



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(11) 321886

(13) B1

(51) Int Cl.

C07D 215/38 (2006.01)

C23C 22/00 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20020436	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2000.07.27 PCT/DE00/02481
(22)	Inng.dag	2002.01.28	(85)	Videreføringsdag	2002.01.28
(24)	Løpedag	2000.07.27	(30)	Prioritet	1999.08.03, DE, 19936472
(41)	Alm.tilgj	2002.01.28			
(45)	Meddelt	2006.07.17			
(73)	Innehaver	Atlas Elektronik GmbH , Sebaldsbrücker Heerstrasse 235, 28305 BREMEN, DE			
(72)	Oppfinner	Marlies Hülsebusch, Bielefeld, DE Jürgen Lindner, Ganderkesee, DE			
(74)	Fullmektig	Zacco Norway AS , Postboks 2003 Vika, 0125 OSLO, NO			
(54)	Benevnelse	Anvendelse av 8-hydroksykinolinderivater som et bindemiddel.			
(56)	Anførte publikasjoner	Ingen			
(57)	Sammendrag				

Foreliggende oppfinnelse angår 8-hydroksy-quinolinderivater, fremgangsmåter for fremstilling av 8-hydroksy-quinolinderivater, og deres anvendelse som addisjonspromotorer mellom metalloverflater og organiske polymersjikt. 8-hydroksyquinolinderivatene ifølge oppfinnelsen er i stand til å binde organiske polymersjikt til metalloverflater.

Foreliggende oppfinnelse angår anvendelse av 8-hydroksy-quinolinderivater som bindemiddel mellom metalloverflater og organiske polymersjikt. Mulige metalloverflater i særlig jernlegeringer og keramiske overflater belagt med sølv eller gull, for eksempel piezokeramiske materialer. Mulige organiske polymersjikt er spesielt polyuretaner, for eksempel lim og lakk. Når adhesjonspromotoren ifølge oppfinnelsen anvendes, kan den organiske polymeren anvendes fra en organisk løsning eller en vandig dispersjon av lakken eller adhesjonskomponentene som kun gjør ferdig deres polymerisasjon på adhesjonspromotorsjiktet.

Adhesjonspromotorer anvendt til nå, også kjent som primere, slike som sinkkromatprimere, er for eksempel toksiske på grunn av deres innhold av tungmetaller og er derfor skadelige for miljøet. Problemet i det foreliggende tilfellet består således i å tilveiebringe en toksikologisk akseptabel og miljømessig kompatibel adhesjonspromotor som kan binde organiske polymersjikt, slik som lakk og limlag, solid til metalloverflater. I det foreliggende tilfellet er det et ytterligere problem med å finne en fremgangsmåte for fremstilling av egnede adhesjonspromotorer som er i stand til å tilveiebringe et tilstrekkelig høyt reaksjonsutbytte med et lite antall reaksjonstrinn, slik at det ikke er behov for omfattende rensings- eller isoleringstrinn for å utvinne adhesjonspromotoren fra reaksjonsblandingen.

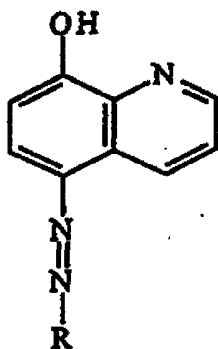
Løsningen ifølge oppfinnelsen blir tilveiebrakt ved å modifisere 8-hydroksy-quinolin med organiske diazoniumforbindelser. Det har blitt funnet at 8-hydroksy-quinolinderivater er særlig egnede som adhesjonspromotorer når de bærer en substituent som er bundet via en azokobling og som bærer en gruppe i stand til å reagere med komponenter i det organiske polymerlaget som anvendes.

Som et organisk produkt er en adhesjonspromotor på basis av 8-hydroksy-quinolinderivater i prinsippet i stand til å bli nedbrutt kjemisk eller biologisk til ufarlige produkter.

8-hydroksy-quinolin, også kjent som 8-quinolinon eller oksin, er kjent i medisinen som et fungicid og antiseptisk middel, og i analytisk kjemi som et organisk komplekseringsmiddel for mer enn 40 forskjellige metaller. Det har imidlertid ikke tidligere blitt foreslått å tilveiebringe adhesjonspromotorer på basis av 8-hydroksy-quinolin for sjikt av lim eller lakk som skal anbringes på en metalloverflate. Videre har det ikke blitt tilveiebrakt fremgangsmåte for fremstilling av 8-hydroksy-quinolinderivater som gir et høyt reaksjonsutbytte med et lite antall reaksjonstrinn.

Sammen med polymerkombinasjonen fremviser adhesjonspromotorene som er beskrevet svært høy fuktighetsresistens og gode korrosjonsbeskyttende egenskaper. Videre fremviser disse adhesjonspromotorene kun svak toksisitet. For å anbringe
5 adhesjonspromotorene til overflatene som skal belegges, blir det i liten grad anvendt noen temperaturpåvirkning av substratet og videre blir det oppnådd høy grad av konsistens og reproduserbar når det gjelder anbringelsen av adhesjonspromotorene.

Oppfinnelsen angår således anvendelse av et 8-hydrokxyquinolin-derivat som et
10 bindemiddel mellom en metalloverflate og et organisk polymersjikt som bærer minst en gruppe i stand til polymerisasjon, hvori 8-hydrokxy-quinolin-derivatet oppnås ved azo-kobling av 8-hydrokxy-quinolinet med organiske diazoniumforbindelser og har den generelle formel:



15 hvori R bærer den i det minste ene gruppen i stand til polymerisasjon med organiske polymerkomponenter.

