on 1 - 20 hiiliatomia, jolloin x on alueella noin 2 - 6, ja y on alueella noin 2 - 4.

Keksintö ottaa myös huomioon kovetetettavat koostumukset, jotka sisältävät edellä kuvattuja triatsiineja ja aktiivista vetyä sisältävää materiaalia.

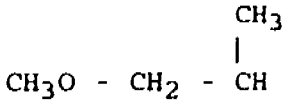
Näistä koostumuksista kerrostetuilla päällysteillä on kovettamisen jälkeen hyvät kiilto- ja venymiskimmoisuus (flow) -ominaispiirteet samoin kuin hyvä joustavuus ja iskunkestävyys samalla kun ne aikaansaavat kovia kalvoja. Sellaisilla päällysteillä on alhaisten kovetuslämpötilojen lisäetu, ja ne tarjoavat laajan yhteensopivuusalueen orgaanisten liuottimien kanssa. Lisäksi voidaan saada päällysteformulaatioita, joilla on alhaiset liuotinpitoisuudet. Koostumukset voidaan dispergoida vesipohjaiseen väliaineeseen, vesipohjaisten päällystyskoostumusten muodosta-

miseksi. Sellaiset ominaisuudet tekevät nämä koostumukset hyvin sopiviksi kelapäällystyksissä, suulakepuristuspäällystyksissä, säilykepurkkipäällystyksissä ja sähkökerrostuspäällystyksissä käyttöön.

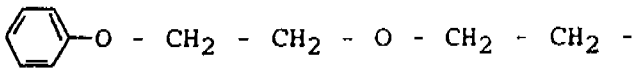
Keksinnön yksityiskohtainen kuvaus

Keksinnön edullisia suoritusmuotoja ovat triaminotriatsiinit, joilla on kaava $C_3N_6(CH_2OR)_{6-x}(CH_2NHCOOR')_x$ ja bentsoguanamiini, jolla on kaava $C_3N_5(C_6H_5)(CH_2OR)_{4-y}$-$(CH_2NHCOOR')_y$:

R ja R' ovat toisistaan riippumatta radikaaleja, jotka ovat peräisin ainakin 4, edullisemmin 4 - 12 hiiliatomia sisältävien alkyleeni(-, mukaan lukien polyalkyleeni)glykolien monoalkyylieettereistä ja ainakin 8, edullisesti 8 - 12 hiiliatomia sisältävien alkyleeni(-, mukaan lukien polyalkyleeni)glykolien monoaryylieettereistä. Esimerkiksi propyleeniglykolin monometyylieetterin tapauksessa R ja R' ovat



Dietyleeniglykolin monofenyylieetterin tapauksessa R ja R' ovat



Täten R ja R' ovat alkoksisubstituoituja alkyleeni(-, mukaan lukien alkyleenioksi)ryhmiä ja aryylioksisubstituoituja alkyleeni(-, mukaan lukien alkyleenioksi)ryhmiä. Edullisesti alkoksiryhmä sisältää 1 - 10 hiiliatomia, aryylioksiryhmä sisältää 6 - 10 hiiliatomia, ja alkyleeni(-, mukaan lukien alkyleenioksi)ryhmä sisältää 2 - 6 hiiliatomia.

Edullisesti X on on alueella noin 3 - 6 hiiliatomia, ja y on alueella noin 3 - 4 hiiliatomia.

Edullisia alkyleeniglykoleja ovat etyleeniglykoli, propyleeniglykoli, dietyleeniglykoli ja dipropyleeniglykoli.

Edullisia monoaryyli- ja monoalkyylisubstituentteja ovat fenyyli-, metyyli-, propyyli-, butyyli- ja heksyyliryhmät.

R ja R' voivat olla sekaryhmiä, ja niihin voi kuulua myös alkyyliryhmiä, joissa on noin 1 - 20 hiiliatomia. Edullisia alkyylisubstituentteja ovat sellaiset, joissa on 1 - 4 hiiliatomia, kuten metyyli- ja butyyliryhmät.

Lähtöaineina keksinnön mukaisten alkyyli- tai aryylikarbamyylimetyloitujen triatsiinien tuottamiseksi voidaan käyttää hydroksimetyyli- tai alkoksimetyylimelamiineja ja/tai bentsoguanamiineja ja näiden tekniikan alalla tunnettuja oligomeerejä. Monet näistä lähtöaineista ovat kaupallisesti saatavia tai voidaan valmistaa hyvin tunnetuilla menettelytavoilla.

Melamiini- tai bentsoguanamiiniyhdisteet saatetaan reagoimaan glykolieetterikarbamaattien, kuten metoksipropyylikarbamaatin ja butoksietyylikarbamaatin kanssa, yksinään tai yhdistelmänä alkoholien ja alkyylikarbamaattien kanssa. Glykolieetterikarbamaatit valmistetaan saattamalla glykolieettereitä, kuten alkyleeniglykolien monoalkyyli- ja monoaryylieettereitä kuten edellä mainittuja, reagoimaan urean kanssa vaihtoesteröintikatalysaattorin kuten tinan, nikkelin tai lyijyn läsnä ollessa tekniikan alalla hyvin tunnetuilla menetelmillä.

Eräs idealisoitu reaktioyhtälö uusien yhdisteiden valmistamiseksi alkoksimetyylimelamiinista tai hydroksimetyylimelamiinista ja glykolieetterikarbamaateista on seuraavanlainen:

$$C_3N_6(CH_2OR)_6 + xH_2NCOOR' \xrightarrow{H^+} C_3N_6(CH2OR)_{6-x}(CH_2NHCOOR')_x + xROH$$

jossa R, R' ja x ovat edellä määritellyt.

Melamiiniyhdisteen moolisuhde glykolieetterikarbamaattiin valitaan halutun substituutioasteen aikaansaamiseksi. Edullisesti voidaan käyttää 3 - 6 mol glykolieetterikarbamaattia melamiiniyhdisteen yhtä moolia kohden. Jos käytetään alle 3 mol karbamaattia, melamiiniyhdisteen moolia kohden, ennenaikainen hyytyminen voi olla ongelmana. Tämä kemiallinen reaktio suoritetaan tyypillisesti kuumentamalla sulatteessa tai liuoksessa.

Bentsoguanamiinilähtöaineella glykolieetterikarbamaatin edullinen moolisuhde bentsoguanamiinilähtöaineeseen on 3 - 4/1 (ts. y = 3 - 4 rakennekaavassa esitetyllä bentsoguanamiiniyhdisteellä).

Reaktiolämpötila voi olla alueella 70 - 125 °C. Edullinen lämpötila-alue on 95 - 115 °C. Kehittyneen alkoholin (ROH) määrä ilmaisee reaktion loppuun etenemisen. Reaktion aikana on tavallisesti läsnä happokatalysaattoria kuten metaanirikkihappoa.

6 moolilla glykolieetterikarbamaattia reaktio ei tavallisesti ole 100-%:isen täydellinen, ellei sitä pakoteta. Saavutetaan kuitenkin korkea substituutioaste, x = 5 - 6; (y = 3 - 4 bentsoguanamiiniyhdisteellä).

Edullisesti reaktio suoritetaan korkeassa lämpötilassa kiehuvan alkoholin kuten metoksipropanolin ja butoksietanolin läsnä ollessa, jotka aiheuttavat eetteröinti- tai vaihtoeetteröintireaktion lähtöainemelamiini- tai -bentsoguanamiiniyhdisteen kanssa. Huomattakoon, että tulokseksi saaduilla karbamyylimetyyliaminotriatsiinituotteilla on taipumus olla oligomeerisiä. Geelipermeaatiokromatografia ilmaisee tyypillisesti, että pääosa tuotteesta koostuu oligomeerien jakaumasta.

Keksinnön mukaisia triatsiineja voidaan käyttää yhdistelmänä tekniikan alalla hyvin tunnettujen, aktiivista vetyä sisältävien materiaalien kanssa kovetetettavien koostumusten valmistamiseksi.

Aktiivista vetyä sisältävissä materiaaleissa voi olla aktiivisena vetyryhmänä ryhmä, joka on karboksyylihappo-, hydroksi-, amino(-, ts. primäärinen amiini, sekundäärinen amiini (mukaan lukien imiini))-, amido- ja/tai tioliryhmä. Tässä käyttökelpoiset, aktiivista vetyä sisältävät materiaalit ovat tyypillisesti kalvoa muodostavia koostumuksia.

Esimerkkejä sopivista aktiivista vetyä sisältävistä polymeereistä ovat mm. hydroksifunktionaalinen akryylipolymeeri, hydroksifunktionaaliset polyesterit, hydroksifunktionaaliset polyuretaanit, hydroksifunktionaaliset epoksipolymeerit ja hydroksifunktionaaliset epoksi-amiinireaktiotuotepolymeerit, mukaan lukien näiden seokset.

