



**NORGE**  
**[NO]**

**STYRET**  
**FOR DET INDUSTRIELLE**  
**RETTSVERN**

**[B] (11) UTELEGNINGSSKRIFT**

**Nr. 152135**

(51) Int. cl.<sup>4</sup> C 08 G 59/68

(21) Patentsøknad nr. 793748

(22) Inngitt 20.11.79

(24) Løpedag 20.11.79

(41) Alment tilgjengelig fra 23.06.80  
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 29.04.85  
(30) Prioritet begjært 20.12.78, USA, nr 971434

(54) Oppfinnelsens benevnelse **HERDESYSTEM FOR HERDING AV POLYEPOXYDER OG HERDBART EPOXYHARPIKSMATERIALE INNEHOLDENDE DETTE, SAMT DET FERDIG HERDEDE EPOXYHARPIKSMATERIALE.**

(71)(73) Søker/Patenthaver **DIAMOND SHAMROCK CHEMICALS COMPANY,**  
717 North Harwood Street,  
Dallas, TX 75201,  
USA.

(72) Oppfinner **BRIAN JOHN CARR,**  
Fairfax, CA,  
USA.

(74) Fullmektig **Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.**

(56) Anførte publikasjoner **USA (US) patent nr 3829354.**

Oppfinnelsen angår herding av polyepoxydharpikser for fremstilling av hårde, uopløselige, ikke-smeltbare filmer, støpte gjenstander og klebemidler, nærmere bestemt et herdesystem og et herdbart epoxyharpiksmateriale inneholdende dette, samt det ferdig herdete epoxyharpiksmateriale.

Tidligere kjent teknikk på området

Polyglycidylethere, spesielt de som fremstilles ut fra en toverdig fenol, såsom bisfenol-A, dvs. 2,2-bis-(4-hydroxyfenyl)-propan, og et epihalogenhydrin såsom epiklorhydrin, og som betegnes epoxyharpikser, epoxydharpikser, polyepoxydharpikser eller polyepoxyder, har fått økende kommersiell betydning i de senere år. I herdet tilstand danner disse varmherdende harpikser uopløselige, ikke-smeltbare filmer, støpte gjenstander, klebemidler og lignende som har markert bedre fysikalske, kjemiske og elektriske egenskaper enn mange andre herdete varmherdende harpikser. De oppviser liten krympning under herdingen. Kombinasjonen av hardhet og seighet som oppvises av de herdete harpikser, deres gode hefteevne, deres motstandsdyktighet overfor nedbrytning ved innvirkning av oppløsningsmidler og andre kjemikalier og deres elektriske egenskaper, såsom dielektrisitetskonstant og resistivitet, er fremragende. Samtidig kan disse egenskaper varieres innenfor vide grenser, alt etter harpiksens påtenkte anvendelse. Av det store utvalg av hardgjøringsmidler, herdemidler eller homopolymerisasjonskatalysatorer som er blitt benyttet til å herde polyepoxydharpikser finnes der intet som er egnet for alle applikasjoner, og mange er beheftet med alvorlige ulemper, uansett anvendelse.

Carboxylsyrer og carboxylsyreanhydrider benyttes som herdemidler. Imidlertid må polyepoxydmateriale som inneholder slike, herdes ved forhøyede temperaturer i noen tid.

Også polyfenoler benyttes som herdemidler for polyepoxydharpikser, skjønt i noe mindre utstrekning, da de krever relativt høye temperaturer for å oppnå effektiv herding.

Katalysatorer, både Lewis-syrer og Lewis-baser, kan anvendes for herding av epoxyharpikser ved homopolymerisering. Lewis-syrer som anvendes kommersielt, er i typiske tilfeller komplekser av bortrifluorid og lignende. Komplekstyper som beforder herd-

ning, ved romtemperatur, såsom f.eks. bortrifluorid/glycoler, vil, skjønt de er hurtigvirkende, forgiftes av atmosfærisk fuktighet eller overflatefuktighet, alkaliske fyllstoffer og alkaliske substrater, såsom f.eks. portlandcementkonstruksjoner.

5 på hvilke de anbringes. Lewis-baser, som i typiske tilfeller kan være tertiære aminer og tertiæreaminsalter, oniumbaser, tertiære fosfiner og visse organiske sulfider, krever forhøyet temperatur for fullføring av herdningen.

10 Primære og sekundære polyaminer av forskjellige typer benyttes ofte som herdemidler for polyepoxydharpikser, men de oppnådde resultater varierer i avhengighet av en rekke faktorer, såsom av det valgte amin, polyepoxydet som benyttes, herdetemperaturen osv.

15 Mange aminer svikter med hensyn til å gi tilfredsstillende resultater over et bredt område av herdebetingelser. Umodifiserte cycloalifatiske og aromatiske polyaminer krever en høy temperatur, f.eks. i området 125 - 200°C, for å avstedkomme fullstendig herdning. Når disse amintyper modiseres med visse materialer, såsom myknere, fleksibilitetsøkende midler  
20 og sure akselleratorer, vil de bevirke herdning ved romtemperatur, men herdehastigheten blir ytterst liten, eller herdningen unnlater å finne sted, ved temperaturer lavere enn 5°C, spesielt ved temperaturer lavere enn 0°C.

25 De vanligst anvendte typer av herdemidler for epoxyharpikser ved romtemperatur er alifatiske primære og sekundære polyaminer, som anvendes som sådanne eller i modifisert form, f.eks. for fremstilling av de såkalte amidoaminer og reaktive polyamidharpikser. De herdetider som kreves ved anvendelse av visse alifatiske aminer, er ofte lengere enn det er ønskelig  
30 eller praktisk, mens anvendelse av andre, mer reaktive, aksellererte alifatiske polyaminer gir ferdigblandede materialer med begrenset brukstid (pot life), selv ved romtemperatur. Amin/epoxy-herdehastigheten er temperaturavhengig. De fleste aminer vil herde epoxyharpikser ved romtemperatur (25°C) og  
35 enkelte sogar ved så lav temperatur som 5°C. Herdehastigheten ved lavere temperaturer er imidlertid ofte for lav til å være praktisk. Ved temperaturer under 5°C avtar herdehastigheten for aktiverte alifatiske polyaminer til det punkt hvor de

er uanvendelige.

Også polymercaptaner benyttes til å herde polyepoxyder. Deres herdehastighet er mindre avhengig av temperatur og masse. De fleste polymercaptan-herdesystemer er beregnet for å gi  
5 hurtig herdning av tynne filmer selv ved lave temperaturer (lavere enn 0°C). Tilfredsstillende herdning kan oppnås selv ved så lav temperatur som -18°C. Det er videre ønskelig at herdetiden for den tynne film og brukstiden (pot life) for den store masse er så like som mulig. Dette medfører at herd-  
10 ningen blir relativt uavhengig av eksoterme temperaturer og omgivelsenes temperatur og gir en mer ensartet herdetid som er mindre avhengig av skiftende omgivelsesbetingelser. For å oppnå høy herdehastighet med polyepoxyder må imidlertid poly-  
15 mercaptaner være forbundet med en katalysator. Det er vanlig å benytte tertiære aminer, såsom 2,4,6-tri-(dimethylaminomethyl)-fenol, benzyldimethylamin og dimethylaminomethylfenol.

En rekke tertiære aminer er blitt beskrevet som katalysatorer for mercaptan-epoxy-reaksjonen. Disse innbefatter  
20 dimethylaminomethylfenol, som beskrives i US patentskrift 2 789 958, eksempler 2, 3, 4, 5 og 5A, og 2,4,6-tri-(dimethylaminomethyl)-fenol, som beskrives i US patentskrift 3 090 793, eksempler 2 - 7, 7 - 10, 12 og 13. Eksempel 11 i sistnevnte US patentskrift beskriver et tertiært fosfin i kombinasjon  
25 med det tertiære amin.

Anvendelse av 2,4,6-tri-(dimethylaminomethyl)-fenol eller benzyldimethylamin er beskrevet i US patentskrift 3 297 635 (i samtlige eksempler), mens 2,4,6-tri-(dimethylaminomethyl)-fenol, dimethylaminomethylfenol, dicyanidamid  
30 og pyridin er vist anvendt i alle eksempler i US patentskrift 3 310 527, med unntak av eksempler 4, 6 og 7, hvor det benyttes thioethere som katalysatorer, f.eks. dibutylsulfid og dioctylsulfid. Eksempel 6 i sistnevnte patentskrift beskriver også et tertiært fosfin, trifenyfosfin, og en kvartær ammo-  
35 niumforbindelse, benzyldimethylammoniumklorid, som katalysatorer.

Benzyldimethylamin, dimethylaminomethylfenol, triethanolamin og 2,4,6-tri-(dimethylaminomethyl)-fenol er vist

som katalysatorer i eksempler 2 - 7, 9, 11 og 12 i US patentskrift 3 355 512. Benzyldimethylamin er vist anvendt i samtlige eksempler i US patentskrift 3 369 040.

Benzyldimethylamin (eksempler 1 -9), visse tertiære fosfiner innbefattende trifenyfosfin, tricyclohexylfosfin og triamylfosfin (eksempel 9) og visse kvartære ammoniumforbindelser, innbefattende benzyltrimethylammoniumklorid, fenyltributylammoniumklorid og benzyltrimethylammonium-trimethylammoniumborat (eksempel 11) er vist i US patentskrift 3 411 940. US patentskrift 3 448 112 beskriver anvendelse av 2,4,6-tri-(dimethylaminomethyl)-fenol (eksempler 1 og 2), dimethylaminomethylfenol (eksempel 3) og en thioether, nemlig dibutylsulfid (eksempler 4 og 7). Også pyridin og en thioether, dioctylsulfid, et tertiært fosfin, trifenyfosfin, og en kvartær ammoniumforbindelse, benzyltrimethylammoniumklorid er beskrevet, nemlig i eksempel 6. Triethylendiamin er vist i eksempler 9 og 10, og N,N,N',N'-tetramethylbutylendiamin er vist i eksempel 12 i US patentskrift 3 472 913. Videre beskriver US patentskrift 3 505 166 anvendelse av 2,4,6,-tri-(dimethylaminomethyl)-fenol (eksempel 2).

Hva kommersiell anvendelse av tertiære aminer angår, er det 2,4,6-tri-(dimethylaminomethyl)-fenol som har funnet størst anvendelse som katalysator, men også N,N,N',N'-tetramethylbutylendiamin, dimethylaminomethyl-fenol og benzyl-dimethylamin blir benyttet.

De ovennevnte patentskrifter angår for det meste nye polymercaptaner som herdemidler for epoxyharpikser og gir eksempler på deres anvendbarhet under anvendelse av velkjente katalysatorer på basis av tertiære aminer.

US patentskrift 3 291 776 beskriver en uvanlig klasse av katalysatorer for epoxy/mercaptan-reaksjonen, nemlig den klasse av organiske sulfider av formelen R-S-R hvor R er et alifatisk, alicyklisk eller aromatisk radikal med inntil 25 carbonatomer, såsom 2,2-thiodiethanol, dibutylsulfid, 3,3-thiodipropanol og N-propylfenolsulfid. Denne klasse av katalysatorer har ikke fått noen særlig utstrakt anvendelse på grunn av den relativt langsomme katalyttiske virkning sammenlignet med tertiære aminer.