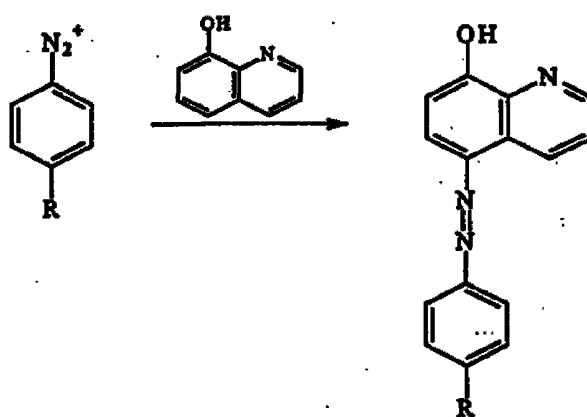
20

Oppfinnelsen angår også en metalloverflate belagt med et bindemiddel, kjennetegnet ved at bindemidlet er polymerisert med organiske polymerkomponenter.

25 Azokoblingen av en organisk substituent som bærer en polymerspesifikk gruppe til 8-hydrokxy-quinolinet kan oppnås ved hjelp av den korresponderende diazoniumforbindelsen til substituenten. Diazoniumforbindelsen til den organiske substituenten, som bærer en ytterligere reaktiv polymerspesifikk gruppe, kan oppnås ved å reagere den korresponderende aminforbindelsen med nitritt, for eksempel natriumnitritt.

Det generelle reaksjonsskjemaet for azokoblingen mellom substituenten som bærer en reaktiv polymerspesifikk gruppe og 8-hydroksy-quinolinet finner sted ifølge det generelle reaksjonsskjemaet:

5



R = reaktiv gruppe, særlig amino, karboksy, epoksy eller vinylgruppe.

10

I stedet for benzenringen i substituenten, kan organiske radikaler som opptrer som et mellomleddsmolekyl også anvendes. I det generelle reaksjonsskjemaet som er vist her tjener benzenringen samtidig som et mellomromsmolekyl. Det er også mulig å anvende alkenylradikaler med 2 til 6 karbonatomer som mellomromsmolekyler, slike som etenyl, propenyl, butenyl, pentenyl og heksenyl.

15

Substituenten kan også være bundet til 8-hydroksy-quinolinet via en azokobling hvis de har mer enn bare en reaktiv gruppe.

20

Azokoblingen til diazoniumsubstituenten finner nesten utelukkende sted i 5-posisjonen til 8-hydroksy-quinolinet.

Foreliggende oppfinnelse vil nå bli beskrevet mer i detalj med referanse til følgende eksempler, selv om disse ikke er å forstå som begrensende.

25

Fig. 1 viser FT IR driftspektrum av en adhesjonspromotor på basis av 8-hydroksy-quinolin.

Fig. 2 viser FT IR spektrum av adhesjonspromotoren når den anbringes på et sølvark.

Fig. 3 viser FT IR driftspektrum av en adhesjonspromotor på basis av 8-hydroksy-quinolin.

Fig. 4 viser FT IR spektrum av adhesjonspromotoren etter å ha blitt anbrakt på et forgylt rustfritt stålark.

Fig. 5 og 6 viser strukturen til et belegg på metalloverflater 1, 5, bestående av adhesjonspromotor 2, 4 og organisk polymer 3.

Fig. 7 viser strukturelle formler for adhesjonspromotorer ifølge oppfinnelsen.

15 EKSEMPEL 1

Syntese av 5-(p-aminobenzyl-azo)-8-hydroksy-quinolin

2,44 g (0,02 mol) av p-aminobenzylamin tilsettes til en blanding bestående av 9 ml (0,1 mol) 37% sterk saltsyre og 35 ml vann. Løsningen avkjøles til 0-5°C. Diazoteringen initieres ved tilsetning av en løsning av 1,38 g (0,02 mol) NaNO₂ i 10 ml vann. Blandingen blir deretter rørt ved romtemperatur i 30 minutter. Denne løsningen av diazotert p-aminobenzylamin dryppes forsiktig til en kald løsning (0-5°C) av 2,90 g 8-hydroksy-quinolin i en 80% eddiksyreløsning slik at temperaturen ikke heves over 5°C. Etter at alt er blitt tilsatt, fortsetter rørningen ved denne temperaturen i ytterligere 2 timer, og blandingen blir deretter varmet forsiktig til romtemperatur. I denne prosessen presipiteres noe av produktet allerede. Fullstendig presipitasjon oppnås ved forsiktig nøytralisering under avkjøling med en vandig ammoniakkløsning. Det presipiterte produktet filtreres fra med sug og renses med isvann.

Nedbrytningstemperaturen er 273°C. IR-spekteret fremviser følgende topper: 3005, 2865, 1630, 1605, 1550, 1505, 1400, 1375, 1350, 1300, 1235, 1080, 850 cm⁻¹. ¹H NMR spekter (250 MHz, DMSO feltskift sammenlignet med TMS): 9,33 ppm (1 H), 8,99 ppm (1 H), 8,03 ppm (1 H), 8,02 ppm (2 H), 7,77 ppm (1 H), 7,71 ppm (2 H), 7,25 ppm (1 H), 4,14 ppm (2 H).

EKSEMPEL 2**Syntese av 5-(p-hydroksybenzyl-azo)-8-hydroksy-quinolin**

- 5 2,46 g (0,02 mol) av 4-aminobenzylalkohol avkjøles til 0-5°C i en blanding av 5 ml konsentrert HCl og 100 ml og blir diazotert med 1,38 g (0,02 mol) NaNO₂ i 10 ml vann. 2,90 g (0,02 mol) 8-hydroksy-quinolin løses i 10 ml 1 M NaOH og avkjøles til 0-5°C. Denne løsningen tilsettes forsiktig til løsningen av diazotert 4-aminobenzylalkohol. Den røres ved denne temperaturen i ytterligere 16 timer. Dertter blir blandingen nøytralisert
10 med konsentrert eddiksyre og det resulterende produktet filtreres av med sug.