Käyttökelpoisia hydroksyylipitoisia akryylipolymeerejä kuvataan US-patenttijulkaisussa 4 913 972, palsta 16, rivi 63 - palsta 4, rivi 47; hydroksifunktionaalisia polyestereitä kuvataan US-patenttijulkaisussa 4 913 972, palsta 16, rivit 9 - 62; hydroksifunktionaalisia polyuretaaneja kuvataan US-patenttijulkaisussa 4 913 972, palsta 17, rivi 62 - palsta 18, rivi 7 ja palsta 15, rivi 35 - palsta 16, rivi 8; hydroksifunktionaalisia epokseja kuvataan US-patenttijulkaisussa 4 913 972, palsta 17, rivit 38 - 61 ja hydroksifunktionaaliset epoksiamiinireaktiotuotteet kuvataan US-patenttijulkaisussa 4 031 050, palsta 3, rivi 23 - palsta 5, rivi 8.

Näiden hydroksyylifunktionaalisten polymeerien hydroksyyliluvut ovat tyypillisesti 50 - 400 hartsikiintoaineen pohjalta.

Yleensä edellä kuvatut kovetettavat koostumukset sisältävät ainakin 5 ja edullisesti 20 - 100 paino-% aminotriatsiinia ja aktiivista vetyä sisältävää polymeeriä kovetetettavan koostumuksen kokonaispainon pohjalta. Edullisesti aminotriatsiinin painosuhde aktiivista vetyä sisältävään materiaaliin on alueella noin 5 - 40 osaa vas-

taavasti 60 - 95 osaan aktiivista vetyä sisältävää materiaalia.

Keksinnön mukaiset kovetettavat koostumukset voidaan liuottaa tai dispergoida orgaanisiin liuottimiin kuten alkoholeihin, estereihin, tai veteen, tai näiden seoksiin.

Veteen tai veden ja orgaanisen liuottimen seoksiin liuottamista tai dispergointia varten polyesteri, polyuretaani tai akryylipolymeerit sisältävät edullisesti karboksyylihapporyhmiä ja ovat ainakin osaksi amiinilla neutraloituja anionisten polymeerien muodostamiseksi. Epoksi-amiini-reaktiotuotepolymeerit voidaan neutraloida hapolla kationisten polymeerien muodostamiseksi.

Kovetettava koostumus sisältää tyypillisesti kovetuskatalysaattoria. Kovetuskatalysaattori voi olla metallisuolaa ja/tai kompleksia metallista kuten lyijy, sinkki, rauta, mangaani, ja edullisesti tina. Näiden metallien sopivia suoloja ovat esimerkiksi asetaatit, oktoaatit, lauraatit ja naftenaatit. Erityisiä esimerkkejä ovat mm. tetrabutyylidiasetoksidistannoksaani, dibutyylitinadilauraatti, dibutyylitinaoksidi ja tina-asetyyliasetonaatti-kompleksi.

Kovetuskatalysaattoria käytetään määrät, jotka ovat tehokkaita kivettumisen kiihdyttämiseen käytetyissä lämpötiloissa, esimerkiksi 120 - 400 °C:ssa, edullisesti 150 - 360 °C:ssa ajassa 30 s - 30 min. Tyypillisesti katalysaattoria käytetään määrät noin 0,1 - 2,0, edullisesti 0,2 - 1,7 % metallia kiintoaineen painona kovetetettavien koostumusten painon perusteella.

Voidaan myös käyttää happokatalysaattoreita, kun keksinnön mukaiset aminotriatsiiniyhdisteet sisältävät eetterifunktionaalisia ryhmiä. Esimerkkejä sellaisista katalysaattoreista ovat mm. typpihappo, rikkihappo, p-tolueenisulfonihappo ja vastaavat. Kun happokatalysaattoria käytetään, sitä on läsnä määrät 0,1 - 2,0 paino-% kovetet-

tavan koostumuksen painon perusteella. Edullisesti käytetään tinakatalysaattorin ja happokatalysaattorin yhdistelmää. Paitsi edellä mainitut valmistusaineet, koostumukset voivat mahdollisesti sisältää pigmenttejä ja erilaisia tavanomaisia lisäaineita kuten hapetuksenestoaineita, pinta-aktiivisia aineita, "flow"-kontrollointiaineita ja vastaavat.

Seuraavat esimerkit kuvaavat keksinnön mukaisia triatsiineja ja kovetettavia koostumuksia, eikä niitä ole ymmärrettävä patenttivaatimuksia rajoittaviksi, ellei muuta ilmoiteta. Kaikki osat ovat painon mukaan ellei muuta ilmoiteta.

Esimerkki 1

Reaktiotuote 6 moolista metoksipropyylikarbamaattia 1 moolin kanssa heksametoksimetyylimelamiinia

Oligomeeristä heksametoksimetyylimelamiinia (180,0 g, 0,46 mol, American Cyanamid Co. CYMEL 303), metoksipropyylikarbamaattia (370,0 g, 2,78 mol) ja metaanisulfonihappoa (1,10 g) sekoitetaan 100 °C:ssa kolvissa, joka on varustettu Dean-Stark-tislausloukulla ja typenpuhallussisääntulolla. 3 - 4 tunnin aikana kerääjään kertyy 64 g metanolia (72 % teoreettisesta). Lisätään metoksipropyyliasetaattia (150 g, Dow Chemical Co, PM Acetate), ja lämpötila kohotetaan 115 °C:seen, minkä aikana kerätään lisää metanolia. Kun reaktio on jäähdytetty 80 °C:seen, happo neutraloidaan dimetyylietanoliamiinilla (1,10 g). Lisätään riittävästi PM Acetatea (75 g) Gardner-Holdt-viskositeetin Z - Z1 saavuttamiseksi. Tulokseksi saatu kirkas, väritön hartsi (695 g) sisältää analyysin mukaan yhteensä 73,9 % haihtumatonta ainesta (110 °C, 60 min). Kaasukromatografia-analyysi osoittaa jäljellä olevan noin 9 % karbamaattia huippualueella, vastaten hieman yli viiden (keskimäärin) metoksiryhmän korvautumista metoksipropyylikarbamaattiryhmillä. Likimääräinen kaava on:

$C_3N_6(CH_2OCH_3)_{0-1}(CH_2NHCOOCH(CH_3)CH_2OCH_3)_{5-6}$

Geelipermeaatiokromatografia osoittaa oligomeerisen materiaalin melko tasaisen jakauman (noin 78 %, Mw 5476) ja yhden ainoan huipun, joka vastaa monomeeristä materiaalia.

Esimerkki 2

Reaktiotuote 3 moolista metoksipropyylikarbamaattia ja 2 moolista metoksipropanolia 1 moolin kanssa heksametoksimetyylimelamiinia

Oligomeeristä heksametoksimetyylimelamiinia (200,0 g, 0,51 mol), metoksipropyylikarbamaattia (205,0 g, 1,54 mol), metoksipropanolia (137,0 g, 1,52 mol, Dow Chemical Co. DOWANOL PM) ja metaanisulfonihappoa (1,00 g) sekoitetaan 100 °C:ssa kolvissa, joka on varustettu Dean-Stark-tislauskerääjällä ja typenpuhallussisääntulolla. 3 tunnin aikana vastaanottajaan kertyy 55 g metanolia (67 % teoreettisesta läsnä olevan karbamaatin ja hydroksyylin moolien lukumäärän perusteella). Lisätään dimetyylietanoliamiinia (1,00 g) happokatalysaattorin neutraloimiseksi. Tulokseksi saadulla kirkkaalla, värittömällä hartsilla mitataan olevan Gardner-Holdt-viskositeetti Z ja yhteensä 71,6 % haihtumattomia aineksia (110 °C, 60 min). Kaasukromatografia-analyysi osoittaa < 1 % jäännöskarbamaattia ja noin 25 % jäännös-DOWANOL PM:ää, mikä merkitsee, että vain minimaalinen määrä sekundääristä alkoholia reagoi. Likimääräinen kaava on:

$C_3N_6(CH_2OCH_3)_{2-3}(CH_2NHCOOCH(CH_3)CH_2OCH_3)_3(CH_2OCH(CH_3)CH_2OCH_3)_{0-1}$

Geelipermeaatiokromatografia osoittaa oligomeerisen materiaalin melko tasaisen jakauman (noin 70 %, Mw 3200) ja yhden ainoan huipun, joka vastaa monomeeristä materiaalia.

Esimerkki 3

Reaktiotuote 3 moolista metoksipropyylikarbamaattia 1 moolin kanssa heksametoksimetyylimelamiinia 2-butoksietanoliylimäärässä

Oligomeeristä heksametoksimetyylimelamiinia (200,0 g, 0,51 mol), metoksipropyylikarbamaattia (205 g, 1,54 mol), 2-butoksietanolia (250,0 g, 2,12 mol, Union Carbide Co. butyyli-CELLOSOLVE), ja dodekyylibentseenisulfonihappoa (2,60 g, 70-%) sekoitetaan 110 °C:ssa kolvissa, joka on varustettu Dean-Stark-tislauskerääjällä ja typenpuhallussisääntulolla. 3,5 tunnin aikana kerääjään kertyy 70 g metanolia (87 % kuuden reaktiivisen kohdan perusteella), ja happokatalysaattori neutraloidaan dimetyylietanoliamiinilla (2,60 g). Sitten kolvi varustetaan tyhjötislauskerääjällä, ja paine alennetaan hitaasti 13,3 kPa:han (100 mmHg) butyyli-CELLOSOLVE'n osan pois tislaamiseksi. Kerätään noin 50 g tislettä, ja tulokseksi saadulla kirkkaalla, hieman keltaisella hartsilla määritellään olevan Gardner-Holdt-viskositeetti Z1 ja yhteensä 75,8 % haihtumattomia aineksia (110 °C, 60 min). Kaasukromatografia-analyysi osoittaa <1 % jäännöskarbamaattia. Likimääräinen kaava on:

$$C_3N_6(CH_2OCH_3)_{0-3}(CH_2NHCOOCH(CH_3)CH_2OCH_3)_3(CH_2OCH_2CH_2OCH_3)_{0-3}$$

Geelipermeaatiokromatografia osoittaa oligomeerisen materiaalin melko tasaisen jakauman (noin 75 %, Mw 2230) ja yhden ainoan huipun, joka vastaa monomeeristä materiaalia.