US patentskrift 3 363 026 beskriver en annen uvanlig klasse av katalysatorer for epoxy/mercaptan-reaksjonen, hvilken omfatter bicykliske aminer med sammensmeltede ringer, hvilke aminer inneholder kun carbon, hydrogen og nitrogen og har et nitrogenatom i i det minste én av brohdestillingene, hvilket nitrogenatom er bundet til tre forskjellige mettede carbon-atomer og har et udelt elektronpar, såsom triethylendiamin og quinuclidin. Denne klasse, som kan representeres ved det foretrukne triethylendiamin, oppviser visse ulemper som mercaptan/epoxy-katalysatorer. Det er et krystallinsk fast stoff som har tendens til å sublimere selv ved romtemperatur, og som absorberer fuktighet. Dets innlemmelse i et mercaptanherdemiddel må foretas under kontrollerte betingelser og temperaturer. Dessuten må forpakninger som inneholder denne blanding, forsegles godt for å forhindre tap av reaktivitet som følge av at katalysatoren forflyktiges, og for å forhindre overdreven absorpsjon av fuktighet fra omgivelsene. Dessuten synes triethylendiamin, selv om det katalyserer mercaptan/epoxy-reaksjonen, å undergå forringelse med hensyn til effektivitet. Med dette menes at skjønt denne katalysator, såvel som andre katalysatorer med sammensmeltede ringer, fremmer en meget hurtig begynnelsesreaksjon, vil det snart deretter, og lenge før samtlige epoxy- og mercaptangrupper er forbrukt, inntre et dramatisk fall i reaksjonshastigheten. Således blir aminet bundet under dannelsen av epoxy/mercaptan-matrisen gjennom en form for kompleksdannelse som er karakteristisk for denne klasse av tertiære aminer. Denne deaktiveringseffekt kan vises på et tynt støpestykke av et epoxysystem inneholdende et mercaptan aksellerert med katalysator, ved at Barcolhårdheten måles som funksjon av tiden. Når dette gjøres, nåes et platå (en stagnering i hardhetsutviklingen) nokså tidlig i reaksjonsprosessen. Hardhetsutviklingen tas som en indikasjon på graden av herdning. Hardheten øker så med en meget mindre hastighet, inntil den endelige hardhet eller fullt ut herdede tilstand er nådd.

Japansk provisorisk patentsøknad 17299/1976 beskriver anvendelse av diazabicycloalkener såsom DBU (1,8-diazabicyclo-(5,4,0)-undecen-7 og dets salter for omsetning med epoxyharpikser. Skjønt denne gruppe av katalysatorer er mindre

flyktige enn den ifølge US patentskrift 3 363 026, representert ved f.eks. triethylendiamin, er katalysatorene i denne gruppe beheftet med den ulempe at de reagerer med fuktighet eller vann også ved romtemperatur, under dannelse av nye forbindelser (primære aminer) som byr på praktiske vanskeligheter i forbindelse med kjemisk omsetning og lagring. De representerer også en betydelig helsefare for mennesker.

Med hensyn til de tertiære fosfiner som benyttes i henhold til ovennevnte US patentskrift 3 090 793 for å katalysere reaksjonen mellom de der beskrevne nye mercaptaner og polyepoxyder, er det å merke at denne klasse av katalysatorer ikke har fått noen kommersiell betydning, på grunn av dens relativt lave herdehastighet sammenlignet med de tilsvarende tertiære aminer. I mange tilfeller har forbindelsene i denne klasse dessuten betydelig høyere toksisitet enn de tertiære aminer.

"Onium"-baser, som er sterkt ioniserte forbindelser inneholdende ammonium-, fosfonium-, arsonium, stibonium-, sulfonium-, jodonium- og thallonium-kationer kan inndeles i to typer hva angår katalysering av epoxy/mercaptan-reaksjonen: (1) de som er ekstremt langsomme med hensyn til å katalysere reaksjonen, nemlig i typiske tilfeller baser med uorganiske anioner, bortsett fra hydroxyl såsom benzyltrimethylammoniumklorid, fenyltributylammoniumklorid, benzyltrimethylammoniumsulfat og benzyltrimethylammoniumborat, som er angitt som eksempler i ovennevnte US patentskrift 3 310 527, idet den lave hastighet sannsynligvis skyldes mangel på oppløselighet i epoxy/mercaptan-medier som normalt ikke inneholder vann, og (2) de som er ekstremt hurtige med hensyn til å katalysere reaksjonen, nemlig i typiske tilfeller oljeoppløselige oniumbaser, såsom de kvartære ammoniumforbindelser med hydroxylsubstituerte eller organisk substituerte anioner, såsom tetraalkylammoniumhydroxyder, -alkoxyder og -fenoxyder; benzyltri-alkylammoniumhydroxyder, -alkoxyder og -fenoxyder og materialer såsom cholin-base og lignende. Alle slike "onium"-baser som avstedkommer rask katalyse av epoxy/mercaptan-reaksjonen, antas å gjøre det på grunn av den generelle basekatalysemekanisme som er beskrevet av Tanaka og Mika i "Epoxy Resins"

redigert av May og Tanaka og utgitt av Marcel Dekker, 1973. Se side 164, reaksjonen 26 og 27. Disse katalysatorer synes å generere de aktive ionetyper (mercaptidionet) når "onium"-basen og mercaptanet blandes og lagres i fravær av epoxyharpiks, 5 hvilket fører til rask gelering av mercaptanet ved lagring. Slike geler har liten verdi, og tre-komponentsystemer hvor epoxyharpiksen, mercaptanet og katalysatoren må lagres hver for seg, representerer store praktiske vanskeligheter for brukeren. Aktive "onium"-baser som katalysatorer for epoxy/mercaptan- 10 reaksjonen er ikke blitt anerkjent kommersielt.

#### Beskrivelse av oppfinnelsen

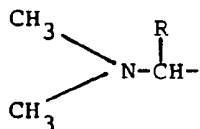
Det har nu vist seg at en kombinasjon av minst ett poly-mercaptan og minst én katalysator fra klassen av poly-[(N,N-dimethylamino)-alkyl]-ethere gir et hurtig, effektivt herdesystem for herding 15 av én eller flere polyepoxydharpiks for dannelselse av uoppløselige, ikke-smeltbare filmer, støpte artikler, klebemidler og lignende. Ved hjelp av dette system overvinnes mange av de vanskeligheter som er knyttet til kjente herdekatalysatorer for epoxy/mercaptan-reaksjonen og også til de øvrige klasser av 20 polyepoxyd-herdemidler som er beskrevet ovenfor.

Spesielt gir denne klasse av katalysatorer i kombinasjon med polymercaptan en meget høy herdehastighet sammenlignet med de tidligere kjente tertiære aminer, organiske sulfider og tertiære fosfiner. Herdehastigheten er ubrudt, 25 og herdingen forløper til fullføring, i motsetning til hva som er tilfellet ved anvendelse av aminene med mettet, sammen-smeltet ring, såsom triethylendiamin. I motsetning til diazabicycloalkenene såsom DBU reagerer ikke denne klasse av forbindelser med fuktighet, og den er mindre helsefarlig. I mot- 30 setning til DBU og triethylendiamin gir den med mercaptaner stabile preparater som ikke forflyktiges, selv når de lagres varmt. I motsetning til "onium"-basene som er aktive som katalysatorer for epoxy/mercaptan-reaksjonen, fører ikke denne 35 gruppe til gelering av mercaptanet når blandinger av disse lagres i fravær av epoxyharpiks.

I henhold til oppfinnelsen tilveiebringes det således et herdesystem for herding av polyepoxyder, bestående av en blanding av (a) minst ett polymercaptan og (b) en katalysator bestående av minst ett tertiært amin, samt eventuelt (c)

- . én eller flere co-katalysatorer valgt blant organiske sulfider, tertiære fosfiner og tertiære aminer som ikke har noe bro-dannende atom, som ikke har noe etheroxygen, og som har minst én tertiær aminogruppe, og/eller eventuelt (d) en inhibitor  
 5 bestående av én eller flere organiske forbindelser som har minst én sur gruppe og en  $pK_a$ -verdi høyere enn 3,5, idet forholdet mellom antall sure grupper og antall tertiære nitrogenatomer i katalysatoren og eventuelt tilstedeværende co-katalysator er fra 0,005:1 til 1:1, og/eller eventuelt (e) ett  
 10 eller flere vanlige modifiseringsmidler. Det nye herdesystem utmerker seg ved at katalysatoren er minst én poly-[N,N-dimethylamino-alkyl]-ether inneholdende 2, 3 eller 4 N,N-dimethylaminoalkyl-substituenten av formelen

15



- 20 hvor R betegner hydrogen eller et rettkjedet eller forgrenet alkylradikal med 1 - 10 carbonatomer, idet R-substituentene i én og samme forbindelse kan være like eller forskjellige, og med det forbehold at dimethylaminogruppene er adskilt med 1, 2 eller 3 carbonatomer fra etheroxygen.
- 25 Det er fordelaktig at herdesystemet inneholder fra 0,1 til 1,5 ekvivalenter av polymercaptanet pr. epoxydekvivalent i polyepoxydet som skal herdes, fra 0,1 til 20,0 vektdele av katalysatoren pr. 100 vektdele av polyepoxydet og fra 0 til 20,0 vektdele av minst én co-katalysator pr. 100 vektdele av polyepoxydet.
- 30 I henhold til oppfinnelsen tilveiebringes det dessuten et herdbart epoxyharpiksmateriale, bestående av en blanding av minst ett polyepoxyd og et herdesystem for herding av polyepoxyder, bestående av en blanding av (a) minst ett polymercaptan og (b) en katalysator bestående av minst ett tertiært amin,
- 35 samt eventuelt (c) én eller flere co-katalysatorer valgt blant organiske sulfider, tertiære fosfiner og tertiære aminer som ikke har noe brodannende atom, som ikke har noe etheroxygen, og som har minst én tertiær aminogruppe og/eller eventuelt (d) en inhibitor bestående av én eller flere organiske forbindelser

som har minst én sur gruppe og en  $pK_a$ -verdi høyere enn 3,5, idet forholdet mellom antall sure grupper og antall tertiære nitrogenatomer i katalysatoren og eventuelt tilstedeværende co-katalysator er fra 0,005:1 til 1:1, og/eller eventuelt (e) ett eller flere vanlige modifiseringsmidler. Det nye og særpregede ved dette herdbare epoxyharpiksmateriale er at katalysatoren (b) i herdesystemet er som ovenfor angitt.

Sluttelig tilveiebringes det et herdet epoxyharpiksmateriale bestående av det i det foregående avsnitt beskrevne epoxyharpiksmateriale i herdet form.

Herdesystemet (polymercaptan og katalysator), som også betegnes som herdemidlet eller herdekomponenten, tilberedes ved enkel blanding av polymercaptanet med katalysatoren. Andre modifiseringsmidler, dvs. fyllstoffer, myknere, fortynningsmidler, oppløsningsmidler, osv., kan tilsettes for dannelse av systemer med varierende fysikalske egenskaper. Herdesystemet tilsettes så til polyepoxydet ved en enkel blanding som kan utføres manuelt eller mekanisk, inntil samtlige bestanddeler er grundig blandet sammen. Avhengig av sluttanvendelsen og påføringsmetoden kan herdesystemet og polyepoxydet forvarmes for å nedsette viskositeten eller for å oppnå kortere geltider, eller de kan på forhånd avkjøles, f. eks. når omgivelsenes temperatur er lav og oppvarming av bestanddelene ikke lar seg gjennomføre. Forhåndskjøling muliggjør også støping av større masser i tilfeller hvor eksotermvarmeutvikling utgjør et problem.

Alt etter den påtenkte sluttanvendelse vil således det aktiverte polyepoxyd støpes i former, påføres manuelt eller maskinelt, sprøytes eller tillates å strøme over substratet eller substratene som skal festes, overtrekkes, lamineres, innkapsles eller lignende.

#### Polyepoxyder

Hva arten av polyepoxydene angår, så er disse velkjente materialer og den herding av polyepoxyder som her beskrives, er ikke begrenset til noe bestemt polyepoxyd. Det eneste krav er at det må finnes mer enn én vicinal 1,2-epoxydgruppe pr. molekyl i polyepoxydet. Polyepoxydet kan være mettet eller umettet, alifatisk, cycloalifatisk, aromatisk eller hetero-

cyklisk og kan være substituert med substituenten såsom klor, hydroxygrupper, ethergrupper og lignende. Det kan være monomert eller polymert. Mange polyepoxyder, spesielt de av den polymere type, beskrives under henvisning til deres epoxy-  
5 ekvivalent. En redegjørelse for dette forhold er gitt i US patentskrift 2 633 458. De polyepoxyder som her benyttes, er de som har en epoxyfunktjonalitet større enn 1,0, hvilket vil si at antall epoxygrupper pr. molekyl, i henhold til uttrykket: funksjonalitet er lik molekylvekten dividert med epoxydekvi-  
10 valenten, er større enn 1.

For å oppnå høy herdehastighet ved romtemperatur eller lavere temperatur foretrekkes det at epoxygruppen aktiveres av en nærliggende elektrontiltrekkende gruppe, såsom i glycidyletherne, glycidylesterne, glycidylthioetherne og glycidyl-  
15 aminene. Ikke-uttømmende eksempler på slike materialer er ett eller flere av de følgende epoxyder.