- Smeltepunktet er 22°C. IR-spekteret fremviser følgende topper: 3290, 3065, 2920, 2865, 1570, 1475, 1280, 1225, 1190, 1020, 845, 790, 710 cm⁻¹. ¹H NMR spekter (250 MHz, DMSO feltskift sammenlignet med TMS): 9,31 ppm (1 H), 9,00 ppm (1 H), 8,01
15 ppm (1 H), 7,97 ppm (2 H), 7,76 ppm (1 H), 7,56 ppm (2 H), 7,26 ppm (1 H).

- ¹³C NMR spekter (62,9 MHz, feltskift sammenlignet med TMS): 157,3 ppm, 151,5 ppm, 148,9 ppm, 145,5 ppm, 138,6 ppm, 137,9 ppm, 131,7 ppm, 127,4 ppm, 127,1 ppm, 123,0 ppm, 122,3 ppm, 114,6 ppm, 111,6 ppm, 62,5 ppm.

20

EKSEMPEL 3**Syntese av 5-(p-vinylbenzyl-azo)-8-hydroksy-quinolin**

- 2,98 g (0,025 mol) p-vinylanilin løses i 5 ml konsentrert HCL i 100 ml vann. Løsningen
25 avkjøles til 0-5°C og diazoteres med 1,73 g (0,025 mol) NaNO₂ i 12 ml vann. Denne diazoniumløsningen blir forsiktig tilsatt til en kald løsning av 3,7 g (0,025 mol) 8-hydroksy-quinolin i 50 ml 2-etoksyetanol og en løsning av 1 g NaOH og 5 g Na₂CO₃ i 50 ml vann. Løsninger blir deretter rørt i 24 timer ved 0-5°C. De presipiterte faste stoffene filtreres fra med sug og renses med isvann. De faste stoffene rekrystalliseres i
30 metanol.

- Smeltepunktet er >300°C. IR-spekter: 3350, 3190, 3030, 2920, 1740, 1690, 1600, 1580, 1410, 1340, 1270, 1165, 940, 790, 670 cm⁻¹. ¹H NMR spekter (250 MHz, DMSO feltskift sammenlignet med TMS): 9,33 ppm (1 H), 9,00 ppm (1 H), 8,02 ppm (2 H),
35 7,92 ppm (1 H), 7,75 ppm (1 H), 7,70 ppm (2 H), 7,23 ppm (1 H), 6,86 ppm (1 H), 6,00 ppm (1 H), 5,40 ppm (1 H).

Adhesjonspromotorene ifølge oppfinnelsen kan anbringes på en metalloverflate fra en etanolisk løsning. Komplekseringen av metalloverflaten ved adhesjonspromotorene ifølge oppfinnelsen, på basis av 8-hydroksy-quinolin, kommer klart frem i følgende eksempler.

5

EKSEMPEL 4

Belegging av en sølvoverflate med adhesjonspromotorer på basis av 8-hydroksy-quinolin

- 10 En sammenligning mellom IR-spekteret til en adhesjonspromotor på basis av 8-hydroksy-quinolin, som vist i fig. 1, og en adhesjonspromotor anbrakt på et sølvark, som vist i fig. 2, viser at OH-oscilleringen til adhesjonspromotoren ikke lenger finner sted når den anbringes på sølvoverflaten.

15 **EKSEMPEL 5**

Belegging av en gulloverflate med en adhesjonspromotor på basis av 8-hydroksy-quinolin

- 20 En sammenligning mellom IR-spekteret til en adhesjonspromotor ifølge foreliggende oppfinnelse, som vist i fig. 3, og adhesjonspromotoren anbrakt på et forgylt rustfritt stålark, som vist i fig. 4, viser at OH-oscilleringen til adhesjonspromotoren ikke lenger er tilstede etter anbringelse på gulloverflaten. Fravær av denne OH-oscilleringen er et tegn på dannelsen av et kompleks mellom adhesjonspromotoren ifølge oppfinnelsen og gulloverflaten.

25

EKSEMPEL 6

Strekkstyrketest på CrNi1810

- 30 For strekkstyrketesten ifølge DIN 53281 ble CrNi1810 belagt med 25 mg 5-p(aminobenzyl-azo)-8-hydroksy-quinolin, oppløst i 125 ml etanol, ved nedsenkning i 12 timer. Deretter ble epoksyylim, type 9323 ex 3M anbrakt, og strekkstyrken ble målt etter herding og kondisjonering av bindingen. Ved romtemperatur ble en figur på 19 N/mm² funnet, og etter lagring i vann i 16 timer ved mer enn 95°C ble en figur på 19 N/mm² funnet, igjen målt ved romtemperatur.

35

EKSEMPEL 7**Kombinert strekk- og skjærmotstandstest på forgylte messingark**

- 5 Forgylte messingark ble belagt med 25 mg 5-(p-vinyl-azo)- 8-hydroksy-quinolin, løst i 250 ml etanol, ved nedsenkning i et bad i løpet av 24 timer. Deretter ble sølvfylt epoksyrim påført og den kombinerte strekk- og skjærresistensen etter herding og kondisjonering av bindingen ved romtemperatur ble bestemt ifølge DIN EN1465, og funnet å være 9,9 N/mm².