Esimerkki 4

Reaktiotuote 5 moolista butoksipropyylikarbamaattia 1 moolin kanssa heksametoksimetyylimelamiinia

Oligomeeristä heksametoksimetyylimelamiinia (445,0 g, 1,14 mol), butoksipropyylikarbamaattia (1 000,0 g, 5,7 mol) ja metaanisulfonihappoa (1,50 g) sekoitetaan

100 °C:ssa kolvissa, joka on varustettu Dean-Stark-tislauskerääjällä ja typenpuhallussisääntulolla. 2 tunnin aikana kerääjään kertyy 120 g metanolia (66 % teoreettisesta). Lisätään PM Acetatea (250 g), ja lämpötila kohotetaan 115 °C:seen, minkä aikana kertyy vielä 20 g metanolia (yhteensä 77 %). Lisätään riittävästi PM Acetatea (50 g) Gardner-Holdt-viskositeetin Z1 saavuttamiseksi. Tulokseksi saadussa kirkkaassa, vaaleankeltaisessa hartsissa (1 545 g) määritettiin olevan yhteensä 68,0 % haihtumattomia aineksia (110 °C, 60 min). Kaasukromatografia-analyysi osoittaa < 1 % jäännöskarbamaattia. Likimääräinen kaava on:

$$C_3N_6(CH_2OCH_3)(CH_2NHCOOCH(CH_3)CH_2OC_4H_9)_5$$

Geelipermeaatiokromatografia osoittaa oligomeerisen materiaalin tasaisen jakauman (noin 75 %, Mw 6027) ja yhden ainoan huipun, jokavastaamonomeeristä materiaalia.

Esimerkki 5

Reaktiotuote 5 moolista propoksipropyylikarbamaattia 1 moolin kanssa heksametoksimetyylimelamiinia

Oligomeeristä heksametoksimetyylimelamiinia (295,0 g, 0,76 mol), propoksipropyylikarbamaattia (620,0 g, 3,8 mol) ja metaanisulfonihappoa (1,80 g) sekoitetaan 100 °C:ssa kolvissa, joka on varustettu Dean-Stark-tislauskerääjällä ja typenpuhallussisääntulolla. Kerääjään kertyy 4 tunnin aikana 75 g metanolia (63 % teoreettisesta). Lisätään PM Acetatea (100 g), ja lämpötila kohotetaan 115 °C:seen, minkä aikana kerätään vielä 25 g metanolia (yhteensä 83 %). Lisätään riittäävästi PM Acetatea (100 g) Gardner-Holdt-viskositeetin Y saavuttamiseksi. Tulokseksi saadussa kirkkaassa, vaaleankeltaisessa hartsissa määritellään olevan yhteensä 67,0 % haihtumattomia aineksia. Kaasukromatografia-analyysi osoittaa < 1 % jäännöskarbamaattia. Likimääräinen kaava on:

$$C_3N_6(CH_2OCH_3)_1(CH_2NHCOOCH(CH_3)CH_2OC_3H_7)_5$$

Esimerkki 6

Reaktiotuote 6 moolista 2-butoksietyylikarbamaattia 1 moolin kanssa heksametoksimetyylimelamiinia

Oligomeeristä heksametoksimetyylimelamiinia (121,0 g, 0,31 mol), 2-butoksietyylikarbamaattia (300,0 g, 1,36 mol) ja metaanisulfonihappoa (0,34 g) sekoitetaan 100 °C:ssa kolvissa, joka on varustettu Dean-Stark-tislausloukulla ja typpipuhallussisääntulolla. Kerääjään kertyy 4 tunnin aikana 35 g metanolia (62 % teoreettisesta). Lisätään butyyli-CELLOSOLVEA (75 g), ja kerätään vielä 10 g metanolia (yhteensä 79 %) 2 tunnin aikana. Tulokseksi saadun kirkkaan, kullanruskean hartsin määritellään sisältävän yhteensä 77,1 % haihtumattomia aineksia (110 °C, 60 min) Gardner-Holdt-viskositeetin ollessa Z. Kaasukromatografia-analyysi osoittaa noin 9 % jäännöskarbamaattia vastaten sitä, että hieman yli viisi (keskimäärin) metoksiryhmää on korvattu karbamaattiryhmillä. Likimääräinen kaava on:

$$C_3N_6(CH_2OCH_3)_{0-1}(CH_2NHCOOCH_2CH_2OC_4H_9)_{5-6}$$

Esimerkki 7

Reaktiotuote 3 moolista 2-butoksietyylikarbamaattia 1 moolin kanssa heksametoksimetyylimelamiinia

Oligomeeristä heksametoksimetyylimelamiinia (160,0 g, 0,41 mol), 2-butoksietyylikarbamaattia (200,0 g, 1,24 mol), ja para-tolueenisulfonihappoa (0,72 g) sekoitetaan 100 °C:ssa kolvissa, joka on varustettu Dean-Stark-tislauskerääjällä ja typenpuhallussisääntulolla. Kerääjään kertyy 5 tunnin aikana 35 g metanolia (90 % teoreettisesta). Lisätään butyyli-CELLOSOLVEA (100 g), jolloin saavutetaan Gardner-Holdt-viskositeetti Z1. Tulokseksi saadussa kirkkaassa, keltaisessa hartsissa määritetään olevan yhteensä 81,4 % haihtumattomia aineksia (110 °C, 60 min). Likimääräinen kaava on:

$$C_3N_6(CH_2OCH_3)_3(CH_2NHCOOCH_2CH_2OC_4H_9)_3$$

Esimerkki 8

Reaktiotuote 6 moolista dietyleeniglykolibutyylieetterikarbamaattia 1 moolin kanssa heksametoksimetyylimelamiinia

Oligomeeristä heksametoksimetyylimelamiinia (200,0 g, 0,51 mol), dietyleeniglykolibutyylieetterikarbamaattia (630,0 g, 3,06 mol) ja metaanisulfonihappoa (2,0 g) sekoitetaan 110 °C:ssa kolvissa, joka on varustettu Dean-Stark-tislauskerääjällä ja typenpuhallussisääntulolla. Kerääjään kertyy 6 tunnin aikana 85 g metanolia (89 % teoreettisesta). Tulokseksi saadun keltaisen hartsin määritetään sisältävän yhteensä 92,0 % haihtumattomia aineksia (110 °C, 60 min) Gardner-Holdt-viskositeetin ollessa Z4. Likimääräinen kaava on:

$$C_3N_6(CH_2OCH_3)_{0-1}(CH_2NHCOOCH_2CH_2OCH_2CH_2OC_4H_9)_{5-6}$$

Esimerkki 9

Reaktiotuote 3 moolista dietyleeniglykolibutyylieetterikarbamaattia 1 moolin kanssa heksametoksimetyylimelamiinia

Oligomeeristä heksametoksimetyylimelamiinia (185,0 g, 0,47 mol), dietyleeniglykolibutyylieetterikarbamaattia (300,0 g, 1,46 mol) ja metaanisulfonihappoa (0,50 g) sekoitetaan 95 °C:ssa kolvissa, joka on varustettu Dean-Stark-tislauskerääjällä ja typenpuhallussisääntulolla. Kerääjään kertyy 4 tunnin aikana 40 g metanolia (89 % teoreettisesta). Tulokseksi saadun keltaisen hartsin määritetään sisältävän yhteensä 98 % haihtumattomia aineksia (110 °C, 60 min) Gardner-Holdt-viskositeetin ollessa Z2. Kaasukromatografia-analyysi osoittaa, ettei läsnä ole jäännöskarbamaattia. Likimääräinen kaava on:

$$C_3N_6(CH_2OCH_3)_3(CH_2NHCOOCH_2CH_2OCH_2CH_2OC_4H_9)_3$$

Esimerkki 10

Reaktiotuote 5 moolista dietyleeniglykolibutyylieetterikarbamaattia 1 moolin kanssa heksametoksimetyylimelamiinia dietyleeniglykolimonobutyylieetterissä

Oligomeeristä heksametoksimetyylimelamiinia (120,0 g, 0,31 mol), dietyleeniglykolibutyylieetterikarbamaattia (320,0 g, 1,55 mol), dietyleeniglykolimonobutyylieetteriä (130,0 g, 0,80 mol, Union Carbide Co., Butyl CARBITOL) ja metaanisulfonihappoa (1,40 g) sekoitetaan 115 °C:ssa kolvissa, joka on varustettu Dean-Stark-tislauskerääjällä ja typenpuhallussisääntulolla. Kerääjään kertyy 3,5 tunnin aikana 42 g metanolia (86 % teoreettisesta), jolloin lisätään dimetyylietanoliamiinia (1,40 g) happokatalysaattorin neutraloimiseksi. Tulokseksi saatu vaaleankeltainen hartsi suodatetaan, ja sen määritetään sisältävän yhteensä 81,4 % haihtumattomia aineksia Gardner-Holdt-viskositeetin ollessa V. Kaasukromatografia-analyysi osoittaa < 1 % jäännöskarbamaattia. Likimääräinen kaava on:

$$C_3N_6(CH_2OCH_3)_{0-1}(CH_2NHCOOCH_2CH_2OC_4H_9)_5(CH_2OCH_2CH_2OC_4H_9)_{0-1}$$

Geelipermeaatiokromatografia osoittaa oligomeerisen materiaalin tasaisen jakauman (noin 85 %, Mw 8459) ja yhden ainoan huipun, joka vastaa monomeeristä materiaalia.