Polyepoxyder som kan anvendes i henhold til oppfinnelsen, er beskrevet i US patentskrift 2 633 458. De deler av dette patentskrift som gir eksempler på polyepoxyder, innlemmes i  
20 nærværende beskrivelse ved henvisning.

Andre eksempler innbefatter de epoxyderte estere av polyethylenisk umettede monocarboxylsyrer, såsom epoxydert linfrøolje, soyabønneolje, perillaolje, oiticicaolje, kinesisk treolje, valnøttolje, dehydratisert beverolje, metyllinoleat,  
25 butyllinoleat, ethyl-9,12-octadecadinoat, butyl-9,12,15-octadecatrinoat, butyl-eleostearat, monoglycerider av treoljefettsyrer, monoglycerider av soyabønneolje, solsikkeolje, rapsfrøolje, hampfrøolje, sardinolje, bomullsfrøolje og lignende.

En annen gruppe epoxyholdige materialer som anvendes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, innbefatter de epoxyderte estere av umettede, énverdige alkoholer og polycarboxylsyrer, såsom f.eks.:

35 di-(2,3-epoxybutyl)-adipat  
di-(2,3-epoxybutyl)-oxalat  
di-(2,3-epoxyhexyl)-succinat  
di-(3,4-epoxybutyl)-maleat  
di-(2,3-epoxyoctyl)-pimelat  
di-(2,3-epoxybutyl)-fthalat

di-(2,3-epoxyoctyl)-tetrahydrofthalat  
 di-(4,5-epoxydodecyl)-maleat  
 di-(2,3-epoxybutyl)-terefthalat  
 di-(2,3-epoxypentyl)-thiodipropionat  
 5 di-(5,6-epoxytetradecyl)-difenyldicarboxylat  
 di-(3,4-epoxyheptyl)-sulfonyldibutytrat  
 tri-(2,3-epoxybutyl)-1,2,4-butantricarboxylat  
 di-(5,6-epoxypentadecyl)-tatrat  
 di-(4,5-epoxytetradecyl)-maleat  
 10 di-(2,3-epoxybutyl)-azelat  
 di-(3,4-epoxybutyl)-citrat  
 di-(5,6-epoxyoctyl)-cyclohexan-1,2-dicarboxylat  
 di-(4,5-epoxyoctadecyl)-malonat

En annen gruppe epoxyholdige materialer innbefatter  
 15 de epoxyderte estere av umettede alkoholer og umettede carbo-  
 xylsyreer, såsom:

2,3-epoxybutyl-3,4-epoxypentanoat  
 3,4-epoxyhexyl-3,4-epoxyhexyl-3,4-epoxypentanoat  
 3,4-epoxycyclohexyl-3,4-epoxycyclohexanoat  
 20 3,4-epoxycyclohexyl-4,5-epoxyoctanoat  
 2,3-epoxycyclohexylmethyl-epoxycyclohexan-carboxylat

Ytterligere en gruppe av de epoxyholdige materialer inn-  
 befatter epoxyderte derivater av polyethylenisk umettede poly-  
 carboxylsyreer, såsom f.eks.:

25 dimethyl-8,9,12,13-diepoxyeicosandioat  
 dibutyl-7,8,11,12-diepoxyoctadecandioat  
 dioctyl-10,11-diethyl-8,9,12,12-diepoxyeicosandioat  
 dihexyl-6,7,10,11-diepoxyhexadecandioat  
 dodecyl-9-epoxy-ethyl-10,11-epoxyoctadecandioat  
 30 dibutyl-3-butyl-3,4,5,6-diepoxyoctadecandioat  
 dicyclohexyl-3,4,5,6-diepoxyoctadecandioat  
 dibenzyl-1,2,4,5-diepoxyoctadecandioat  
 diethyl-5,6,10,11-diepoxyoctadecandioat

35 En annen gruppe omfatter de epoxyderte polyethylenisk  
 umettede hydrocarboner, såsom epoxydert 2,2-bis-(2-cyclo-  
 hexenyl)-propan.

En annen gruppe omfatter de epoxyderte polymerer og  
 copolymerer av diolefiner, såsom butadien. Eksempler på slike

er butadien-acrylnitril-copolymerer Hycar<sup>®</sup> gummi, butadien-styren-copolymerer, osv.

En annen gruppe omfatter glycidylholdige nitrogenforbindelser, såsom diglycidylanilin, tetraepoxydet av metylen-  
6 dianilin og triepoxydet av aminofenol.

Polyepoxyder som er særlig anvendelige i preparatene ifølge oppfinnelsen, er glycidyletherne av flerverdige fenoler, deri innbefattet bis-fenoler, novolakker og flerverdige alkoholer. Glycidyletherne av flerverdige fenoler fås ved omset-  
10 ning av epiklorhydrin med de ønskede fenoler i nærvær av alkali. Polyether A og polyether B, som er beskrevet i US patentskrift 2 633 458, er eksempler på polyepoxyder av denne type. Andre eksempler er diglycidyletheren av 2,2-bis-(4-  
15 hydroxyfenyl)-propan, diglycidyletheren av bis-(4-hydroxyfenyl)-methan), polyglycidyletheren av 1,1,3,2-tetrakis-(4-hydroxyfenyl)-ethan (epoxyverdi på 0,45 ek/100 g og smeltepunkt 80°C), polyglycidyletheren av 1,1,5,5-tetrakis-(hydroxyfenyl)-  
20 pentan (epoxyverdi på 0,514 ek/100 g) og blandinger av disse.

Andre eksempler på polyepoxyder fremstilt ut fra fler-  
20 verdige fenoler er novolakkharpikser. Novolakk-harpikser fremstilles ved omsetning av formaldehyd med en fenol, såsom f.eks. fenol, alkylfenoler, arylfenoler eller polyhydroxyfenoler. Polyglycidyletherne fremstilles så ved omsetning av et epi-  
25 halogenhydrin, vanligvis epiklorhydrin, med novolakken. Pas-ende molekylvektområde for novolakkene er fra 300 til 1000.

Andre anvendbare polyepoxyder er glycidylethere frem-  
30 stilt ut fra flerverdige alkoholer, såsom glycerin, pentaerythritol, 1,2,6-hexantriol og trimethylolpropan; glycidylestere såsom diepoxider fremstilt ut fra fthalsyre, tetrahydrofthalsyre, hexahydrofthalsyre og dimere syrer.

Polymercaptaner, som sammen med katalysatoren er tilstede i herdesystemet eller herdemiddelkomponenten, er velkjente materialer. Deres anvendelse er ikke begrenset til  
35 noen bestemte polymercaptaner.

#### Polymercaptaner

Polymercaptankomponenten må ha en -SH funksjonalitet større enn én. Skjønt polymercaptankomponentens molekyler kan inneholde flere, f.eks. opp til 10 grupper -SH pr. molekyl, må mercaptanet være praktisk talt fritt for molekyler med bare

én gruppe -SH. Imidlertid kan forbindelser med én -SH gruppe være tilstede i små mengder som modifiseringsmidler og midler som øker fleksibiliteten. Dessuten bør polymercaptankomponenten ha en midlere molekylvekt mellom 100 og 20.000. Mercaptaner som har en -SH funksjonalitet større enn en, men som har molekylvekt lavere enn 100, danner produkter som kan være uønskede på grunn av deres store flyktighet og ubehagelige lukt, mens polymercaptaner med molekylvekt over 20.000 kan være sterkt viskøse og vanskelige å blande med fyllstoffer, pigmenter og lignende.

I det nedenstående skal det gis noen ikke-uttømmende eksempler på anvendelige polymercaptaner.

Nyttige polymercaptaner er de som fremstilles ut fra polyepoxyder med epoxyfunksjonalitet større enn 1, hvilket vil si at antallet epoxygrupper som inneholdes i det gjennomsnittlige polyepoxydmolekyl, er større enn 1. Slike polyepoxyder omdannes til polymercaptaner ved omsetning med hydrogensulfid eller ved omsetning først av epoxydgruppene til halogenhydrin-grupper og deretter omsetning av halogenhydrin-gruppene med et sulfhydrat, såsom natriumsulfhydrat eller kaliumsulfhydrat.

Polyepoxyder som kan anvendes ved fremstillingen av polymercaptanene innbefatter reaksjonsproduktet av et halogenholdig epoxyd, såsom et epihalogenhydrin, med en alifatisk, flerverdig alkohol, såsom glycerol, pentaerythritol, 1,2,6-hexantriol eller 1,3,5-pentantriol. Da det dannes sekundære alkoholer, er det nødvendig å omforme epoxydringen ved ytterligere omsetning med alkali. Epoxyder som egner seg for omsetning med hydrogensulfid, kan også dannes ved omsetning av aromatiske, flerverdige fenoler, såsom resorcinol, catechol eller fenol, med et halogenholdig epoxyd, såsom et epihalogenhydrin eller 3-klor-1,2-epoxybutan, og ved omsetning av en flerverdig fenol eller alifatisk, flerverdig alkohol med en polyepoxydforbindelse, såsom bis-(2,3-epoxypropyl)-ether eller bis-(2,3-epoxy-2-metylpropyl)-ether. Da det dannes sekundære alkoholer i det første tilfelle, er det nødvendig deretter å omdanne epoxydringen ved omsetning med alkali.

Andre polyepoxyder som egner seg som mellomprodukter for fremstilling av polymercaptaner, innbefatter estere av

epoxysyrer og flerverdige alkoholer eller fenoler inneholdende tre eller flere hydroxylgrupper, såsom f.eks. estere av 2,3-epoxypropionsyre med glycerol eller med 1,2,6-hexantriol og estere av 3,4-epoxybutansyre med polyvinylalkohol. Andre poly-  
5 epoxyder er esterene av epoxyalkoholer og polycarboxylsyrer inneholdende tre eller flere carboxylgrupper, f.eks. triglycidylester av 1,2,4-butantricarboxylsyre, triglycidylestere av 1,3,6-hexantricarboxylsyre og glycidylester av pyromellitinsyre.

Polymercaptaner som kan tilsettes som et tilsatsmateriale  
10 til polymercaptaner fremstilt ut fra de ovenfor beskrevne polyepoxyd-forløpere, og som av økonomiske grunner og av hensyn til effektiviteten fortrinnsvis bare utgjør ca. 20 vekt% eller mindre av den totale polymercaptankomponent innbefatter harpikser fremstilt ved omsetning av hydrogensulfid med poly-  
15 thiiraner. Andre polymercaptaner som kan blandes med polymercaptanene avledet fra de ovennevnte polyepoxyd-forløpere, innbefatter epoxyderte polymerer og copolymerer av forbindelser, såsom isopren og butadien, hvis dobbeltbindinger er blitt om-  
20 satt med hydrogensulfid. Eksempler på slike er limonen-dimercaptan foruten mercaptoethylestere av polyacrylsyre og mercaptobutylestere av copolymerer fremstilt ut fra methacrylsyre og styren.

Foretrukne polymercaptaner er de som fremstilles ved  
25 først å omsette en flerverdig alkohol, såsom 1,2,6-hexantriol, glycerol, trimethylolpropan eller pentaerythritol, med et alkylenoxyd, såsom propylenoxyd eller ethylenoxyd, idet der vanligvis er tilstede et betydelig molart overskudd av alkylenoxyd under reaksjonen, og deretter å omsette den erholdte polyoxyalkylen-modifiserte flerverdige alkohol med et halogen-  
30 holdig epoxyd, f.eks. et epihalogenhydrin eller 3-klor-1,2-epoxy-butan, for fremstilling av en halogenert flerverdig polyether, ut fra hvilken den tilsvarende mercaptanpolymer fåes ved omsetning med et metallisk sulfhydrat, såsom natriumsulfhydrat. Slike harpikser innbefatter de som beskrives i US  
35 patentskrift 3 258 495. De deler av dette patentskrift som beskriver eksempler på polymercaptaner, innlemmes ved henvisning i den foreliggende beskrivelse. Disse polymercaptaner har vanligvis en midlere molekylvekt i området fra 1000 til 7000

og en -SH funksjonalitet mellom 2,0 og 6,0.

Andre nyttige polymercaptaner er tris-(mercaptalkyl)-cyclohexaner, såsom 1,2,4-tris-(2-mercaptoethyl)-cyclohexan og 1,3,5-tris-(2-mercaptoethyl)-cyclohexan.