10

EKSEMPEL 8**Kombinert strekk- og skjærresistenstest på forgylte messingark**

- 15 Forgylte messingark ble belagt med 5 mg 5-(p-aminobenzyl-azo)- 8-hydroksy-quinolin, løst i 200 ml etanol, ved nedsenkning i 24 timer. Deretter ble sølvfylt epoksyrim påført og strekkstyrken etter herding og kondisjonering av bindingen ble bestemt ifølge DIN EN1465 ved romtemperatur og funnet å være 9,9 N/mm².

EKSEMPEL 9

- 20 **Strekkstyrketest på AlMg₃**

- AlMg₃ ble belagt med 20 mg 5-(p-vinyl-azo)- 8-hydroksy-quinolin, løst i 250 ml etanol, ved nedsenkning i 23 timer. Deretter ble polyuretancastingharpiks, for eksempel Biresin 1305, påført, og strekkstyrken målt etter herding og kondisjonering av bindingen, ved
25 bestemmelse av strekkstyrken av to runde prøver på 20 mm i diameter bundet mot hverandre. Testen ved romtemperatur viste en strekkstyrke på 8 N/mm², etter lagring i vann i 16 timer ved en temperatur på mer enn 95°C, ble en figur på 4,3 N/mm² funnet, igjen målt ved romtemperatur.

- 30 **EKSEMPEL 10**

Strekkstyrketest på rustfritt stål materiale nr. 1.4571

- Rustfritt stål nr. 1.4571 ble belagt med 20 mg 5-(p-vinyl-azo)- 8-hydroksy-quinolin, løst i 250 ml etanol, ved nedsenkning i 23 timer. Deretter ble polyuretancastingharpiks, for
35 eksempel Biresin U1305, påført, og strekkstyrken ble målt som i eksempel 9 etter herding og kondisjonering av bindingen. Målingen ved romtemperatur viste en strekkstyrke på 5,1 N/mm², mens strekkstyrken etter lagring i vann i 16 timer ved en

temperatur på mer enn 95°C viste en strekkstyrke på 6,1 N/mm², igjen målt ved romtemperatur.

EKSEMPEL 12

5 Strekkstyrketest på sølvbelagt keramikk

Et 10 mm stykke av sølvbelagt keramikk ble belagt med 5-(p-aminobenzyl-azo)-8-hydrokxy-quinolin, som beskrevet i eksempel 10. Strekkstyrken til polyuretancastingharpiksen ble målt som i eksempel 9 etter herding og kondisjonering av bindingen. Strekkstyrketesten ved romtemperatur ga en figur på 5,2 N/mm², etter lagring i vann i 16 timer ved en temperatur på mer enn 95°C, ble en figur på 2,2 N/mm² funnet, igjen målt ved romtemperatur.

Adhesjonspromotorene ifølge oppfinnelsen kan påføres metalloverflaten i en svært liten sjikttykkelse, dvs. muligens i et monomolekylsjikt. Ved oppbygging av en elektronisk komponent, blir de etterfølgende sjiktene, nemlig adhesjonspromotoren ifølge oppfinnelsen lagt direkte på en metalloverflate, og et polymersjikt reagerer med den reaktive polymerspesifikke gruppen i adhesjonspromotoren som kan for deres del belegges med et sjikt av adhesjonspromotoren ifølge oppfinnelsen som blir lagt på en metalloverflate. Resultatet av dette er angitt i strukturen vist i fig. 5 og 6.

I fig. 5 er lag 1 en metalloverflate, lag 2 er en adhesjonspromotor, og lag 3 er en organisk polymer.

25

I fig. 6 er lag 1 et metallag, lag 2 er adhesjonspromotorlaget, lag 3 er en organisk polymer, lag 4 er et ytterligere adhesjonspromotorlag, og lag 5 er et ytterligere metallag.

30 Lag 1 i fig. 5 og 6 kan også være et tynt metallag anbrakt på et substrat, slik som et gull- eller sølvbelegg for eksempel på et stykke piezokeramikk.

Fig. 6 viser en struktur hvori to metalloverflater, som kan være like eller forskjellige, lag 1 og 5 respektivt, hvert er dekket med et lag av adhesjonspromotoren, hvor disse lagene er tilstøtende, på motsatte sider i forhold til et felles lag av en organisk polymer. Adhesjonspromotorlagene 2 og 4 kan bestå av samme 8-hydrokxy-quinolinderivat eller to forskjellige, forutsatt at de kun bærer reaktive grupper som kan reagere med

monomerer og oligomerer i det organiske polymerlaget 3. Det organiske polymerlaget 3 kan i dette tilfellet være en blanding av forskjellige monomerer, for eksempel monomerer som kan danne polyestere, polyuretaner, polykarbonater og/eller polyamider.

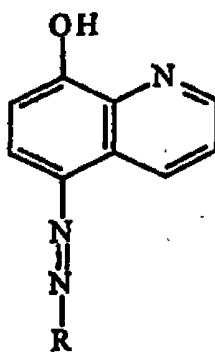
5

Trekkene ifølge oppfinnelsen beskrevet i beskrivelsen ovenfor, i tegningene og i kravene er essensielle for å utføre oppfinnelsen i sine forskjellige utførelsesformer både individuelt og i en hvilken som helst kombinasjon.

P a t e n t k r a v

1.

- Anvendelse av et 8-hydroksyquinolin-derivat som et bindemiddel mellom en
 5 metalloverflate og et organisk polymersjikt som bærer minst en gruppe i stand til
 polymerisasjon, hvori 8-hydroksy-quinolin-derivatet oppnås ved azo-kobling av 8-
 hydroksy-quinolinet med organiske diazoniumforbindelser og har den generelle formel:



10

hvori R bærer den i det minste ene gruppen i stand til polymerisasjon med organiske
 polymerkomponenter.