Esimerkki 11

Reaktiotuote 5 moolista dipropyleeniglykolimetyylieetterikarbamaattia 1 moolin kanssa heksametoksimetyylimelamiinia

Oligomeeristä heksametoksimetyylimelamiinia (164,0 g, 0,42 mol), dipropyleeniglykolimetyylieetterikarbamaattia (400,0 g, 2,09 mol) ja metaanisulfonihappoa (1,20 g) sekoitetaan 95 °C:ssa kolvissa, joka on varustettu Dean-Stark-tislauskerääjällä ja typenpuhallussisääntulolla. Kerääjään kertyy 4 tunnin aikana 44 g metanolia (65 % teoreettisesta). Lisätään PM Acetatea (60,0 g, Dow Chemical

Co.), ja lämpötila kohotetaan 115 °C:seen, jolloin kerätään vielä 8 g metanolia (yhteensä 77 %). Lisätään dimetyylietanoliamiinia (1,20 g) happokatalysaattorin neutraloimiseksi, ja lisätään riittävästi PM Acetatea (150 g), jolloin saavutetaan Gardner-Holdt-viskositeetti Z1. Tulokseksi saadun vaaleankeltaisen hartsin määritetään sisältävän yhteensä 78,4 % haihtumattomia aineksia (110 °C, 60 min). Likimääräinen kaava on:

$$C_3N_6(CH_2OCH_3)_1(CH_2NHCOOCH(CH_3)CH_2OCH(CH_3)CH_2OCH_3)_5$$

Geelipermeaatiokromatografia osoittaa oligomeerisen materiaalin tasaisen jakauman (noin 80 %, Mw 4270) ja yhden ainoan huipun, joka vastaa monomeeristä materiaalia.

Esimerkki 12

Reaktiotuote 5 moolista 3-metoksi-3-metyylibutyylikarbamaattia 1 moolin kanssa heksametoksimetyylimelamiinia

Oligomeeristä heksametoksimetyylimelamiinia (60,0 g, 0,15 mol), 3-metoksi-3-metyylibutyylikarbamaattia (125,0 g, 0,77 mol) ja metaanisulfonihappoa (0,37 g) sekoitetaan 100 °C:ssa kolvissa, joka on varustettu Dean-Stark-tislauskerääjällä ja typenpuhallussisääntulolla. Kerääjään kertyy 1 tunnin aikana 19 g metanolia (79 % teoreettisesta). Lisätään dimetyylietanoliamiinia (0,37 g) happokatalysaattorin neutraloimiseksi, minkä jälkeen lisätään riittävästi 3-metoksi-3-metyyli-1-butanolia (40 g, Ken Seika Corp.), jotta saataisiin Gardner-Holdt-viskositeetti Z2. Tulokseksi saadun kirkkaan, värittömän hartsin määritetään sisältävän yhteensä 76,6 % haihtumattomia aineksia (110 °C, 60 min). Likimääräinen kaava on:

$$C_3N_6(CH_2OCH_3)_1(CH_2NHCOOCH_2CH_2C(CH_3)_2OCH_3)_5$$

Esimerkki 13

Reaktiotuote 3,5 moolista metoksipropyylikarbamaattia 1 moolin kanssa dimetoksimetyylidietoksimetyylibentsoguanamiinia

Oligomeeristä dimetoksimetyylidietoksimetyylibentsoguanamiinia (250,0 g, 0,65 mol, American Cyanamid Co., CYMEL 1123), metoksimethyylikarbamaattia (260,0 g, 1,95 mol) ja metaanisulfonihappoa (1,00 g) sekoitetaan 100 °C:ssa kolvissa, joka on varustettu Dean-Stark-tislauskerääjällä ja typenpuhallussisääntulolla. Kerääjään kertyy 2,5 tunnin aikana 59 g metanoli/etanoliseosta (78 % teoreettisesta). Lisätään PM Acetatea (100,0 g), ja lämpötila kohotetaan 115 °C:seen, jolloin kertyy vielä 5 g tislettä. Lisätään dimetyylietanoliamiinia (1,00 g) happokatalysaattorin neutraloimiseksi. Lisätään riittävästi PM Acetatea (75,0 g), jotta saavutettaisiin Gardner-Holdt-viskositeetti Z1. Tulokseksi saadun kirkkaan, keltaisen hartsin (575 g) määritetään sisältävän yhteensä 66,5 % haihtumattomia aineksia (110 °C, 60 min). Kaasukromatografia-analyysi osoittaa < 2 % jäännöskarbamaattia. Likimääräinen kaava on:

$$C_3N_5(C_6H_5)(CH_2OCH_3)_{0-0,5}(CH_2OCH_2CH_3)_{0-0,5}$$
$$(CH_2NHCOOCH(CH_3)CH_2OCH_3)_{3,5}$$

Geelipermeaatiokromatografia osoittaa oligomeerisen materiaalin tasaisen jakauman (noin 70 %, Mw 2357) ja yhden ainoan huipun, joka vastaa monomeeristä materiaalia.

Esimerkki 14

Reaktiotuote 3 moolista fenoksipropyylikarbamaattia 1 moolin kanssa heksametoksimetyylimelamiinia butanoliylimäärässä

Oligomeeristä heksametoksimetyylimelamiinia (180,0 g, 0,46 mol), fenoksipropyylikarbamaattia (250,0 g, 1,38 mol), n-butanolia (300,0 g, 4,0 mol) ja dodekyylibentsee-

nisulfonihappoa (0,96 g, 70-%) sekoitetaan 100 °C:ssa kolvissa, joka on varustettu Dean-Stark-tislauskerääjällä ja typenpuhallussisääntulolla. Kerääjään kertyy 5 tunnin aikana 124 g metanoli/butanoliseosta. Lisätään dimetyylietanoliamiinia (1,0 g) happokatalysaattorin neutraloimiseksi, ja stripataan 44 g butanolia alennetussa paineessa [13,3 - 26,6 kPa (100 - 200 mmHg). Tulokseksi saadulla kirkkaalla, vaaleankeltaisella hartsilla määritetään olevan Gardner-Holdt-viskositeetti X ja yhteensä 84,5 % haihtumattomia aineksia (110 °C, 60 min). Likimääräinen kaava on:

$$C_3N_6(CH_2OCH_3)_{0-3}(CH_2NHCOOCH(CH_3)CH_2OC_6H_5)_3(CH_2OC_4H_9)_{0-3}$$

Esimerkki 15

Reaktiotuote 3 moolista butyylikarbamaattia ja 3 moolista metoksipropyylikarbamaattia 1 moolin kanssa heksametoksimetyylimelamiinia

Oligomeeristä heksametoksimetyylimelamiinia (109,0 g, 0,43 mol), butyylikarbamaattia (153,0 g, 1,3 mol), metoksipropyylikarbamaattia (175,0 g, 1,3 mol) ja metaanisulfonihappoa (1,0 g) sekoitetaan 100 °C:ssa kolvissa, joka on varustettu Dean-Stark-tislauskerääjällä ja typenpuhallussisääntulolla. Kerääjään kertyy 4 tunnin aikana 68 g metanolia (82 % teoreettisesta läsnä olevan karbamaatin moolimäärän pohjalta). Lisätään dimetyylietanoliamiinia (1,0 g) happokatalysaattorin neutraloimiseksi, ja lisätään riittävästi PM Acetatea (110 g) Gardner-Holdt-viskositeetin Z- saavuttamiseksi. Tulokseksi saadussa kirkkaassa, värittömässä hartsissa määritetään olevan yhteensä 82,6 % haihtumattomia aineksia (110 °C, 60 min). Likimääräinen kaava on:

$$C_3N_6(CH_2OCH_3)_{0-1}(CH_2NHCOO(CH_2)_3CH_3)_{2-3}(NHCOOCH(CH_3)CH_2OCH_3)_{2-3}$$

Esimerkki 16

Reaktiotuote 5 moolista metoksipropyylikarbamaattia 1 moolin kanssa monimeeristä heksametoksimetyylimelamiinia alennetussa paineessa

Monomeeristä heksametoksimetyylimelamiinia (195,0 g, 0,5 mol, American Cyanamid Co. CYMEL 300), metoksipropyylikarbamaattia (333,3 g, 2,5 mol) ja metaanisulfonihappoa (1,2 g) sekoitetaan kolvissa, joka on varustettu tyhjötislauspäällä ja johon puhalletaan kuivaa typpeä. Lämpötila pidetään 1 tunnin ajan 85 °C:ssa, minkä aikana paine allennetaan 26,6 kPa:han (200 mmHg). Paine alennetaan vähitellen 4 tunnin aikana 6,7 kPa:han (50 mmHg). Tällöin kaasukromatografia-analyysi osoitti < 2 % jäännöskarbamaattia, ja lisättiin riittävästi PM Acetatea (150 g) Gardner-Holdt-viskositeetin Z saavuttamiseksi. Tulokseksi saadun kirkkaan hartsin määritettiin sisältävän yhteensä 68,8 % haihtumattomia aineksia (110 °C, 60 min).