6 En annen gruppe er polymercaptoalkylestere av poly-carboxylsyrer inneholdende minst 18 carbonatomer og fremstilt ved omsetning av mercaptoalkoholer inneholdende inntil 10 carbonatomer med de passende polycarboxylsyrer, såsom de som vanligvis betegnes polymere fettsyrer.

10 Andre eksempler er polymercaptaner med minst 3 mercapto-substituerte sidekjeder bundet til én eller flere aromatiske ringer, såsom de følgende:

1,2,3-tri-(mercaptomethyl)-benzen

1,2,4-tri-(mercaptomethyl)-benzen

15 1,3,5-tri-(mercaptomethyl)-benzen

1,3,5-tri-(mercaptomethyl)-4-methyl-benzen

1,2,4-tri-(mercaptomethyl)-5-isobutyl-benzen

1,2,3-tri-(mercaptomethyl)-4,5-diethyl-benzen

1,3,5-tri-(mercaptomethyl)-2,6-dimethyl-benzen

20 1,3,5-tri-(mercaptomethyl)-4-hydroxy-benzen

1,2,3-tri-(mercaptomethyl)-4,6-dihydroxy-benzen

1,2,4-tri-(mercaptomethyl)-3-methoxy-benzen

1,2,4-tri-(mercaptomethyl)-4-aminoethyl-benzen

1,3,5-tri-(mercaptobutyl)-4-butoxy-benzen

25 1,2,4,5-tetra-(mercaptomethyl)-3,6-dimethyl-benzen

1,2,4,5-tetra-(mercaptoethyl)-3,6-dimethoxy-benzen

1,2,4-tri-(mercaptomethyl)-3-(N,N-dimethylamino)-benzen

1,3,5-tri-(mercaptobutyl)-4-(N,N-dibutylamino)-benzen

1,2,4,5-tetra-(mercaptomethyl)-3,6-dihydroxy-benzen

30 3,4,5-tri-(mercaptomethyl)-furan

2,3,5-tri-(mercaptoethyl)-furan

2-butyl-3,4,5-(mercaptomethyl)-furan

3,4,5-tri-(mercaptomethyl)-thiofen

2,3,5-tri-(mercaptomethyl)-thiofen

35 2-isobutyl-3,4,5-tri-(mercaptoethyl)-thiofen

3,4,5-tri-(mercaptobutyl)-pyrrol

2,3,5-tri-(mercaptomethyl)-pyrrol

2,4,6-tri-(mercaptomethyl)-pyridin

2,3,5-tri-(mercaptomethyl)-pyridin  
 2,4,6-tri-(mercaptomethyl)-5-butyl-pyridin  
 2,4,6-tri-(mercaptomethyl)-5-vinyl-pyridin  
 2,3,5-tri-(mercaptobutyl)-4-allyl-pyridin  
 6 2,3,5-tri-(mercaptomethyl)-thionafthen  
 2,3,5-tri-(mercaptomethyl)-quinolin  
 2,3,5-tri-(mercaptomethyl)-quinolin

Andre eksempler på disse forbindelser er poly(mercapto-  
 alkyl)-substituerede benzener, poly(mercaptoalkyl)-substituerede  
 10 nafthalener, poly(mercaptoalkyl)-substituerede bisfenyler,  
 poly(mercaptoalkyl)-substituerede bis-(fenyl)-alkaner, poly(mer-  
 captomethyl)-bis-(hydroxyfenyl)-alkaner, poly(mercaptoalkyl)-  
 substituerede bis-(hydroxyfenyl)-sulfoner, poly(mercaptomethyl)-  
 15 substituerede bis-(fenyl)-sulfon, poly(mercaptoalkyl)-substi-  
 tuerte bis-(hydroxyfenyl)-sulfider, poly(mercaptoalkyl)-sub-  
 stituerede bis-(hydroxyfenyl)-oxyder, poly(mercaptoalkyl)-sub-  
 stituerede bis-(fenyl)-oxyder, poly(mercaptoalkyl)-substituerede  
 bis-(klorfenyl)-alkaner og lignende.

Spesifikke eksempler er:

20 4-mercaptomethylfenyl-4',5'-dimercaptofenyl-methan  
 2,3-bis-(4,5-dimercaptomethylfenyl)-propan  
 2,3-bis-(4,6-dimercaptobutylfenyl)-butan  
 4-mercaptomethylfenyl-3',4'-dimercaptomethylfenyl-oxyd  
 25 4-mercaptomethylfenyl-3',4'-dimercaptomethylfenyl-sulfon  
 2,2-bis-(4,5-dimercaptoethylfenyl)-sulfid  
 3,4-dimercaptomethylfenyl-ester av carbonsyre  
 3,4-dimercaptoethylfenylesteren av maleinsyre  
 1,3,5-tri-(mercaptomethyl)-2,4,6-trimethylbenzen  
 2,2-bis-(3-butyl-4,5-dimercaptoethylfenyl)-hexan  
 30 1,3,5-tri-(4-mercapto-2-thiabutyl)-benzen  
 1,3,5-tri-(4-mercapto-2-oxabutyl)-benzen  
 2,3-bis-(4,5-dimercaptobutyl-3-klorfenyl)-butan  
 4-mercaptobutylfenyl-3',4'-dimercaptomethylfenyl-oxyd  
 35 3-mercaptobutylfenyl-2',4'-dimercaptobutylfenyl-oxyd

Andre polymercaptaner er trioxaner, trithianer, dioxa-  
 thianer, oxadithianer, oxaziner, triaziner, thiaziner, dithia-  
 ziner, dioxarsenoler, oxathiazoler, dithiazoler, triazoler,  
 dioxalaner, isoxazoler, isothiazoler, dioxaboriner, dioxaziner,

thiodiaziner og lignende, som har minst tre mercapto-substituerte radikaler bündet til nevnte ringer.

Spesifikke eksempler på disse er:

- 5 2,4,6-tris-( $\beta$ -mercaptoethyl)-1,3,5-trioxan  
 2,4,6-tris-( $\beta$ -mercaptoethyl)-1,3,5-trithian  
 2,4,6-tris-(mercaptomethyl)-1,3,5-trioxan  
 2,4,6-tris-(mercaptomethyl)-1,3,5-trithian  
 2,4,6-( $\beta$ -mercaptoethyl)-1,3-dioxa-5-thian  
 10 2,4,6-tris-( $\beta$ -mercaptoethyl)-1-oxa-3,5-dithian  
 2,4,5-tris-( $\beta$ -mercaptoethyl)-1,3-dioxalan  
 2,4,6-tris-( $\alpha$ -methyl $\beta$ -mercaptoethyl)-1,3,5-trioxan  
 2,4,6-tris-( $\beta$ -methyl- $\beta$ -mercaptoethyl)-1,3,5-trithian  
 2,4,6-tris-( $\beta$ -mercaptobutyl)-1,3,5-trioxan  
 2,4,6-tris-( $\beta$ -mercaptohexyl)-1,3,5-trithian  
 15 2,4,6-tris-( $\beta$ -fenyl- $\beta$ -mercaptoethyl)-1,3,5-trioxan  
 2,4,6-tris-( $\beta$ -cyclohexyl- $\beta$ -mercaptoethyl)-1,3,5-trioxan  
 2,4,6-trimercapto-1,3,5-trioxan  
 2,4,6-trimercapto-1,3,5-trithian  
 20 2,4,6-tris-(1-thia-4-mercaptobutyl)-1,3,5-trioxan  
 2,4,6-tris-(1-oxa-4-mercaptobutyl)-1,3,5-trioxan  
 2,3,6-tris-( $\beta$ -mercaptoethyl)-1,4-oxazin  
 2,4,6-tris-(3-mercaptopropyl)-1,3,5-triazin  
 2,4,6-tris-(mercaptomethyl)-1,3,5-triazin  
 2,4,6-tris-( $\beta$ -mercaptoethyl)-1-thia-3,5-diazin  
 26 Eksempler på polymercaptaner inneholdende minst 4 -SH grupper er polymercapto-substituerte ethere, såsom tri-(2,3-dimercaptopropyl)-ether av glycerol, di-(3,4-dimercaptobutyl)-ether av diethylenglycol, di-(2,3-dimercaptohexyl)-ether av 1,4-butandiol, di-(2,3-dimercaptocyclohexyl)-ether av 1,5-pentandiol, tri-(2,3-dimercaptopropyl)-ether av 1,2,6-hexantriol, di-(2,3-dimercaptopropyl)-ether av sulfonyldipropanol, di-(2,3-dimercaptoprooyl)-ether av 1,4-dimethylolbenzen, tri-(2,3-dimercaptobutyl)-ether av trimetylpropan, poly(2,3-dimercaptopropyl)-ether av polyallylalkohol, di-(3,4-dimercaptobutyl)-ether, di-(2,3-dimercaptopropyl)-ether, di-(2,3-dimercaptopropyl)-ether av resorcinol, di-(3,4-dimercaptohexyl)ether av resorcinol, tri-(3,4-dimercaptooctyl)-ether av 1,3,5-trihydroxybenzen, di-(2,3-dimercaptopropyl)-ether av 2,2-bis-(4-hydroxy-

- fenyl)-propan, di-(3,4-dimercaptobutyl)-ether av 2,2-bis-(4-hydroxyfenyl)-butan, tetrakis-(2,3-dimercaptopropyl)-ether av 1,1,2,2-tetra-(4-hydroxyfenyl)-ethan, tetrakis-(3,4-dimercaptobutyl)-ether av 1,1,5,5-tetra-(4-hydroxyfenyl)-pentan, di-(3,4-dimercaptohexyl)-ether av 2,2-bis-(4-hydroxyfenyl)-sulfon, di-(3,4-dimercaptobutyl)-ether av 2,2-bis-(4-hydroxy-5-methoxyfenyl)-1,1-diklorpropan og lignende.

Andre eksempler er de polymercapto-substituerte estere, såsom di-(2,3-dimercaptopropyl)-fthalat, di-(3,4-dimercaptobutyl)-tetraklorfthalat, di-(2,3-dimercaptopropyl)-terefthalat, di-(3,4-dimercaptohexyl)-adipat, di-(2,3-dimercaptobutyl)-maleat, di-(2,3-dimercaptopropyl)-sulfonyldibutytrat, di-(3,4-dimercaptooctyl)-thiodipropionat, di-(2,3-dimercaptohexyl)-citrat, di-(3,4-dimercaptoheptyl)-cyclohexandicarboxylat, poly(2,3-dimercaptopropyl)-ester av polyacrylsyre og poly(2,3-dimercaptohexyl)-ester av polymerhacrylsyre.

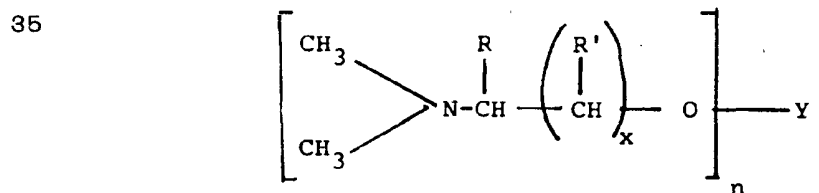
En av fordelene med denne oppfinnelse er at polymercaptanene ikke behøver å være begrenset til de som har  $\beta$ -aktiverende grupper, såsom hydroxyl-, ester-, fenyl- og nitrilgrupper. Mengden av polymercaptan er fra 0,1 til 1,50 ekvivalenter, fortrinnsvis fra 0,30 til 1,0 ekvivalent pr. ekvivalent polyepoxyd.

Når polymercaptanet er tilstede i mengder av fra 0,1 til 0,3 ekvivalent pr. ekvivalent polyepoxyd, kan det anvendes som et hjelpeherdemiddel, dvs. i kombinasjon med andre herdemidler, såsom amidoaminer, polyamider, alifatiske aminer og anhydrider. Oppfinnelsen lar seg utøve også under slike betingelser.

#### Katalysator

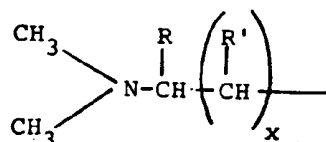
Katalysatoren som er tilstede i herdesystemet, er som ovenfor angitt.