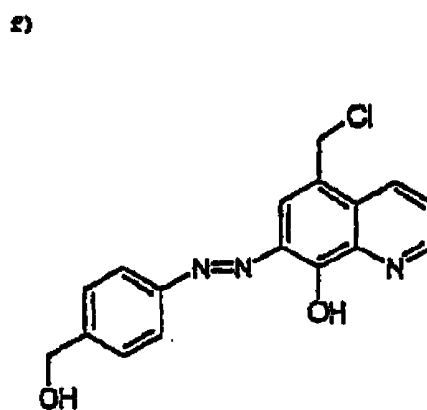
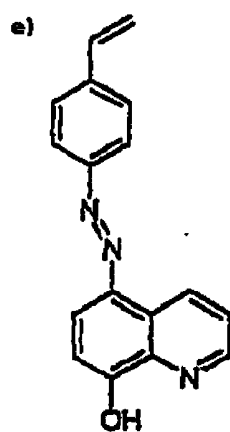
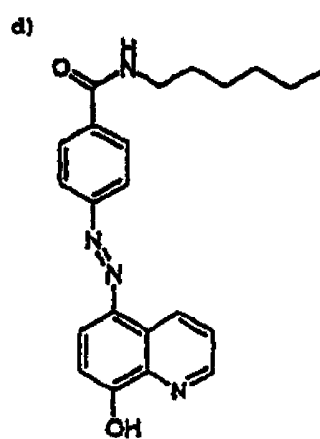
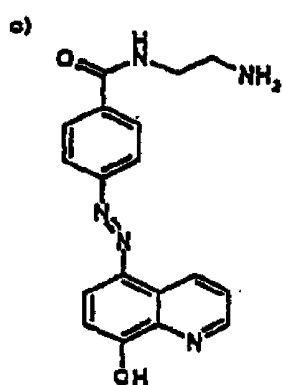
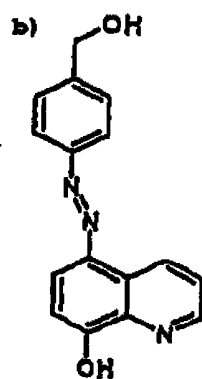
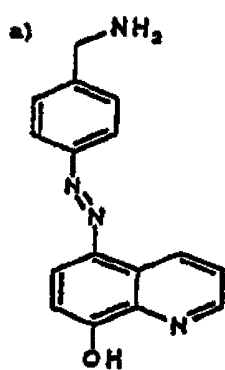
15 2.

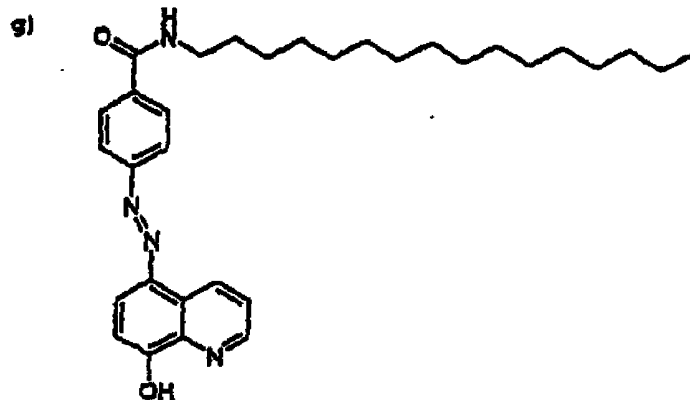
Anvendelse ifølge krav 1, hvori den i det minste ene gruppen i stand til polymerisasjon
 med organiske polymerkomponenter er en fri amino-, karboksy-, epoksy-, hydroksy-
 eller alkenylgruppe.

20 3.

Anvendelse ifølge krav 1, hvori 8-hydroksy-quinolin-derivatet har en struktur som
 følger:

25





5 4.

Anvendelse ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, hvori en blanding av 8-hydroksy-quinolin-derivater anvendes.

5.

10 Metalloverflate, k a r a k t e r i s e r t v e d at den er belagt med bindingsmidlet ved anvendelsen ifølge et hvilket som helst av de foregående krav.