Esimerkki 17

Reaktiotuote 5 moolista 2-heksyylioksietyylikarbamaattia 1 moolin kanssa heksametoksimetyylimelamiinia

Oligomeeristä heksametoksimetyylimelamiinia (125,0 g, 0,32 mol), heksyylioksietyylikarbamaattia (300,0 g, 1,59 mol), ja p-tolueenisulfonihappoa (0,9 g) sekoitetaan 100 °C:ssa kolvissa, joka on varustettu Dean-Stark-tislauskerääjällä ja typenpuhallussisääntulolla. Kerääjään kertyy 6 tunnin aikana 50 g metanolia, jolloin lisätään PM Acetatea (90 g). Lämpötila kohotetaan 2 tunniksi 115 °C:seen, ja kerätään lisää metanolia. Lisätään dimetyylietanoliamiinia (0,5 g) happokatalysaattorin neutraloimiseksi. Tulokseksi saadun kirkkaan, keltaisen hartsin määritetään sisältävän yhteensä 66,8 % haihtumattomia aineksia (110 °C, 60 min) Gardner-Holdt-viskositeetilla X. Likimääräinen kaava on:

$$C_3N_6(CH_2OCH_3)_{1-2}(CH_2ONHCOOCH_2CH_2O(CH_2)_5CH_3)_{4-5}$$

Esimerkki 18

Reaktiotuote 3 moolista metoksipropyylikarbamaattia ja 3 moolista dietyleeniglykolibutyylieetterikarbamaattia 1 moolin kanssa heksametoksimetyylimelamiinia

Oligomeeristä heksametoksimetyylimelamiinia (129,0 g, 0,33 mol), metoksipropyylikarbamaattia (133,0 g, 1,0 mol), dietyleeniglykolibutyylieetterikarbamaattia (290,0 g, 70-% butyyli-CARBITOLISSA, 1,0 mol) ja metaanisulfonihappoa (1,1 g) sekoitetaan 110 °C:ssa kolvissa, joka on varustettu Dean-Stark-tislauskerääjällä ja typenpuhallussisääntulolla. Kerääjään kertyy 3 tunnin aikana 58 g metanolia (90 % teoreettisesta läsnä olevan karbamaatin moolimäärän perusteella). Lisätään dimetyylietanoliamiinia (1,1 g) happokatalysaattorin neutraloimiseksi. Tulokseksi saadun kirkkaan, vaaleankeltaisen hartsin määritetään sisältävän yhteensä 73,1 % haihtumattomia aineksia (110 °C, 60 min) Gardner-Holdt-viskositeetilla U+. Likimääräinen kaava on:

$$C_3N_6(CH_2OCH_3)_{0-1}(CH_2NHCOOCH(CH_3)CH_2OCH_3)_{2-3}$$
$$(CH_2NHCOOCH_2CH_2OCH_2CH_2OC_4H_9)_{2-3}$$

Esimerkki 19

Reaktiotuote etyleeniglykoli-2-etyyliheksyylieetterikarbamaatista, dietyleeniglykoli-2-etyyliheksyylieetterikarbamaattista ja 2-butoksietanolista 1 moolin kanssa heksametoksimetyylimelamiinia

Oligomeeristä heksametoksimetyylimelamiinia (123,0 g, 0,32 mol), etyleeni- ja dietyleeniglykoli-2-etyyliheksyylieetterikarbamaattien seosta (300,0 g, 1,26 ekvivalenttia, EKTASOLVE EEH:n karbamaattia, Eastman Chemical Co.), 2-butoksietanolia (75,0 g, 0,63 mol), ja metaanisulfonihappoa (1,0 g) sekoitetaan 100 °C:ssa kolvissa, joka on varustettu Dean-Stark-tislauskerääjällä ja typenpuhallussisääntulolla. Kerääjään kertyy 4 tunnin aikana 48 g metanolia (80 % teoreettisesta), jolloin lisätään dimetyy-

lietanoliamiinia (1,0 g) happokatalysaattorin neutraloimiseksi. Lisätään riittävästi 2-butoksietanolia (70 g) Gardner-Holdt-viskositeetin Z saavuttamiseksi. Tulokseksi saadun kirkkaan, vaaleankeltaisen hartsin määritetään sisältävän yhteensä 77,7 % haihtumattomia aineksia (110 °C, 60 min). Likimääräinen kaava on:

$$C_3N_6(CH_2OCH_3)_{0-1}(CH_2OCH_2CH_2OC_4H_9)_{1-2}$$
$$(CH_2NHCOC(CH_2CH_2O)_nCH_2CH(CH_2CH_3)C_4H_9)_4$$

n = 1 tai 2.

Esimerkki 20

Reaktiotuote 3,5 moolista dietyleeniglykolibutyylieetterikarbamaattia 1 moolin kanssa dimetoksimetyylidietoksimetyylibentsoguanamiinia

Oligomeeristä dimetoksimetyylidietoksimetyylibentsoguanamiinia (150,0 g, 0,39 mol, American Cyanamid Co., CYMEL 1123), dietyleeniglykolibutyylieetterikarbamaattia (280,0 g, 1,37 mol), dietyleeniglykolimonobutyylieetteriä (120,0 g) ja metaanisulfonihappoa (1,5 g) sekoitetaan 100 °C:ssa kolvissa, joka on varustettu Dean-Stark-tislauskerääjällä ja typenpuhallussisääntulolla. Kerääjään kertyy 6 tunnin aikana 40 g metanolia, jolloin lisätään dimetyylietanoliamiinia (1,5 g) happokatalysaattorin neutraloimiseksi. Tulokseksi saadun keltaisen hartsin määritetään sisältävän yhteensä 65,9 % haihtumattomia aineksia Gardner-Holdt-viskositeetilla H. Likimääräinen kaava on:

$$C_3N_5(C_6H_5)(CH_2OCH_3)_{0-0,5}(CH_2OCH_2CH_3)_{0-0,5}$$
$$(CH_2NHCOOCH_2CH_2OCH_2CH_2OC_4H_9)_{3,5}$$

Vertailuesimerkki 1

Reaktiotuote 5 moolista metyylikarbamaattia 1 moolin kanssa heksametoksimetyylimelamiinia (katso US-patenttijulkaisua 4 710 542)

Oligomeeristä heksametoksimetyylimelamiinia (260,0 g, 0,66 mol), metyylikarbamaattia (250,0 g, 3,33 mol) ja metaanisulfonihappoa (1,0 g) sekoitetaan 100 °C:ssa kolvissa, joka on varustettu Dean-Stark-tislauskerääjällä ja typenpuhallussisääntulolla. Noin 20 min kuluttua sisältö muuttui äärimmäisen viskoosiksi ja vaikealiukoiseksi. Lisättiin metoksipropanolia (200 g), ja poistettiin metanolia (100 g, 95 % teoreettisesta). Lisättiin dimetyylietanoliamiinia (1,0 g) happokatalysaattorin neutraloimiseksi, ja poistettiin riittävästi metoksipropanolia alennetussa paineessa Gardner-Holdt-viskositeetin Z saavuttamiseksi. Tulokseksi saadun valkoisen, läpikuultamattoman hartsin määritetään sisältävän yhteensä 82,3 % haihtumattomia aineksia, ja se on erilaisten orgaanisten liuottimien ja veden kanssa yhteensopimatonta. Kaasukromatografia-analyysi osoittaa < 2 % jäännöskarbamaattia.