Fortrinnsvis er katalysatoren minst én poly-[N,N-dimethylamino-alkyl]-ether av formelen



hvor R betegner hydrogen eller et rettkjedet eller forgrenet  
 alkylradikal med 1 - 10 carbonatomer, R' er hydrogen eller  
 et rettkjedet eller forgrenet alkylradikal med 1 - 10 carbon-  
 atomer, dimethylaminomethyl eller dimethylaminoethyl, x er 0,  
 1 eller 2, n er 1, 2, 3 eller 4, med detforbehold at der i én  
 5 og samme forbindelse er 2, 3 eller 4 dimethylaminogrupper, at  
 R-substituentene i én og samme forbindelse kan være like eller  
 forskjellige, at R'-substituentene i én og samme forbindelse  
 kan være like eller forskjellige og at x i én og samme for-  
 10 bindelse kan være like eller forskjellige, og Y er et alifatisk,  
 heterocyklisk, alicyklisk eller aromatisk radikal, med det for-  
 behold at når n er 1, er Y

15

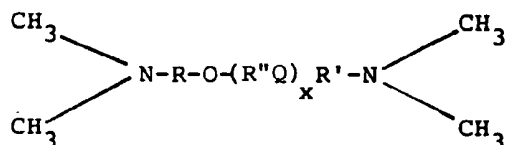


hvor R, R' og x har de ovenfor angitte betydninger.

20

Aller helst er katalysatoren i herdesystemet minst én  
 forbindelse av formelen:

25

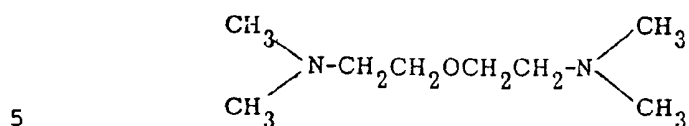


30

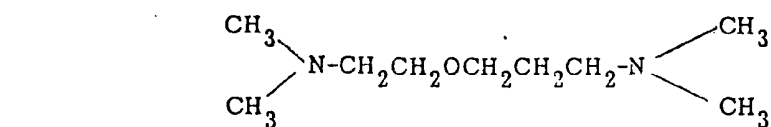
hvor R, R' og R'' betegner metylen, ethylen, n-propylen,  
 isopropylen eller isobutylen, idet R, R' og R'' i én og samme  
 forbindelse kan være like eller forskjellige, og x er 0 eller  
 1.

35

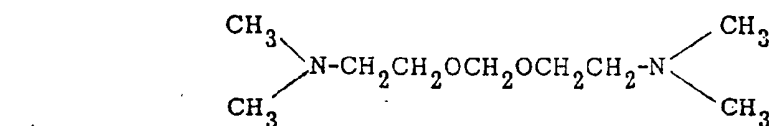
Eksempler på anvendelige katalysatorer er:



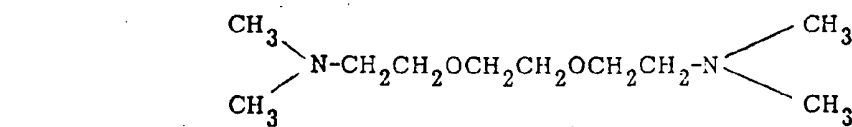
bis-[2-(N,N-dimethylamino)-ethyl]-ether



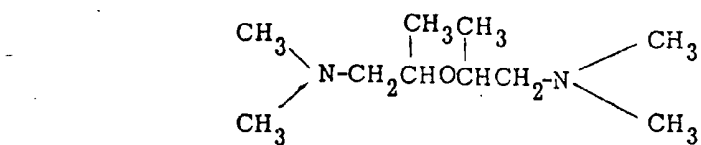
2-(N,N-dimethylamino)-ethyl-3-(N,N-dimethylamino)-n-propyl-ether



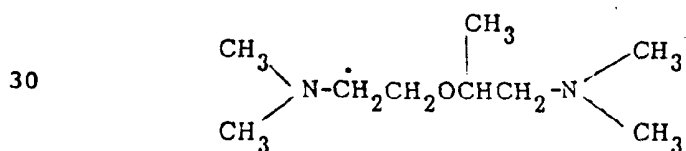
bis-(2-dimethylamino ethyl)-formal



2,2'-(ethylenedioxy)-bis-2-(N,N-dimethylethylamin)



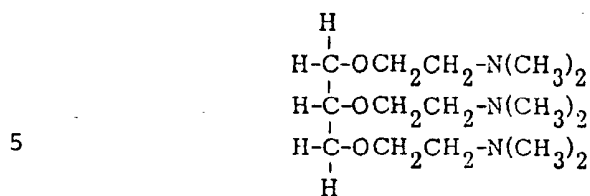
bis-[2-(N,N-dimethylamino)-1-methyl-ethyl]-ether



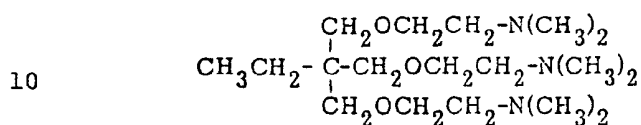
2-(N,N-dimethylamino)-ethyl- 2-(N,N-dimethylamino)-1-methyl-ethyl-ether

35

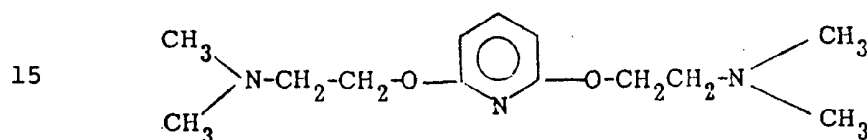




1,2,3-tri-(dimethylamino-ethoxy)-propan



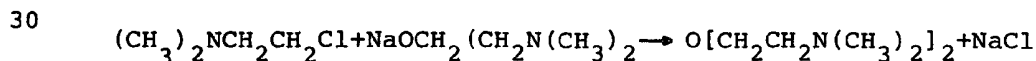
1,2,3-tri-(dimethylamino-ethoxy)-trimethylol-propan



De foretrukne tertiære aminether er [2-(N,N-dimethylamino)-ethyl]-ether og 2-(N,N-dimethylamino)-ethyl 3-(N,N-dimethylamino)-n-propylether.

Eksempelvis kan bis-[2-(N,N-dimethylamino)-ethyl]-ether fremstilles ved omsetning av bis-2-(klorethyl)-ether med et overskudd av dimethylamin. Denne syntese er beskrevet av Marxer et al., K Helv Chim Acta 34,924 (1951) og av Hromataka et al., Monatsh 84,349 (1953).

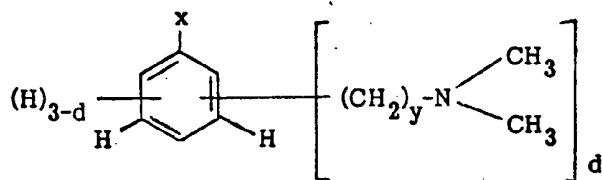
En annen fremstillingsmåte for denne forbindelse er å anvende den klassiske Williamson ether syntese under anvendelse f.eks. av dimethylaminoklorid, som vist i nedenstående ligning:



Denne fremgangsmåte kan benyttes for fremstilling av bis-[2-(N,N-dimethylamino)-1-methyl-ethyl]-ether og 2-(N,N-dimethylamino)-ethyl-2-(N,N-dimethylamino)-2thyl-2-(N,N-dimethylamino)-1-methyl-ethyl-ether, som beskrevet av Fakstorp et al., Acta Chemica Scandinavia 7, sider 134-139 (1953).

Dersom det ønskes at det herdede polyepoxyd skal ha større hårdhet og bedre vannbestandighet, kan de tertiære aminether anvendes sammen med konvensjonelle katalysatorer, såsom

co-katalysatorer, samtidig som de fortsatt bibeholder sine særegne egenskaper. Pr. 100 vektdeler epoxyd kan det være tilstede inntil 20 vektdeler, f.eks. fra 1,0 til 20 vektdeler, av minst ett organisk sulfid, tertiært fosfin eller tertiært amin som ikke har brodannende atomer i strukturen, som ikke har noe etheroxygen, og som har minst én tertiær aminogruppe. En foretrukken klasse av tertiære aminer for anvendelse som co-katalysatorer omfatter de forbindelser som resresenteres ved den følgende formel;



hvor d er helt tall fra 1 til 3, x er hydrogen eller hydroxyl, og y er 1 eller 2.

Innbefattet blant slike aminer er benzyldimethylamin; dimethylaminomethylfenol; dimethylaminoethylfenol; 2,4-di-(dimethylaminomethyl)-fenol; 2,4,6-tri-(dimethylaminomethyl)-fenol;  $\alpha$ -methylbenzyldimethylamin og lignende.

Andre tertiære aminer som kan anvendes, er dimethylcyclohexylamin; N,N-dimethylpiperazin, dimethylaminoethanol; N-methyl-diethanolamin; triethylamin; N-methylmorfolin; tetramethyl-1,3-butandiamin; tetramethylethyldiamin; 1,2,4-trimethylpiperazin; 1-methyl-imidazol; N-methyl-4-(2-dimethylaminoethyl)-piperazin; N,N,N-tris-(dimethylaminopropyl)-synhexahydrotriazin; N-(2-dimethylaminoethyl)-morfolin; octadecyldimethylamin; hexadecyldimethylamin.

Anvendelige sulfider er f.eks. dibutylsulfid, dioctylsulfid, dicyclohexylsulfid, osv., mens anvendbare fosfiner er triamylfosfin, trifenylfosfin, tributylfosfin, osv.

En uvanlig karakteristisk egenskap ved epoxy/mercaptan-reaksjonen rent generelt er en innledningsperiode hvor den katalyserte blanding forblir flytende og håndterlig, hvilken periode etterfølges av en skarp overgang når herdingen begynner. Dette indikeres ved utvikling av varme, hvilket raskt etterfølges av geldannelse. Disse trinn fremtrer langt mer

markert for mercaptanherdede epoxyharpikssystemer enn for andre klasser av epoxyherdemidler, hvor overgangen fra væske-tilstand til geltilstand ved omgivelsestemperatur og lave temperaturer skjer langt mer gradvis, spesielt ved omsetning  
5 av små mengder. Dette følger av den mercaptan/epoxy-reaksjonsmekanisme som beskrives av Tanaka og Mika i "Epoxy Resins" redigert av May og Tanaka, utgitt av Marcel Dekker (1973), se side 168, reaksjon (28). Den væskeformige begynnelsestilstand, eller brukstiden, er viktig for materialets praktiske og  
10 kommersielle anvendelse, idet systemet må tillate påføring, støping eller annen håndtering før det inntreter gældannelse.

Det har vist seg at de tertiære aminethere kan danne komplekser med eller omsettes med visse svakt sure materialer under dannelse av ikke-kvarterniserte salter som forlenger den  
15 væskeformige begynnelsestilstand. Disse materialer er kjent som inhibitorer for igangsettelsen av herdingen.

Denne teknologi er tidligere blitt beskrevet for regulering av tertiære aminer, såsom 2,4,6-tri-(dimethylamino-methyl)-fenol, når epoxyharpikser herdes ved homopolymerisering  
20 ved forhøyede temperaturer i fravær av polymercaptaner; se "Physical Properties of 2,4,6-Tri-Dimethylaminoethyl Phenol Triacetate" av Bondi og Parry, journal of Physical Chemistry, 60,1406 (1956). Det har uventet vist seg at selv når man ved anvendelse av de spesielle tertiære aminetherkatalysatorer for-  
25 lenger innledningsperioden f.eks. 10 ganger ved å la katalysatoren inngå dannelse av ikke-kvarterniserte salter, gir de nye tertiære aminethere et gelpunkt som er like skarpt som når det ikke foretas noen slik saltdannelse. Det har med andre ord vist seg at en forlengelse av håndteringstiden for  
30 den katalyserte epoxy/mercaptan-blanding ved hjelp av denne teknikk ikke skjer på bekostning av herdehastigheten når herdingen først har begynt. Denne kjensgjerning har betydelig kommersiell verdi.