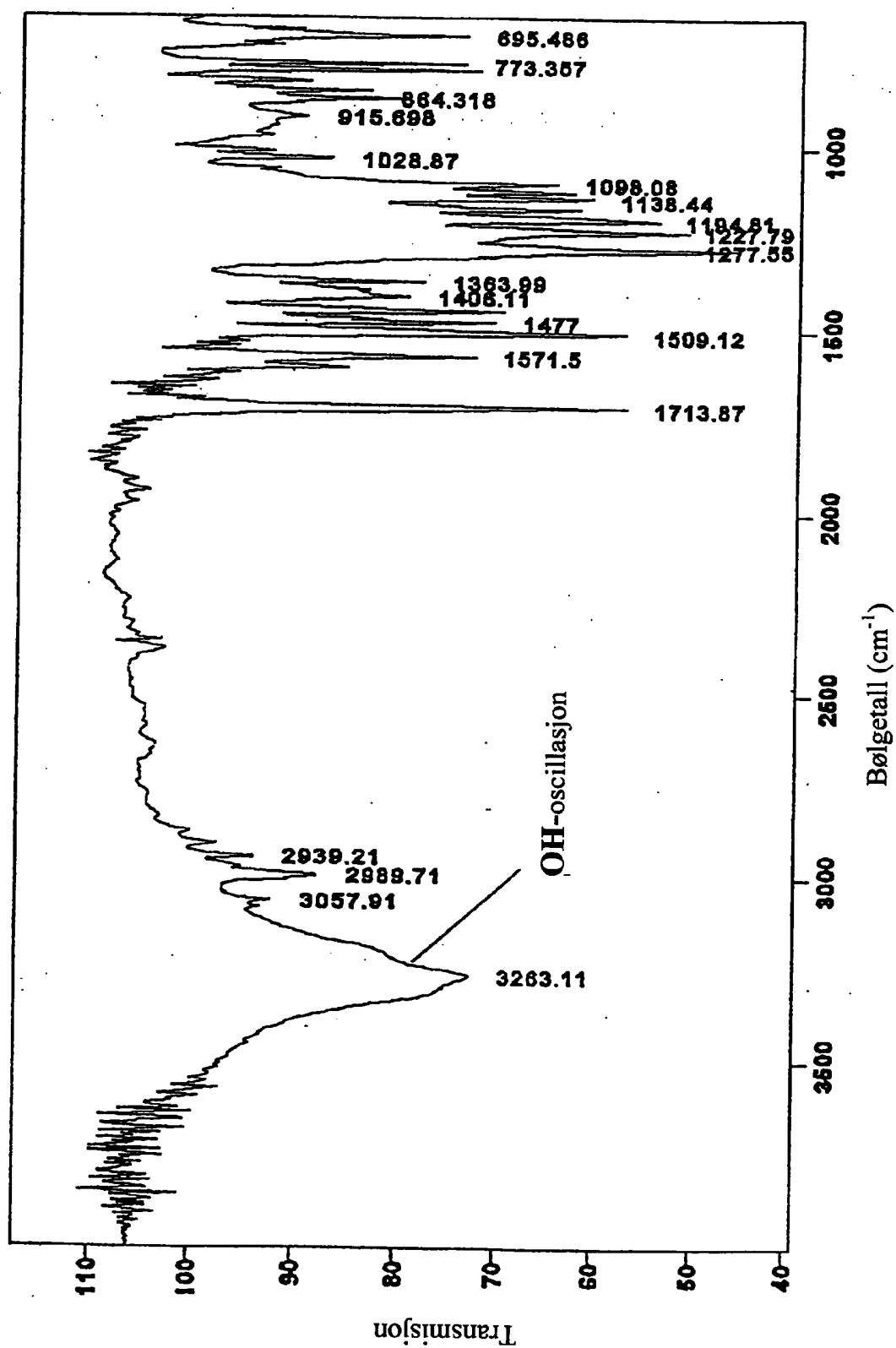
6.

15 Metalloverflate ifølge krav 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at bindingsmidlet er polymerisert med organiske polymerkomponenter.

7.

20 Metalloverflate ifølge krav 5 eller 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at metalloverflaten er en jernlegering eller en keramisk overflate belagt med sølv eller gull.