Vertailuesimerkki 2

Reaktiotuote 5 moolista hydroksipropyylikarbamaattia 1 moolin kanssa heksametoksimetyylimelamiinia

Johtuen siitä seikasta, että kun tämä reaktio ajetaan paljaaltaan tai ei-reaktiivisen liuottimen (ts. tolueenin) läsnä ollessa, kuten yleisesti kuvataan US-patenttijulkaisussa 4 708 984, tapahtuu 2 tunnin sisällä 85 °C:ssa hyytymistä, menettelytapaa on muutettu. Oligomeeristä heksametoksimetyylimelamiinia (200,0 g, 0,51 mol), 5-hydroksietyylikarbamaattia (305,0 g, 2,56 mol), metanolia (100 g), ja p-tolueenisulfonihappoa (1,5 g) kuumennetaan refluksoitumaan (72 °C) kolvissa, joka on varustettu tyhjötislauspäällä. Hydroksipropyylikarbamaatin häviämistä tarkkaillaan kaasukromatografialla. Kun on refluksoitu 10 tunnin ajan, paine alennetaan vaiheittain 13,3 kPa:han (100 mmHg) metanolin poistamiseksi.

Lisätään dimetyylietanoliamiinia (1,5 g) happokatalysaattorin neutraloimiseksi, ja lisätään riittävästi metoksipropanolia (150 g) Gardner-Holdt-viskositeetin Z2 saavuttamiseksi. Tulokseksi saadun kirkkaan, vaaleankeltaisen hartsin määritetään sisältävän yhteensä 77,3 % haihtumattomia aineksia (110 °C, 60 min). Likimääräinen kaava on:

$$C_3N_6(CH_2OCH_3)(CH_2NHCOOCH_2CH(CH_3)OH)_5$$

Geelipermeaatiokromatografia osoittaa oligomeerisen materiaalin melko tasaisen jakauman (noin 70 %, Mw 2523) ja yhden ainoan huipun, joka vastaa monomeeristä materiaalia.

Vertailuesimerkki 3

Reaktiotuote 6 moolista 2-metoksietyylikarbamaattia 1 moolin kanssa heksametoksimetyylimelamiinia (katso julkaisua Organic Coatings Science and Technology, XV, 379 (1989)

Oligomeeristä heksametoksimetyylimelamiiniä (132,3 g, 0,34 mol), 2-metoksietyylikarbamaattia (200,0 g, 1,68) ja metaanisulfonihappoa (0,63 g) sekoitetaan 100 °C:ssa kolvissa, joka on varustettu Dean-Stark-tislauskerääjällä ja typenpuhallussisääntulolla. 30 min kuluttua sisältö muuttui hyvin viskoosiksi ja alkoi vaahdota, joten lisättiin PM Acetatea (50 g). Kerääjään kertyy 3 tunnin aikana 68 g metanolia (80 % teoreettisesta), jolloin lisätään dimetyylietanoliamiinia (0,63 g) happokatalysaattorin neutraloimiseksi. Lisätään riittävästi PM Acetatea (25 g) Gardner-Holdt-viskositeetin Z saavuttamiseksi. Tulokseksi saadun kirkkaan, keltaisen hartsin määritetään sisältävän yhteensä 66,6 % haihtumattomia aineksia (110 °C, 60 min). Likimääräinen kaava on:

$$C_3N_6(CH_2OCH_3)(CH_2NHCOOCH_2CH_2OCH_3)_5$$

Vertailuesimerkki 4

Reaktiotuote 5 moolista oktyylikarbamaattia 1 moolin kanssa heksametoksimetyylimelamiinia (katso US-patenttijulkaisua 4 710 542)

Oligomeeristä heksametoksimetyylimelamiinia (113,0 g, 0,29 mol), n-oktyylikarbamaattia (250,0 g, 1,49 mol) ja metaanisulfonihappoa (1,0 g) sekoitetaan 100 °C:ssa kolvissa, joka on varustettu Dean-Stark-tislauskerääjällä ja typenpuhallussisääntulolla. Kerääjään kertyy 6 tunnin aikana 30 g metanolia (65 % teoreettisesta), jolloin lisätään dimetyylietanoliamiinia (1,0 g) happokatalysaattorin neutraloimiseksi. Tulokseksi saadun valkoisen, läpikuultamattoman hartsin määritetään sisältävän yhteensä 78,1 % haihtumattomia aineksia (110 °C, 60 min) Gardner-Holdt-viskositeetilla X. Hartsi muuttui ajan myötä äärimmäisen viskoosiksi.

Seuraavissa esimerkeissä keksinnön mukaisia alkoksialkyylikarbamyylimetyloituja triatsiineja formuloidaan kovetettaviksi koostumuksiksi ja arvioidaan päällysteinä.

Esimerkki 21

Formuloitiin mustaa maalia metoksipropyylikarbamaattifunktionaalisesta melamiiniverkkoutusaineesta, jollainen kuvataan esimerkissä 1 (152 g), sykloheksyylimetakrylaattifunktionaalisesta akryylipolyolista kuten ACRYSET^{R} UW-2818HS1 (235 g, Nippon Shokubai, hydroksyyliluku = 70), dibutyylitinadilauraatista (3,0 g), esteri/alkoholiliuotinseoksesta (119 g, PM Acetate, isopropanoli), ja hiilimustamyllyperusainetta P/B-suhteella 0,05. Tulokseksi saadulla maalilla oli "applied" viskositeetti 30 s [#2 Zahn-kuppi, 25 °C (77 °F)], tiheys 1,03 kg/l (8,6 lb/gal), ja yhteensä 54,4 % teoreettisesta haihtumattomia aineita. Se levitettiin tavanomaisella ilmasuihkeella teräspaneeleille, joilla oli kovetettua elastomeeripohjustetta, ja paistettiin 199 - 204 °C:ssa (390 - 400 °F) 10 min ajan. Kovetetun päällysteen ominaisuudet esitetään taulukossa 1 alla.

Esimerkki 22

Formuloitiin intianpunaista maalia dietyleeniglykolibutyylieetterikarbamaattifunktionaalisesta melamiiniverkkoutusaineesta, jollainen kuvataan esimerkissä 10 (140 g), hydroksyylifunktionaalisesta akryylistä, kuten ACRYSET^{R} UW-2818HS1 (173 g), dibutyylitinadilauraatista (2,4 g), esteri/alkoholiliuotinseoksesta, kuten esimerkissä 21 (101 g), ja rautaoksidimyllyperusaineesta P/B-suhteella 0,40. Tulokseksi saadun maalin "applied" viskositeetti oli 30 s [#2 Zahn-kuppi, 25 °C (77 °F)], tiheys 1,03 kg/l (8,6 lb/gal), ja yhteensä 61,4 % teoreettisesta haihtumattomia aineita. Se levitettiin tavanomaisella ilmasuihkeella teräspaneeleille, joilla oli kovetettua elastomeeripohjustetta, ja paistettiin 199 - 204 °C:ssa (390 - 400 °F) 10 min ajan. Kovetetun päällysteen ominaisuudet esitetään taulukossa 1 alla.

Esimerkki 23 (vertailu)

Vertailuesimerkkinä formuloitiin kirkasta päällystyskoostumusta metyylikarbamaattifunktionaalisesta melamiiniverkkoutusaineesta, jollainen kuvataan vertailuesimerkissä 1 (105 g), hydroksyylifunktionaalisesta akryylistä kuten ACRYSET^{R} UW2818HS1 (175 g), dibutyylitinadilauraatista (2,0 g), ja esteri/alkoholiseoksesta (100 g). Tulokseksi saatu formulaatio oli himmeää, ja sillä ilmeni yhteensopivuusongelmia. Sillä oli mitattu viskositeetti 30 s [#2 Zahn-kuppi, 25 °C (77 °F)] ja yhteensä 58 % teoreettisestä haihtumattomia aineita. Sitä levitettiin pohjustetuille teräspaneeleille, ja paistettiin 204 °C:ssa (400 °F) 10 - 20 min ajan. Kirkas päällyste ei antanut hyvin kovettunutta kalvoa, joten monia kovetetun päällysteen fysikaalisista ominaisuuksista ei voitu mitata. Ominaisuudet, jotka voitiin mitata, esitetään taulukossa 1 alla.

Taulukko I

Ominaisuudet	21	22	23
DFT (kuivan kalvon paksuus, µm)	30,5	30,5	30,5
(mils)	(1,2)	(1,2)	(1,2)
60° Kiilto[1]	90	64	-
Kynäkovuus[2]	H	H	< 6B
MEK-kaksoishankaukset[3]	100+	100+	10
Isku: suora[4]	60+	60+	-
Isku: palautuva[4] (RI)	60+	60+	-
Tarttuminen[5]: 30 min kiehuva vesi (BWT)	5	5	-
Tarttuminen: 30 min BWT+30in/lb RI	4+	4+	-
Tarttuminen: 24 tuntia H_2O-liotus	5	5	-
Detergentinkesto[6]	erin-omainen	erin-omainen	-
10-%:isen suolahapon kesto[7]	erin-omainen	erin-omainen	-
5-% suolasuihke: 3000 tuntia[8]	erin-omainen	erin-omainen	-
QUV: 3000 tuntia (prosenttiinen kiillon pysyminen)[9]	>90 %	>90 %	-

[1]Peilikiilto mitattuna ASTM-menetelmän D523-89 mukaan.

[2]Kynäkovuus määritettiin ottamalla kasvavan kovuisia (6B - SH) terotettuja kyniä ja yrittämällä etsata päällysteeseen viirumerkin. Seuraava pehmein kynä, joka etsaa päällysteen, ilmoitetaan kynäkovuutena (ASTM D-3363).