Inhibitoren for igangsettelsen av herdingen kan være  
35 én eller flere valgt blant hvilke som helst organiske forbindelser med svakt sur pH eller med en pKa som er større enn ca. 3.5 og fortrinnsvis større enn ca. 4,0, og som er lavere enn for det tilstedeværende polymercaptan (polymercaptaner har

pKa-verdier fra ca. 6,5 til ca. 10,5). Dersom inhibitoren er for sterkt sur, slik tilfellet vil være for mineralsyrer, kan den tertiære aminether bli fullstendig deaktivert og kan nødvendiggjøre ekstern oppvarming for å frembringe nedbrytning av saltkomplekset. De organiske syrer og sure estere foretrekkes. Særlig foretrekkes organiske mono- og polycarboxylsyrer med pKa større enn ca. 4,0 og med begrenset vannoppløselighet, som danner salter som er oppløselige i polymercaptaner ved lagring ved omgivelsestemperaturer, såsom n-octansyre, 2-ethylhexansyre, pelargonsyre, decansyre, neo-decansyre, naphthensyre, laurinsyre, oljesyre, ravsyre, adipinsyre, azelainsyre og isostearinsyre. Andre inhibitorer for igangsettelsen av herdingen er sure estere, såsom tris-(2-klorethyl)-fosfat og tris-(2,3-dibrompropyl)-fosfat. De foretrukne inhibitorer for igangsettelsen av herdingen er isostearinsyre, oljesyre og naphthensyre.

Forholdet mellom inhibitorens sure gruppe, f.eks. en carboxylgruppe, og de tertiære nitrogenatomer i den tertiære aminether bestemmer innledningsperiodens lengde, idet innledningsperiodens lengde øker med økende mengde sure grupper. Mengdeforholdet mellom sure grupper og tertiært nitrogen kan være fra 0,005:1,0 til 1,0:1,0. Mengdeforhold i området fra 0,01:1,0 til 0,20:1,0 foretrekkes.

Saltene kan fremstilles ved enkelt blanding av den tertiære aminether med inhibitoren for igangsettelse av herdingen, med eller uten ekstern oppvarming og i nærvær eller fravær av flyktige oppløsningsmidler som reaksjonsmedium, avhengig av typen av inhibitor som benyttes. Disse salter kan blandes med andre co-katalysatorer, deri innbefattet andre tertiære aminkatalysatorer, idet den erholdte blanding så tilsettes til polymercaptankomponenten. Inhibitoren kan på forhånd blandes med blandingen av tertiære aminethere og andre co-katalysatorer, dersom sådanne anvendes, hvoretter den erholdte blanding tilsettes til polymercaptanet. De tertiære aminethere kan, i nærvær eller fravær av eventuelle andre co-katalysatorer, bringes til kompleksdannelse in situ i polymercaptanet ved oppløsning av det sure materiale i blandingen av katalysert polymercaptan. Slike materialer som er nøytralisert in situ, når en likevektstilstand etter kort tid ved romtemperatur, hvilket indikeres ved måling av brukstiden som funksjon av

tiden, fra tidspunktet for tilsetningen av syre. Likevekter nådd når brukstiden opphører å endres med tiden. Bemerk at når inhibitoren for igangsettingen av herdingen tilsettes til katalysatoren før denne blandes med et tertiært amin anvendt som co-katalysator, eller tilsettes til blanding av katalysatoren og det tertiære amin anvendt som co-katalysator, vil inhibitoren for igangsettingen av herdingen være i likevekt med begge og således danne ikke-kvarterniserte salter med begge. Dette forstyrrer på ingen måte funksjonen av inhibitoren for igangsettingen av herdingen.

Det har videre vist seg at herdeblandinger av poly-mercaptaner, tertiære aminether, inhibitorer for igangsettelsen av herdingen og eventuelle co-katalysatorer eller andre materialer som anvendes for fremstilling av epoxyharpikser, på samme måte som ikke-modifisert tertiær aminether er tilstrekkelig stabile under lagring ved omgivelsestemperatur til at de kan anvendes kommersielt.

#### Tilleggsbestanddeler

Herdbare polyepoxydmaterialer inneholdende det nye herdesystem ifølge oppfinnelsen kan også inneholde konvensjonelle fyllstoffer, ekstendere, oppløsningsmidler og lignende. Når f.eks. de herdbare polyepoxydmaterialer skal anvendes som beskyttende overtrekk, kan de vanlig anvendte organiske oppløsningsmidler benyttes, såsom f.eks. aromatiske hydrocarboner, såsom benzen, toluen og xylene, ketoner, såsom methylethylketon og methylisobutylketon, ethere såsom dioxan, tetrahydrofuran, tetrahydropyran, Cellosolve<sup>®</sup> og derivater derav, såsom Cellosolve<sup>®</sup>-acetat (ethylenglycolmonoethyletheracetat), Carbitol<sup>®</sup>, og derivater derav, såsom Carbitol<sup>®</sup>-acetat (diethylenglycolmonoethyletheracetat), høyere polyethylen- og polypropylenglycolethere og -etherestere og lignende, samt blandinger av slike. På tilsvarende måte kan det benyttes fyllstoffer, såsom sand, kiselsyremel, aluminiumsilikat, leire, asbest, wollastonitt, barytter, marmorspon, marmorstøv, glassfibere, carbon black, titandioxyd og lignende, når de herdbare polyepoxydmaterialer skal anvendes f.eks. forseglingsmaterialer eller klebemidler, eller i støpte plater eller lignende. De sammensatte materialer kan også inneholde katalysatoraktivatorer.

såsom hydroxyforbindelser, f.eks. alkoholer. Det kan likeledes benyttes midler for å øke fleksibiliteten, såsom epoxyderte glycoler, høymolekylære dimercaptopolysulfid-polymerer såsom Thiokol<sup>®</sup> LP-3 og epoxy-avsluttede copolymerer såsom "Kelpoxy G272-100" (Spencer Kellogg) og myknere, såsom dibutylfthalat. Mengden av fyllstoff kan variere fra 0 til 80 volum%, beregnet på den totale blanding. Bemerk at det utvises forsiktighet ved anvendelse av hjelpematerialer av sur karakter, dersom det ikke ønskes å forsinke herdingen.

For å forbedre lukten kan det også innlemmes et luktstoff eller en deodorant i blandingen. Vanligvis benyttes fra 0,1 til 0,4 vekt% luktstoff, beregnet på vekten av herdemidlet.

Der er mange applikasjoner for hvilke det er ønskelig å anvende et herdbart polyepoxymateriale i form av en film.

Eksempelvis vil det være meget ønskelig å benytte herdbare polyepoxydmaterialer inneholdende konvensjonelle reflekterende materialer (til hvilke den herdede polyepoxydharviks kleber) i form av relativt tynne strimler, f.eks. fra 0,0127 til

1,524 mm tykke, på veibaner med betong- eller asfaltdekke for

å gi holdbare trafikk kontrollmarkeringer, såsom kjørefeltmarkeringer, stopplinjer og andre varslingsmarkeringer eller retningsgivende markeringer. Ved slike anvendelser vil den vanligvis gode hefteevne, seighet og bestandighet av polyepoxyharpikser være meget nyttige egenskaper, og det vil være nødvendig med den hurtige herding som polymercaptan-epoxysystemet gir. Å anvende det her beskrevne herdesystem, som virker raskt og likevel gir herdede filmer som oppviser de ønskede egenskaper.

På tilsvarende måte er polyepoxyder nyttige for mange klebeformål, såsom for festing av metall til metall, festing av ny betong til gammel betong, festing av elektrisk armatur til vegger og tak, festing av trafikkmerker på veier, i epoxyharpiksklebemidler for reparasjoner og lignende i hjemmet, som beskyttende overtrekk på mange metaller, eller som forseglingsmaterialer for skjøter i betongvegger eller tak av betongplater.

Også for disse formål vil de her beskrevne herdesystemer gjøre det mer praktisk å anvende herdbare polyepoxyder.

Ved anvendelse av de her beskrevne herdesystemer vil dessuten polyepoxydfilmer og -overtrekk kunne herdes hurtigere og mer fullstendig ved lavere temperaturer, selv ved så lave

temperaturer som  $-18^{\circ}\text{C}$ , spesielt på basiske eller nøytrale overflater eller substrater, såsom portlandcementbetong og lignende, enn det hittil har vært mulig ved anvendelse av kjente katalysatorsystemer. Følgelig blir også andre konstruksjonsarbeider som krever klebeoperasjoner, mulige også ved lavere temperaturer, hvorved arbeidsåret kan utvides til å omfatte også de kaldere måneder. Som tidligere angitt er alle andre kjente herdemidler for anvendelse ved omgivelsenes temperatur, såsom alifatiske aminer, amidoaminer og polyamidharpikser langt mer avhengige av den eksterne temperatur og filmtykkelsen, hva herdetiden angår.

Dessuten er de her beskrevne katalysatorer vanligvis lavviskøse væsker som lett lar seg innlemme i herdesystemet på praktisk talt et hvilket som helst trinn i prosessen.

Disse aktivatorer oppviser ikke den ovenfor omtalte stagnering i hårdhetsutviklingen eller den markerte reduksjon av begynnelsesreaksjonshastigheten etter at herdingen har begynt, slik tilfellet er med triethyldiamin og andre tertiære aminer hvor det har inntrådt ringdannelse.

Det var i høyeste grad uventet at de katalysatorer som her er beskrevet, og som hverken oppviser den lave grad av sterisk hindring som kjennetegner de tertiære aminer hvor det er inntrådt ringdannelse, eller basisiteten av andre tertiære aminer, har vist seg å fremme en hurtigere og mer fullstendig reaksjon mellom polyepoxyder og polymercaptaner enn andre typer, spesielt ved lave temperaturer. De er mer effektive enn de tertiære aminer hvor det er inntrådt ringdannelse, ved at de fortsetter å være effektive gjennom hele tverrbindingsreaksjonstrinnet til tross for den større begynnelseshastighet for de tertiære aminer hvor det er inntrådt ringdannelse, hvilke sistnevnte deretter blir inhibert.

For en mer fullstendig forståelse av oppfinnelsen vises det til de følgende eksempler, hvor herdehastigheten, brukstiden og herdetiden for tynne filmer ble målt som beskrevet nedenfor. Forholdet mellom brukstid og herdetid for tynn film ble beregnet som angitt nedenfor.

Herdehastighet: Utvikling av hårdhet som bestemt ved anvendelse av et Barcol-apparat for testing av hårdhet (Barcol Hardness Tester), modell 935 (plastmodell) anbragt på den øvre

overflate av en tynn film av tykkelse ca. 0,762 mm. Til å begynne med foretas avlesning fra hvert annet til hvert femte minutt. Det foretas hyppige avlesninger i de to første timer, når herdingen foretas ved 25°C, og hyppige avlesninger i de 5 første fire timer når herdingen utføres ved 5°C, deretter hver dag inntil hårdhetsavlesningene er konstante.

Brukstid: Den tid det tar å danne en gel for en 15 g masse av tykkelse ca. 5,08 mm som på forhånd er blitt kondisjonert ved 25°C.

10 Herdetid (geltid) for tynn film: Tiden det tar for en ca. 0,762 mm tykk film å herdes såpass at den kan berøres, som indikert ved forsiktig prøving med en mekanisk tunge. Testingen foretas ved 25°C og 5°C. For testing ved 5°C forhåndskjøles epoxyharpiksen og herdemidlet før blanding foretas ved 5°C.

15 P.R. (ratio of pot-life to thin film set time) forholdet mellom brukstid og herdetiden for tynn film: bestemmes ved beregning.

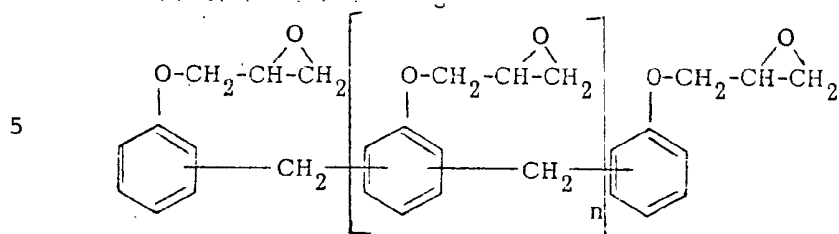
Tid inntil Barcol 0 (håndteringsstyrke) og tid inntil Barcol 40 (bruksstyrke): bestemmes ved avsetning av avleste 20 verdier på halvlogaritmisk papir som funksjon av tiden avsatt på den logaritmiske skala, med påfølgende ekstrapolering til Barcol 0 og interpolering til Barcol 40 eller hyppige målinger av Barcol-hårdheten, hvorved de nøyaktige tidspunkter på hvilke disse verdier nåes, lar seg bestemme.