Fig. 1



2/7

Fig. 2

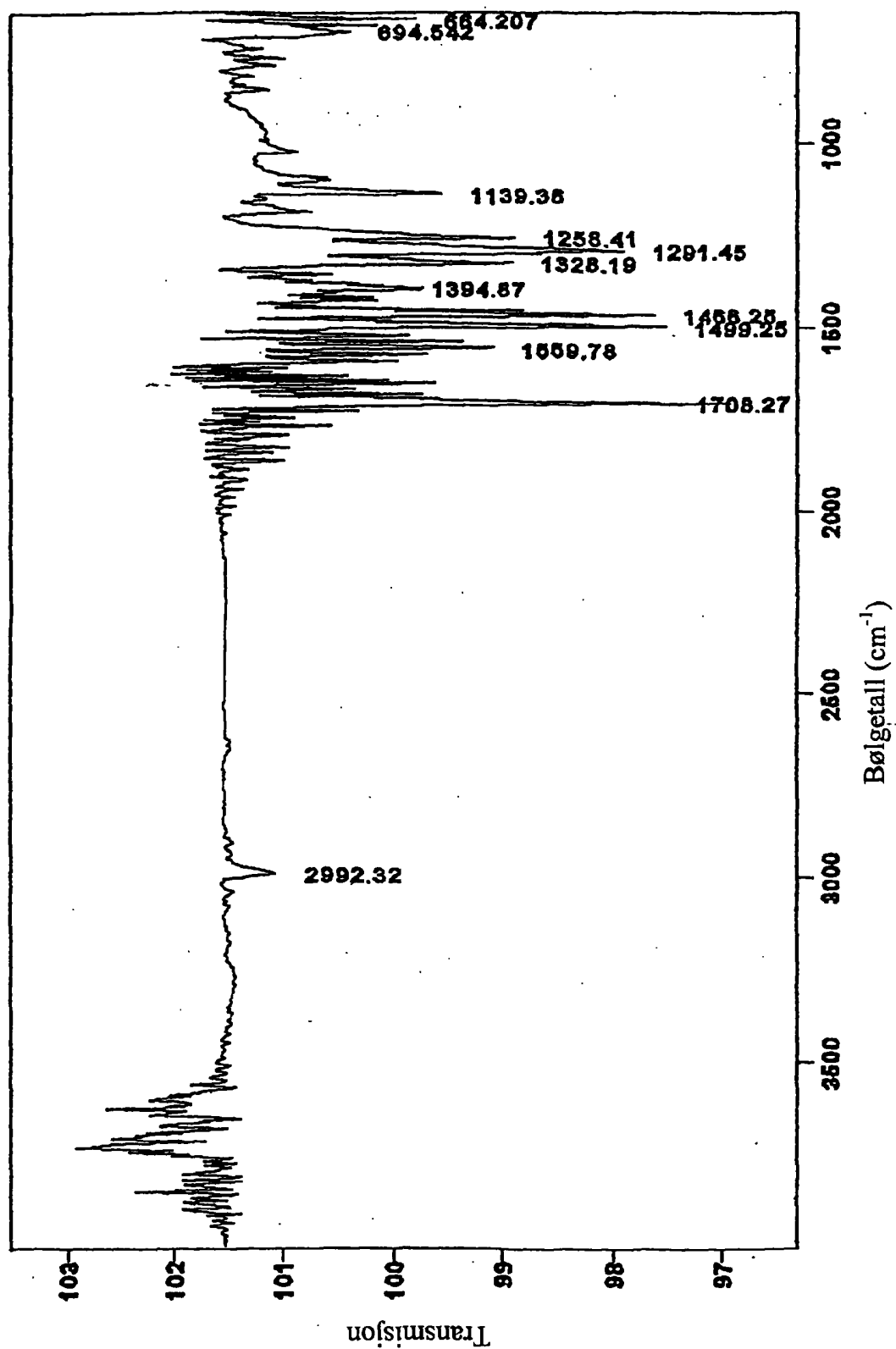
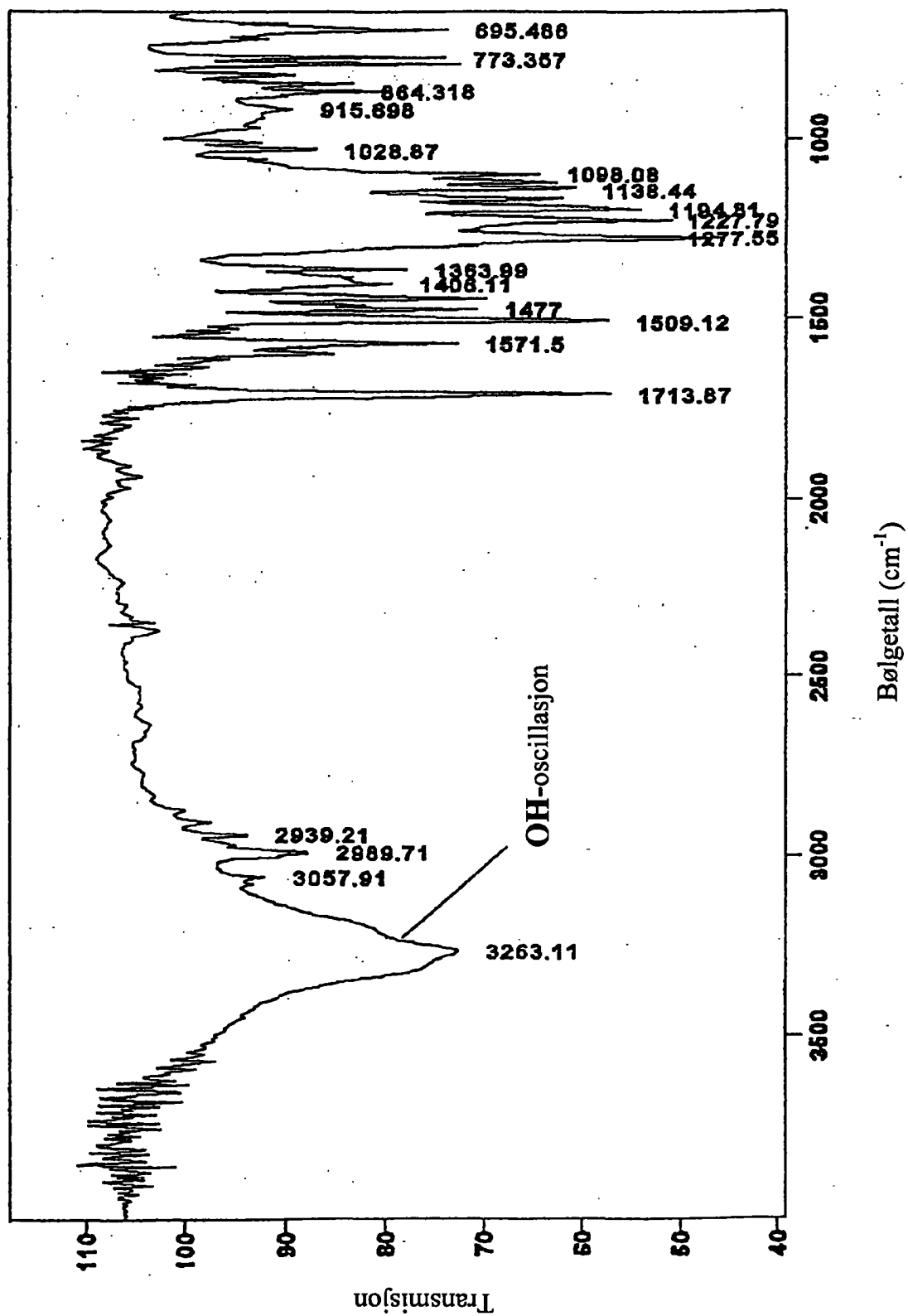