[3]Edestakaisten hankausten (1 kaksoishankaus) lukumäärä metyylietyyliketonilla kyllästetyllä kankaalla käyttäen normaalia kädenpainoa, joka vaaditaan päällysteen poistamiseen alustalta. Testin raja on 100 kaksoishankausta.

[4]Iskunkestävyys mitattiin Gardner-iskunkestävyystestilaitteella [1,81 kg (4 lb), 1,59-cm (5/8") pallo). Tu-

lokset esitetään yksikössä tuuma-naulaa, 0,10 tuuman muodonmuutos, ei "tape-off".

[5]Tarttuminen: Paneeli varjostettiin ristiviivoin, jotka olivat 1,6 mm (1/16") etäisyydellä toisistaan, ja arvioitiin Scotch 610-nauhalla. Esitetään asteikolla 0 - 5 (paras).

[6]Detergentinkesto: 72 tunnin upotus detergentin 3-%:iseen liuokseen tislatussa vedessä 38 °C:ssa (100 °F).

[7]10-%:isen suolahapon kesto: 15 minuutin päällystetyn täplän testi.

[8]Suolasuihku: 3 000 tuntia (viirutettu) 35 °C:ssa (95 °F) ja 5-%:isella suolaliuoksella (ASTM D-117).

[9]QUV-altistus määritetään altistamalla päällystetyt paneelit vuorotteleville UV-valon ja kondensoituvan kosteuden sykleille Q-U-V nopeutetun rapautumisen testilaitteessa, jota valmistaa yhtiö the Q-Panel Co. UV-valo luodaan UVB313-lampulla (320 - 280 nm). Valosyklin lämpötila on 70 °C. Kondensoituvan kosteuden lämpötila on 50 °C.

Esimerkki 24

Valmistettiin musketinruskeaa vesipohjaista dispersiota käyttämällä verkkoutusainetta, joka valmistettiin 5 moolista butoksipropyylikarbamaattia ja 1 moolista heksametoksimetyylimelamiinia kuten esimerkissä 4. Valmistettiin pigmenttijauhetta liuotinpohjaisesta akryylijauhovehikkelistä, joka sisälsi styreeniä, butyyliakrylaattia, metyylimetakrylaattia ja akryylihappoa (7,9 g, kiintoainepitoisuus 40 %, happoluku = 30), butyyli-CARBITOLIA^{R} (1,5 g), etyleeniglykolia (5,3 g), trietyyliamiinia (0,5 g) ja 16,6 g pigmenttiseosta, jossa oli hiilimustaa, rautaoksidia, vaaleaa siennaa, ja titaanidioksidia (painosuhde 1:1,6:2,5:2,3). Tähän lisättiin suurella leikkauksella karbamaatti/melamiiniverkkoutusaine (15,9 g) jauhetun tahnan valmistamiseksi. Tahna lisättiin sekoittaen akryyliemulsioon, joka sisälsi metyylimetakrylaattia, butyyliakrylaattia, akryylihappoa ja hydroksietyyliakrylaattia (170,0 g, kiintoainepitoisuus 50 %, hydroksyyliluku = 10)

ja sopivia surfaktantteja. Tulokseksi saadun maalin P/B-suhde oli 0,17 haihtumattomien aineiden kokonaismäärällä 48,0 %. Sitä lisättiin elastomeerisesti pohjustetuille alumiinipaneeleille, ja paistettiin 35 s ajan 271 °C:ssa (520 °F) [metallin huippulämpötilaan 215,5 °C (420 °F)]. Kovetetun päällysteen ominaisuudet esitetään taulukossa 2 alla.

Esimerkki 25

Valmistettiin musketinruskeaa vesipohjaista dispersiota käyttämällä verkkoputusainetta, joka valmistettiin 6 moolista dietyleeniglykolibutyylieetterikarbamaattia ja 1 moolista heksametoksimetyylimelamiinia kuten esimerkissä 10. Karbamaatti/melamiiniverkkoutusainetta (12,8 g) käytettiin pigmenttijauheen valmistamiseen samalla lailla kuin esimerkissä 24. Tulokseksi saatu tahna lisättiin sekoittaen 170,0 g:aan esimerkissä 24 kuvattua akryyliemulsiota. Tulokseksi saadun maalin P/B-suhde oli 0,17 tasolla yhteensä 47,5 % haihtumattomia aineksia. Sitä lisättiin elastomeerisesti pohjustetuille alumiinipaneeleille, ja paistettiin 35 s ajan 271 °C:ssa (520 °F) [metallin huippulämpötilaan 215,5 °C (420 °F)]. Kovetetun päällysteen ominaisuudet esitetään taulukossa 2 alla.

Taulukko 2

Ominaisuudet	**24**	**25**
Kynäkovuus	HB	HB
MEK-kaksoishankaukset 100	100	
T-taivutustarttuminen[1]		
Ei irtoamista	2T	2T
Ei murtumista	3T	2T

[1]Kalvo arvosteltiin murtumisen ja tarttumisen menetyksen suhteen sen jälkeen kun päällystetty paneeli oli taivutettu vaihtelevan asteisesti kaksinkerroin. Kalvoa tarkkaillaan reunoilta kalvon murtumisen ja irtoamisen suhteen kun tarranauhan pala painetaan reunalle ja repäis-

tään sitten nopeasti kalvosta. Arvo milmoitetaan alhaisimmassa pisteessä, jossa ei havaita murtumista tai tarttumisen menetystä. 3T-arvostelu tarkoittaa, että taivutuksen halkaisija on kolminkertainen paneelin paksuuteen verrattuna. 2T-taivutus tarkoittaa, että taivutuksen halkaisija on kaksinkertainen paksuuteen verrattuna ja niin edelleen. 0T-taivutus tarkoittaa, että paneeli taivutetaan kaksinkerroin ja puristetaan litteäksi.

Esimerkki 26

Formuloitiin suuren kiintoainepitoisuuden omaava päällystyskoostumus verkkoutusaineesta, joka valmistettiin 3 moolista metoksipropyylikarbamaattia, 3 moolista butyylikarbamaattia ja 1 moolista heksametoksimetyylimelamiinia esimerkissä 15 kuvatulla tavalla (46,0 g), alhaisen moolimassan omaavasta polyesteristä, joka valmistettiin sebasiinihaposta ja propyleenioksidista (23,2 g, hydroksyyliluku = 228, kiintoainepitoisuus 99,8 %), dibutyylitinadilauraatista (0,9 g), ja PM Acetatesta (5,0 g). Tulokseksi saadun kirkkaan "applied" viskositeetti oli 20 s (#4 Zahn-kuppi), ja sitä levitettiin pohjustamattomille teräspaneeleille. Kalvoja paistettiin 20 min ajan 177 °C:ssa (350 °F). Kovevetun päällysteen ominaisuudet esitetään taulukossa 3 alla.

Esimerkki 27

Formuloitiin suuren kiintoainepitoisuuden omaavaa kirkasta päällystyskoostumusta verkkoutusaineesta, joka valmistettiin 3 moolista butoksietyylikarbamaattia ja 1 moolista heksametoksimetyylimelamiinia esimerkissä 7 kuvatulla tavalla (38,2 g), esimerkissä 26 käytetystä polyesteristä (23,2 g), dibutyylitinadilauraatista (0,92 g), ja PM Acetatesta (7,6 g). Tulokseksi saadun kirkkaan "applied" viskositeetti oli 20 s (#4 Zahn-kuppi), ja sitä levitettiin pohjustamattomille teräspaneeleille. Kalvoja paistettiin 20 min ajan 177 °C:ssa (350 °F). Kovetetun päällysteen ominaisuudet esitetään taulukossa 3 alla.

Esimerkki 28

Formuloitiin suuren kiintoainepitoisuuden omaavaa kirkasta päällystyskoostumusta verkkoutusaineesta, joka valmistettiin 3,5 moolista metoksipropyylikarbamaattia ja 1 moolista dimetoksimetyylidietoksimetyylibentsoguanamiinia esimerkissä 13 kuvatulla tavalla (39,0 g), esimerkissä 26 käytetystä polyesteristä (23,2 g), dibutyylitinadilauraatista (0,90 g) ja PM Acetatesta (5,2 g). Tulokseksi saadun kirkkaan "applied" viskositeetti oli 20 s (#4 Zahn-kuppi), ja sitä levitettiin pohjustamattomille teräspaneeleille. Kalvoja paistettiin 20 min ajan 177 °C:ssa (350 °F). Kovetetun päällysteen ominaisuudet esitetään taulukossa 3 alla.

Esimerkki 29 (vertaileva)

Vertailuesimerkkinä formuloitiin kirkasta päällystyskoostumus vertailuesimerkissä 3 kuvatusta metoksietyylikarbamaattifunktionaalisesta verkkoutusaineesta (49,5 g), esimerkissä 26 käytetystä polyesteristä (23,2 g), dibutyylitinadilauraatista (0,95 g), ja PM Acetatesta. Tulokseksi saadun kirkkaan "applied" viskositeetti oli 20 s (#4 Zahn-kuppi), ja sitä levitettiin pohjustamattomille teräspaneeleille. Kalvoja paistettiin 20 min ajan 177 °C:ssa (350 °F). Kovetetun päällysteen ominaisuudet esitetään taulukossa 3 alla.