#### 25 Eksempel 1

Et epoxyherdemateriale ble fremstilt ved at man ved romtemperatur blandet sammen (a) 36 vektdeler av det nedenfor beskrevne polymercaptan, (b) 36 vektdeler limonendimercaptan og (c) 0,5 vektdel 2-(N,N-dimethylamino)-ethyl-3-(N,N-dimethylamino)-n-propylether-katalysator. Det anvendte polymercaptan var basert på et propylenoxyd-derivat av pentaerythritol av molekylvekt ca. 400 - 410, som ble omsatt med epiklorhydrin. Det beholdte epiklorhydrin-addukt dehydrokloreres med natriumhydroxyd for dannelselse av polyepoxydet, som så med 35 hydrogensulfid overføres til et polymercaptan av molekylvekt ca. 870, en viskositet på 15.000 cps (brookfield-viskositet og en mercaptanekvivalent vekt på 280. Det kjennetegnes ved en hydroxylgruppe i  $\beta$ -stilling til hver mercaptangruppe.

Epoxyharpiksen var en enkel blanding av (a) 62,5 vekt-

deler av en epoxy-novolakkharpiks av strukturen



10 hvor n er 1,6, og som har en epoxydekvivalent vekt på 176 - 181 og en viskositet på 20.000 - 50.000 cps ved 51,7°C og (b) 37,5 vektdeler neopentylglycoldiglycidylether.

Epoxyherdematerialet og epoxyharpiksen ble blandet manuelt ved romtemperatur. Forsøkets begynnelse ble satt til begynnelsen av blandeoperasjonen.

15 Eksempel 2

Eksempel 1 ble gjentatt, bortsett fra at det var tilstede 1,5 vektdeler av katalysatoren i herdematerialet.

Eksempel 3

20 Eksempel 1 ble gjentatt, bortsett fra at 3,0 vektdeler av katalysatoren var tilstede i herdematerialet.

Eksempel 4

Eksempel 1 ble gjentatt, bortsett fra at 5,0 vektdeler av katalysatoren var tilstede i herdematerialet.

Eksempel 5

25 Eksempel 1 ble gjentatt, bortsett fra at 7,0 vektdeler av katalysatoren var tilstede i herdematerialet.

Eksempel 6

30 Eksempel 1 ble gjentatt, bortsett fra at katalysatoren ble erstattet med 3,5 vektdeler 2,4,6-tri-(dimethylaminomethyl)-fenol.

De nedenfor sammenstilte data ble oppnådd under anvendelse av de ovenfor beskrevne testmetoder utført ved 25°C.

	Brukstid (min)	Herdetid for tynn film (min)	P.R.	Tid inntil Barcol 0 (min)	Tid inntil Barcol 40 (min)
Eksempel 1	26,0	32,0	1,2	79,0	150,0
Eksempel 2	12,5	15,0	1,2	22,0	73,0
5 Eksempel 3	8,5	9,5	1,1	15,0	18,5
Eksempel 4	6,5	8,0	1,2	12,5	14,5
Eksempel 5	6,0	7,0	1,2	10,5	11,0
Eksempel 6	18,0	21,5	1,2	30,0	52,0

Et par kontrollforsøk ble utført som følger:

10 Eksempel 7 (sammenligningsforsøk)

Polyepoxyharpiks-bestanddelen var 100 vektdeler av diglycidyletheren av 2,2-bis-(4-hydroxy-fenyl)-propan, med en funksjonalitet på ca. 2 og en epoxyekvivalent vekt på 190.

15 Herdekomponenten var en enkel blanding av 60 vektdeler av det i eksempel 1 beskrevne polymercaptan og 6 vektdeler 2,4,6-tri-(dimethylaminomethyl)-fenol som katalysator. De to komponenter ble bragt sammen og blandet manuelt ved romtemperatur. Testingen ble utført som ovenfor beskrevet.

Eksempel 8 (Sammenligningsforsøk)

20 Eksempel 7 ble gjentatt, bortsett fra at katalysatoren ble erstattet med 6 vektdeler 2-(N,N-dimethylamino)-ethyl 3-(N,N-dimethylamino)-n-propylether. De følgende data ble oppnådd under anvendelse av de ovenfor beskrevne testmetoder, utført ved 25°C.

	Brukstid (min)	Herdetid for tynn film (min)	P.R.	Tid inntil Barcol 0 (min)
Eksempel 7	3,0	3,5	1,2	70,0
Eksempel 8	2,5	3,0	1,2	30,0

Eksempel 9

30 Eksempel 1 ble gjentatt, bortsett fra at katalysatoren ble erstattet med 2,86 vektdeler av en blanding av 70 vektdeler triethylendiamin og 30 vektdeler dipropylenglycol.

Eksempel 10

35 Eksempel 1 ble gjentatt, bortsett fra at katalysatoren ble erstattet med 2,86 vektdeler av en blanding av 70 vektdeler bis-[2-(N,N-dimethylamino)-ethyl]-ether og 30 vektdeler dipropylenglycol. De nedenstående data ble oppnådd under anvendelse av den ovenfor beskrevne metode, utført ved 25°C.

	<u>Brukstid (min)</u>	<u>Herdetid for tynn film (min)</u>	<u>P.R.</u>
Eksempel 9	3,5	4,0	1,1
Eksempel 10	8,0	10,0	1,2

5

	Eksempel 9		Eksempel 10	
	<u>Min. fra på- begynt blanding</u>	<u>Barcol Hårdhet</u>	<u>Min. fra på- begynt blanding</u>	<u>Barcol hårdhet</u>
	26,5	0	35	0
10	31,0	7	45	15
	36,5	12	60	16
	50,5	12	71	23
	64,5	16	85	40
	81,5	15		

15

De følgende eksempler illustrerer de tertiære amin-etheres evne til å katalysere allylmercaptaner, dvs. de mercaptaner som ikke har  $\beta$ -aktiverende grupper, såsom hydroxylgrupper, estergrupper, nitrilgrupper og lignende.

20 Eksempel 11

Den anvendte epoxyharpiks var 100 vektdeler av en diglycidylether av 2,2-bis-(4-hydroxyfenyl)-propan, med en viskositet på ca. 14.000 cpa og en epoxydekvivalent vekt på 190.

25

Herdemidlet var en enkel blanding av 75 vektdeler av det nedenfor beskrevne polymercaptan og 0,5 vektdel 2-(N,N-dimethylamino)-ethyl-3-(N,N-dimethylamino)-n-propylether.

Polyepoxyharpiksen og herdemidlet ble blandet sammen ved romtemperatur.

30

Polymercaptanet var basert på allyletheren av propoxylert pentaerythritol og var fremstilt som beskrevet i eksempel 1 i US patentskrift 4 092 293. Dette polymercaptan har strukturen:

35

	<u>Struktur</u>	<u>Midlere antall side- kjeder pr. molekyl</u>
5	(OH)	0,49
	(OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> )	0,25
	(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S <sub>1/2</sub> )	1,12
	(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH)	<u>2,14</u>
	Sum:	4,00

hvor R er en propoxylert pentaerythritolgruppe med en molekylvekt på ca. 400. Polymercaptanets mercaptanekvivalent er 3,39 mek/g. Dets svovelinnhold er 13,7 vekt%, og viskositeten er 5,4 poise ved 25°C.

#### Eksempel 12

Eksempel 11 ble gjentatt, bortsett fra at 6 vekt% katalysator ble anvendt i herdemiddelkomponenten og at polyepoxydharpiksen og herdemidlet ble blandet i forholdet 100:81 på vektbasis.

#### Eksempel 13

Eksempel 11 ble gjentatt, bortsett fra at 10 vektdele katalysator ble benyttet i herdemiddelkomponenten og at polyepoxydharpiksen og herdemiddelkomponenten ble blandet i vektforholdet 100:85.

#### Eksempel 14

Eksempel 11 ble gjentatt, bortsett fra at 15 vektdele katalysator ble benyttet i herdemiddelkomponenten og at polyepoxydharpiksen og herdemiddelkomponenten ble blandet i vektforholdet 100:90.

#### Eksempel 15

Eksempel 11 ble gjentatt, bortsett fra at 20 vektdele katalysator ble benyttet i herdemiddelkomponenten og at polyepoxydet og herdemiddelkomponenten ble blandet i vektforholdet 100:95.

#### Eksempel 16

Eksempel 11 ble gjentatt, bortsett fra at 0,5 vektdele 2,4,6-tri-(dimethylaminometyl)-fenol ble benyttet som katalysator i herdemiddelkomponenten og at polyepoxydet og herdemiddelkomponenten ble blandet i vektforholdet 100:75,5.

#### Eksempel 17

Eksempel 11 ble gjentatt, bortsett fra at 6 vektdele

2,4,6-tri-(dimethylaminomethyl)-fenol ble benyttet som katalysator i herdemiddelkomponenten og at polyepoxydet og herdemiddelkomponenten ble blandet i vektforholdet 100:81.

5 De følgende data ble oppnådd under anvendelse av de ovenfor beskrevne testmetoder, utført ved 25°C.

Eksempel	Brukstid (min)	Herdetid for tynn film (min)	Barcol hårdhet etter 24 h
11	16	18	0
12	5	6	60
13	6	7	79
10 14	5	6	75
15	5	6	79
16	67	69	0
17	40	41	16

#### Eksempel 18

15 I dette eksempel var polyepoxydet det samme som i eksempel 1.

Herdemiddelkomponenten var en enkel blanding av (a) 44,83 vektdeler av polymercaptanet ifølge eksempel 1, (b) 44,832 vektdeler limonendimercaptan, (c) 2,491 vektdeler 2-  
20 (N,N-dimethylamino)-ethyl-3-(N,N-dimethylamino)-n-propylether, (d) 7,472 vektdeler 2,4,6-tri-(dimethylaminomethyl)-fenol og (e) 0,373 vektdel av en parfymert deodorant (Veilex<sup>®</sup> fra Monsanto).

25 Herdemiddelkomponenten og polyepoxydet ble blandet manuelt i mengdeforholdet 100 vektdeler av polyepoxydet til 83 vektdeler av herdemiddelkomponenten.

#### Eksempel 19

30 Eksempel 18 ble gjentatt, bortsett fra at 0,026 vektdelt 2-ethylhexansyre ble tilsatt til 83 vektdeler av herdemiddelkomponenten. Blandingsforholdet mellom polyepoxydet og herdemiddelkomponenten var 100:83,2026 på vektbasis.

#### Eksempel 20

35 Eksempel 18 ble gjentatt, bortsett fra at 0,5180 vektdel 2-ethylhexansyre ble tilsatt til 83 vektdeler av herdemiddelkomponenten. Blandingsforholdet mellom polyepoxydet og herdemiddelkomponenten var 100:83,5180 på vektbasis.

#### Eksempel 21

Eksempel 18 ble gjentatt, bortsett fra at 0,9980 vekt-

del 2-ethylhexansyre ble tilsatt til 83 vektdeler av herdemiddelkomponenten. Blandingsforholdet mellom polyepoxydet og herdemiddelkomponenten var 100:83,9980 på vektbasis.

Eksempel 22

5 Eksempel 18 ble gjentatt, bortsett fra at 1,5208 vektdeler 2-ethylhexansyre ble tilsatt til 83 vektdeler av herdemiddelkomponenten. Blandingsforholdet mellom polyepoxydet og herdemiddelkomponenten var 100 vektdeler polyepoxyd til 84,5208 vektdeler herdemiddelkomponent.

10 De nedenstående data ble oppnådd under anvendelse av de ovenfor beskrevne testmetoder, som ble utført ved 25°C dersom ikke annet er angitt .

15

20

25

30

35

152135

36

Eksempel	Brukstid (min)	Herdetid for tynn film (min)	P.R.	Tid inn- til Bar- col 0 (min)	Tid inn- til Bar- col 40 (min)	Barcol hårdhet etter 5 dager	Barcol hårdhet etter 5 dager ved 5°C	Brukstid ved 5°C	Herdetid for tynn film ved 5°C (min)	P.R. ved 5°C
13	6,5	10,5	1,62	25	30	00	76	14,0	26,0	1,08
19	10,5	14,5	1,30	29	45	00	76	20,0	11,0	1,65
20	15,0	19,0	1,27	37	50	00	76	35,5	49,5	1,39
21	22,5	26,0	1,16	49	60	79	76	54,5	63,5	1,17
22	32,0	35,0	1,09	62	71	00	74	70,0	78,0	1,00

Tilsvarende resultater ble oppnådd med laurinsyre, pelargon-  
syre, azelainsyre, isostearinsyre, oljesyre, neo-decansyre og  
naffthensyrer.