Fig. 3



4/7

Fig. 4

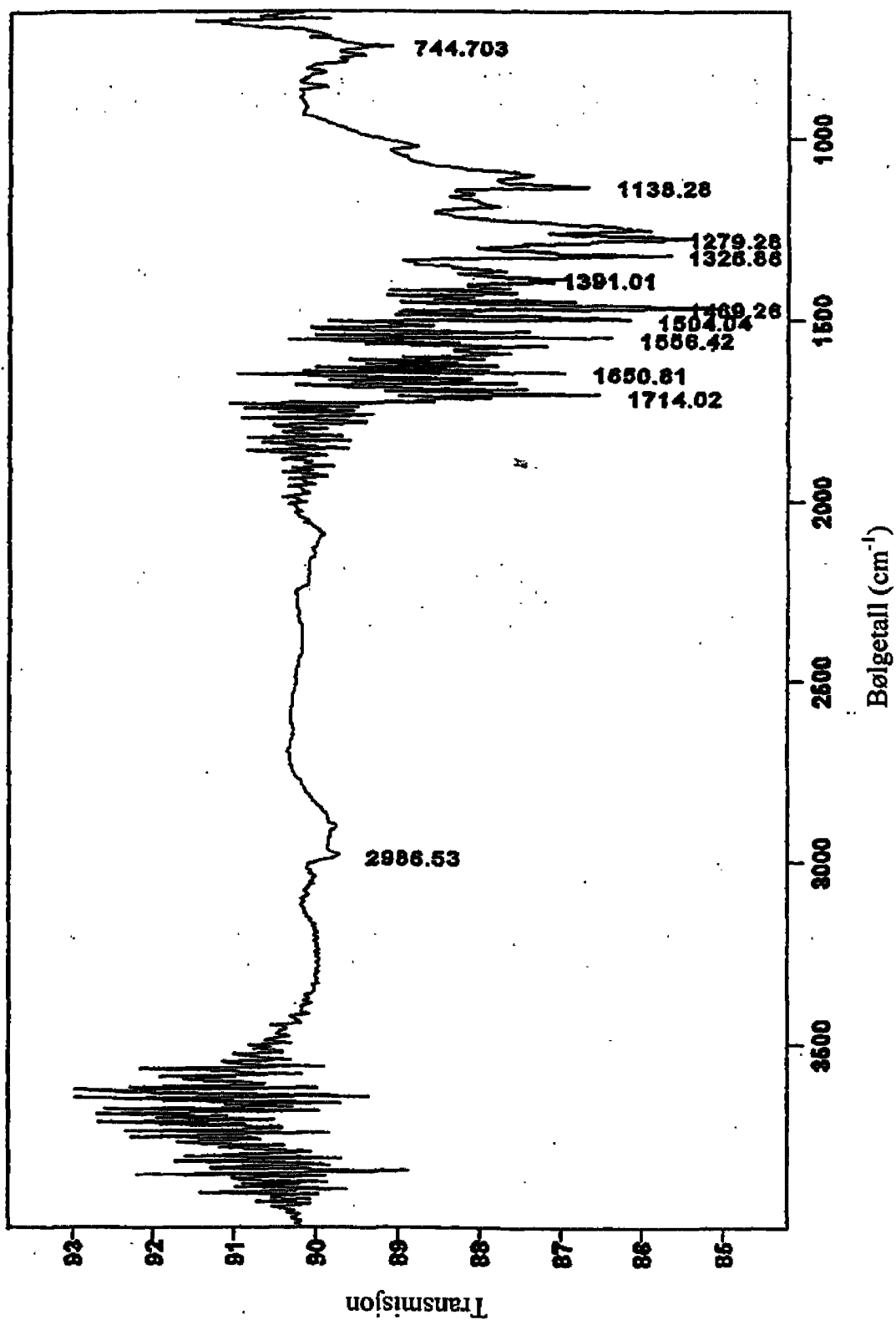


Fig. 5

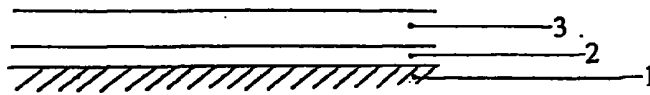


Fig. 6

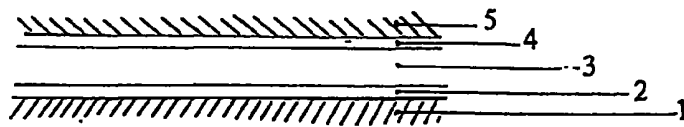
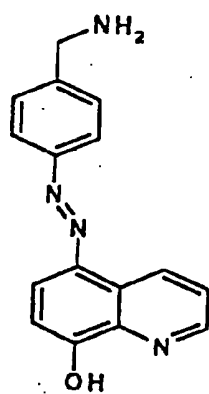
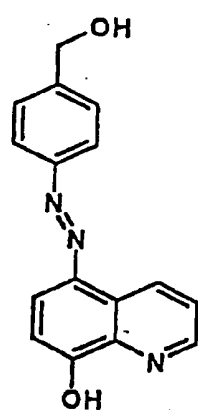


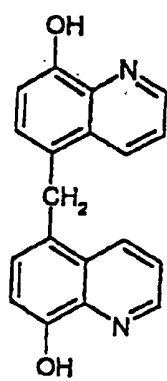
Fig. 7



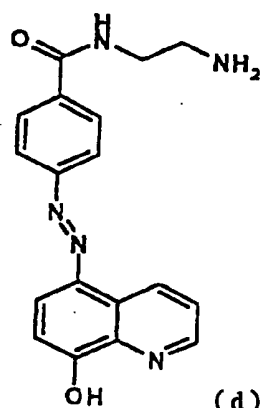
(a)



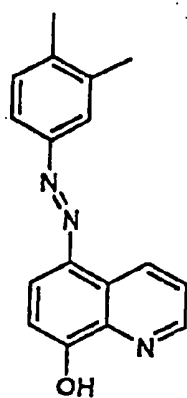
(b)



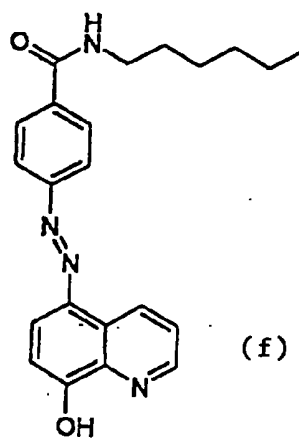
(c)



(d)



(e)



(f)

Fig. 7 forts.