Taulukko 3

Ominaisuudet	**26**	**27**	**28**	**29**
Kiintoainepitoisuus	80,9	78,6	76,3	71,0
DFT (µm)	33,0	30,5	30,5	29,2
[mils]	[1,3]	[1,2]	[1,2]	[1,15]
Kyväkovuus	H	F-H	2B	F
MEK-kaksoishankaukset	100	100	100	100
Isku: suora	>160	100	100	160
Isku: palautuva	>160	90	90	140

Esimerkki 30

Valmistettiin kationisen hartsin ja esimerkin 8 verkkoutusaineen vesipohjaista dispersiota seuraavista valmistusaineista:

Valmistusaineet	**Paino-osaa**
EPON 828	3850,2
Bisfenoli A/etyleenioksidi-additiotuote (moolisuhde 1/6)	1370,7
Bisfenoli A	1116,2
Metyyli-isobutyyliketoni	333,5
Bentsyylidimetyyliamiini	5,6
Bentsyylidimetyyliamiini	15,2
Diketamiini[1]	399,0
N-Metyylietanoliamiini	345,3
Metyyli-isobutyyliketoni	564,3

[1]Diketamiini, joka oli saatu dietyleenitriamiinista ja metyyli-isobutyyliketonista (kiintoainepitoisuus 73 % metyyli-isobutyyliketonissa).

EPON 828:aa (bisfenoli A:n diglysidyylieetteri, joka on saatavissa yhtiöstä Shell Chemical Co.), bisfenoli A/etyleenioksidiadditiotuotetta, bisfenoli A:ta ja metyyli-isobutyyliketonia (ensimmäinen osa) lisättiin reaktioastiaan, ja kuumennettiin typpi-ilmakehässä 140 °C:seen. Lisättiin bentsyylidimetyyliamiinin ensimmäinen osa, ja reaktioseoksen annettiin reagoida eksotermisesti samalla kun kaikki läsnä oleva vesim poistettiin atseotrooppisesti.

Reaktioseos jäähdytettiin 160 °C:seen, pidettiin 1/2 tunnin ajan, jäähdytettiin 145 °C:seen, ja lisättiin bentsyylidimetyyliamiinin toinen osa. Reaktiota pidettiin, kunnes saavutettiin alentunut Gardner-Holdt-viskositeetti (hartsin kiintoainepitoisuus 50 % 2-metoksipropanolissa) R - S. Tässä pisteessä lisättiin peräkkäin diketamiini ja N-metyylietanoliamiini. Seoksen annettiin reagoida ekso-

termisesti, ja sitten lämpötila vakioitiin 125 °C:seen. Yhden tunnin kuluttua 125 °C:ssa reaktioseokseen lisättiin toinen erä metyyli-isobutyyliketonia.

685,5 g:aan edellä kuvattua hartsia lisättiin 400 g esimerkin 8 verkkoutusainetta. Tätä seosta pidettiin 110 °C:ssa 15 min ajan, minkä jälkeen lisättiin sulfamiinihappoa (29,3 g) ja deionisoitua vettä (29,3 g). Lämpötila pidettiin 60 - 65 °C:ssa, ja seos laimennettiin vaiheittain deionisoidulla vedellä 33,0-%:iseksi. Hartsilla mitattiin seuraavat ominaisuudet: MEq happoa = 0,109, MEq emästä = 0,215, partikkelikoko = 177 nm (1 770 Å), Mw = 21 936.

Formuloitiin kationinen sähkökerrostushaude edellä valmistetulla vesipohjaisella dispersiolla ja muilla valmistusaineilla seuraavalla tavalla:

Valmistusaine	**Paino-osaa**
Vesipohjainen dispersio	1 851,2
Flow-kontrollointiaine[1]	119,1
Pehmitin[2]	41,7
Pigmenttitahna[3]	221,5
Deionisoitu vesi	1 566,5

[1]Flow-kontrollointiaine on polyepoksidi-polyalkyleenidiamiini-additiotuotetta, joka on valmistettu yleisesti US-patenttijulkaisun 4 933 056 esimerkissä A kuvatulla tavalla.

[2]Pehmitintä, jota on saatavissa yhtiöstä Rohm and Haas Company nimellä PARAPLEX WP-1.

[3]Pigmenttitahnaa, joka on saatavissa yhtiöstä PPG Industries, Inc. nimellä E-6064, ja joka sisältää 27,2 % titaanidioksidia, 1,4 % hiilimustaa, 15,9 % alumiinisilikaattia, 5,7 % emäksistä lyijysilikaattia ja 3,8 % dibutyylitinaoksidia.

Vesipohjaista dispersiota, flow-kontrollointiainetta ja pehmitintä sekoitettiin yhteen 30 min ajan. Sitten

pigmenttitahna lisättiin sekoittaen, sen jälkeen deionisoitu vesi. Sähkökerrostushauteen kiintoainepitoisuus oli 22 % ja pH-arvo 6,97.

Fosfatoituja teräspaneeleja sähkökerrostettiin hauteessa jännitteellä 200 V paksuuteen 30,5 µm (1,2 mils). Päällysteitä kovetettiin 30 min ajan 182 °C:ssa, ja ne kestivät 100 asetonikaksoishankausta. Kovetetuilla kalvoilla oli hyvä kosteuden- ja lastuamisenkesto.

Patenttivaatimukset

1. Triatsiini, t u n n e t t u siitä, että se on:

(a) triaminotriatsiiniyhdistettä, jolla on kaava

$$C_3N_6(CH_2OR)_{6-x}(CH_2NHCOOR')_x$$

(b) bentsoguanamiiniyhdistettä, jolla on kaava

$$C_3N_5(C_6H_5)(CH_2\text{-}OR)_{4-y}(CH_2NHCOOR')_y;$$

(c) (a):n tai (b):n, mukaan lukien näiden seosten oligomeeriä, jolloin R ja R' ovat toisistaan riippumatta radikaaleja, jotka on saatu ainakin 4 hiiliatomia sisältävien alkyleeniglykolien monoalkyylieettereistä ja ainakin 8 hiiliatomia sisältävien alkyleeniglykolien monoaryylieettereistä; yksinään tai yhdistettyinä vety- tai 1 - 20 hiiliatomia sisältävien alkyyliryhmien kanssa; x on alueella noin 2 - 6 ja y on alueella noin 2 - 4.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen triatsiiniyhdiste, t u n n e t t u siitä, että R ja R' on saatu 4 - 12 hiiliatomia sisältävien alkyleeniglykolien monoalkyylieettereistä yksinään tai yhdistettynä alkyyliryhmien kanssa, joissa on 1 - 4 hiiliatomia.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen triatsiiniyhdiste, t u n n e t t u siitä, että R ja R' on saatu propyleeniglykolin, dietyleeniglykolin ja dipropyleeniglykolin monoalkyylieettereistä.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen triatsiiniyhdiste, t u n n e t t u siitä, että x on alueella noin 3 - 6 ja y on alueella noin 3 - 4.

5. Kovetettavissa oleva koostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää:

(a) patenttivaatimuksen 1 mukaista triatsiiniyhdistettä;

(b) aktiivista vetyä sisältävää materiaalia.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen kovetettavissa oleva koostumus, t u n n e t t u siitä, että aktiivista vetyä sisältävä materiaali on polymeerimateriaalia, jossa aktiiviset vedyt ovat karboksyylihappo-, hydroksi-, amino-, amido- ja/tai tioliryhmiä.

7. Patenttivaatimuksen 5 mukainen kovetettavissa oleva koostumus, t u n n e t t u siitä, että aktiivista vetyä sisältävä polymeerimateriaali on hydroksifunktionaalisia akryylipolymeerejä, hydroksifunktionaalisia polyestereitä, hydroksifunktionaalisia polyuretaaneja, hydroksifunktionaalisia epoksipolymeerejä ja/tai hydroksifunktionaalisia epoksi-amiini-reaktiotuotepolymeerejä.

8. Patenttivaatimuksen 5 mukainen kovetettavissa oleva koostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää kovetuskatalysaattoria.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen kovetettavissa oleva koostumus, t u n n e t t u siitä, että kovetuskatalysaattori on tinakatalysaattoria yksinään tai yhdistelmänä happokatalysaattorin kanssa.

10. Patenttivaatimuksen 5 mukainen kovetettavissa oleva koostumus, t u n n e t t u siitä, että komponentit (a) ja (b) on dispergoitu tai liuotettu veteen tai veden ja orgaanisen liuottimen seoksiin.

11. Patenttivaatimuksen 5 mukainen kovetettavissa oleva koostumus, t u n n e t t u siitä, että (a):ta ja (b):tä on läsnä määrät ainakin 5 paino-% koostumuksen kokonaispainon pohjalta.

12. Patenttivaatimuksen 5 mukainen kovetettavissa oleva koostumus, t u n n e t t u siitä, että (a):n ja (b):n välinen painosuhde on 5:40 - 95:60.