Eksempel 23

5 Polyepoxydet og herdemiddelkomponenten var de samme som  
i eksempel 18. Imidlertid ble 3,3 vektdeler isostearinsyre  
tilsatt ved enkel innblanding i herdemiddelkomponenten. Bland-  
ingsforholdet mellom polyepoxydet og herdemiddelkomponenten var  
100 vektdeler polyepoxyd til 86,3 vektdeler herdemiddelkomponent  
10 inneholdende isostearinsyre.

De følgende data ble oppnådd under anvendelse av de tid-  
ligere beskrevne testmetoder, utført ved 25°C.

	Brukstid (min)	Herdetid for tynn film (min)	P.R.	Tid inn- til Bar- col 0 (min)	Tid inntil Barcol 40 (min)	Barcol hårdhet etter 48 h
15	34	38,5	1,12	66	82	75

Eksempel 24

Herdemiddelkomponenten besto av en blanding av (a) 44,832  
20 vektdeler limonendimercaptan, (b) 44,832 vektdeler av poly-  
mercaptanet ifølge eksempel 1, (c) 2,491 vektdeler 2-(N,N-  
dimethylamino)-ethyl-2-(N,N-dimethylamino)-n-propylether og  
(d) 7,472 vektdeler 2,4,6-tri-(dimethylaminomethyl)-fenol og  
(e) 0,373 vektdel av en parfymert deodorant (Veilex<sup>®</sup> 05057  
25 fra Monsanto).

Polyepoxydet var en blanding av (a) 33 vektdeler 2,2-  
bis-[4-(2',3'-epoxy-propoxy)-fenyl]-propan, (b) 45 vektdeler  
av epoxy-novolakkharpiksen ifølge eksempel 1 og (c) 22 vekt-  
deler neopentylglycoldiglycidylether. Blandingsforholdet mellom  
30 polyepoxyd og herdemiddel var 100 vektdeler polyepoxyd til  
81 vektdeler herdemiddel. De nedenstående data ble oppnådd  
under anvendelse av de ovenfor beskrevne testmetoder, utført  
ved 25°C.

	Brukstid (min)	Herdetid for tynn film (min)	P.R.	Tid inntil Barcol 0 (min)	Tid inntil Barcol 40 (min)	Barcol hård- het etter 5 dager
35	6,0	11,0	1,8	16,5	26,0	85

Eksempel 25

5 Dette eksempel viser et mercaptanherded polyepoxyd-  
materiale som inneholder fyllstoffer, thixotrope midler,  
strømningsmodifiserende midler, og adhesjonsmodifiserende  
midler, foruten en aktivator ifølge oppfinnelsen.

10 Polyepoxydharpiksen var den samme som den i eksempel  
24 beskrevne. I 100 vektdele av denne harpiks ble det dis-  
pergert 5 vektdele titandioxyd og 95 vektdele wollastonitt  
(surnet kalsiummethasilikat) under anvendelse av en standard  
pigmentblander som ga store skjærkrefter (Premier Dispersator).  
Til denne dispersjon ble det tilsatt 0,1 vektdele av et poly-  
acrylat-fuktemiddel ("Modaflo" markedsført av Monsanto Indu-  
15 strial Chemicals Co.) og 2,0 vektdele av en kortfibret, meget  
ren chrysotil-asbest ble blandet grundig inn i dispersjonen.

15 Herdemiddelkomponenten besto av 80,9536 vektdele av  
det i eksempel 24 beskrevne polymercaptan-herdemiddelmateri-  
ale blandet med 0,5061 vektdele isostearinsyre, 1,65 vektdele  
av et mercaptosilan-koblingsmiddel (Union Carbide "A-1893"),  
1,31 vektdele 2,4,6-tri-(dimethylaminomethyl)-fenol, 121,66  
20 vektdele wollastonitt, som ble dispergert i systemet, 1,99  
vektdele "ThixatrolST" (et thixotropt middel på basis av  
en hydrogenert beverolje markedsført av N.L. Industries, Inc.),  
som ble dispergert i systemet under oppvarming (60°C), og  
0,03 vektdele carbon black som likeledes ble dispergert i sys-  
25 temet.

Blandingsforholdet var 1 vektdele av herdemiddelkomponenten  
til 0,9879 vektdele harpiks. De følgende data ble oppnådd under  
anvendelse av de ovenfor beskrevne testmetoder, som ble utført  
ved 25°C.

30	Brukstid (min)	Herdetid tynn film (min)	P.R.	Tid inn- til Bar- col 0 (min)	Tid inn-Barcol til Bar- col 40 (min)	Barcol hårdhet etter 24h
Eksempel 25	10	11	1,1	25	30	70

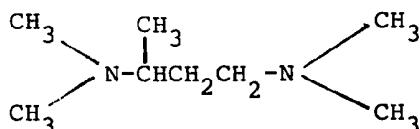
35 For å vise den særpregede virkning av ethergruppene som  
inneholdes i de tertiære aminetere, ble lignende strukturer,  
deriblant konvensjonelle kommersielle katalysatorer, sammen-  
lignet med de her beskrevne strukturer ved to temperaturer.  
Hver katalysator inneholdt 30 vekt% dipropylenglycol som  
fortynningsmiddel for direkte sammenligning med den kommer-

sielle tertiære aminether, til hvilken dipropylenglycol på forhånd var blitt tilsatt.

Eksempel 26

Det ble benyttet samme epoxyharpiks som i eksempel 1.

- 5 Også epoxyherdemidlet var det samme som i eksempel 1. Imidlertid ble der som katalysator, i stedet for 2-(N,N-dimethylamino)-ethyl-3-(N,N-dimethylamino)-n-propylether, anvendt 2,86 vektdeler av en blanding av 70 vektdeler N,N,N',N'-tetramethyl-1,3-butan-diamin og 30 vektdeler dipropylenglycol
- 10 Blandingsforholdet epoxyharpiks:herdemiddel var 100:74,86 på vektbasis.



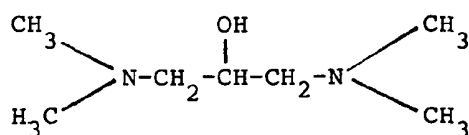
15

N,N,N',N'-tetramethyl-1,3-butan-diamin

Eksempel 27

- Eksempel 26 ble gjentatt, bortsett fra at 2,86 vektdeler av en blanding av 70 vektdeler N,N,N',N'-tetramethyl-1,3-diamino-propanol og 30 vektdeler dipropylenglycol ble benyttet som katalysator.

20

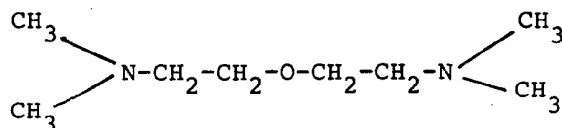


25

Eksempel 28

- Eksempel 26 ble gjentatt, bortsett fra at katalysatoren var 2,86 vektdeler av en blanding av 70 vektdeler bis-[2-(N,N-dimethylamino)-ethyl]-ether og 30 vektdeler dipropylenglycol.

30



35

De følgende data ble oppnådd under anvendelse av de ovenfor beskrevne testmetoder, utført ved 25°C.

	Brukstid (min)	Herdetid for tynn film (min)	P.R.	Tid inntil Barcol 0 (min)	Tid inntil Barcol 40 (min)
Eksempel 26	9	12,0	1,3	48	>150
5 Eksempel 27	15	14,5	1,3	49	>150
Eksempel 28	8	10,0	1,2	32	85

Resultater ved 5°C:

	Brukstid (min)	Herdetid for tynn film (min)	P.R.	Tid inntil Barcol 0 (min)	Tid inntil Barcol 40 (min)
10 Eksempel 26	43,0	56,0	1,3	118	>180
Eksempel 27	57,5	65,5	1,1	129	>180
Eksempel 28	44,0	47,0	1,1	86	140

I et annet eksempel som viste den særpregede virkning av ethergruppen som inneholdes i de tertiære aminethere, ble det benyttet en stor mengde katalysator, og to tertiære aminethere ble sammenlignet med det i strukturell henseende like N,N,N',N'-tetramethyl-1,3-butan-diamin. 2,4,6-Tri-(dimethylaminomethyl)-fenol ble innlemmet for sammenligning.

20 Eksempel 29

Det ble benyttet samme poxyharpiks som i eksempel 1. Herdemidlet var det i eksempel 1 anvendte, idet der som katalysator ble benyttet 5 vektdeler av blanding av 70 vektdeler bis-[2-(N,N-dimethylamino)-ethyl]-ether og 30 vektdeler di-25 propylenglycol i stedet for 2-(N,N-dimethylamino)-ethyl-3-(N,N-dimethylamino)-n-propyletheren. Blandingsforholdet epoxyharpiks:herdemiddel var 100:77 på vektbasis.

Eksempel 30

Eksempel 29 ble gjentatt, bortsett fra at 3,5 vektdeler 30 2-(N,N-dimethylamino)-ethyl-3-(N,N-dimethylamino)-n-propyl-ether ble tilsatt til herdemidlet som den eneste katalysator. Blandingsforholdet epoxyharpiks:herdemiddel var 100:75,5 på vektbasis.

Eksempel 31

35 Eksempel 29 ble gjentatt, bortsett fra at 3,5 vektdeler 2,4,6-tri-(dimethylaminomethyl)-fenol ble tilsatt til herdemidlet som den eneste katalysator. Blandingsforholdet epoxyharpiks:herdemiddel var 100:75,5 på vektbasis.

Eksempel 32

Eksempel 29 ble gjentatt, bortsett fra at 3,5 vektdeler N,N,N',N'-tetrametyl-1,3-butan-diamin ble tilsatt til herdemidlet som den eneste katalysator. Blandingsforholdet epoxy-  
5 harpiks:herdemiddel var 100:75,5 på vektbasis.

De følgende data ble oppnådd under anvendelse av de ovenfor beskrevne testmetoder, utført ved 25°C:

	Brukstid (min)	Herdetid for tynn film (min)	P.R.	Tid inntil Barcol 0 (min)	Tid inntil Barcol 40 (min)
10 Eksempel 29	6,5	9,0	1,4	11,0	22,0
Eksempel 30	6,5	9,5	1,5	11,0	18,0
Eksempel 31	18,0	21,5	1,2	30,0	52,0
Eksempel 32	6,5	10,0	1,5	26,0	>100,0

15 Eksempler 33 og 34 viser effekten av lagring på den tertiære aminether i blanding med polymercaptan men i fravær av polyepoxyharpiks. Som vist ved de gitte data oppsto der under aldri-  
aldring ingen skadelig virkning på herdemiddelblandingen inne-  
holdende tertiær aminether som katalysator.

20 Eksempel 33

Herdematerialet var en enkel blanding av 36 vektdeler av det i eksempel 1 beskrevne polymercaptan på basis av et propylenoxyd-derivat av pentaerythritol, 36 vektdeler limonen-  
dimercaptan og 3,5 vektdeler 2-(N,N-dimethylamino)-ethyl-3-  
25 (N,N-dimethylamino)-n-propylether.

Eksempel 34

Herdematerialet var det samme som i eksempel 33, bortsett fra at der som katalysator ble benyttet 5 vektdeler av en blanding av 70 vektdeler bis-(2-dimethylaminoethyl)-ether  
30 og 30 vektdeler dipropylenglycol.

Testingen i forbindelse med eksempler 33 og 34 ble foretatt på følgende måte: Herdematerialene ifølge de to eksempler ble anbragt i separate, lukkede, innvendig belagte 1/2-liters bokser som ble fylt omtrent halvt opp. Boksene inne-  
35 holdende herdematerialene ble anbragt i en elektrisk ovn med luftsirkulasjon, hvor de ble holdt ved 60°C i to uker. Etter to uker ved 60°C ble boksene tatt ut av ovnen og lokkene tatt av, slik at friskt oxygen(luft) fikk slippe til. Boksene ble så lukket på ny, satt inn i ovnen igjen og holdt ved 60°C

i ytterligere to uker. Etter totalt fire uker ved 60°C ble boksene inneholdende herdematerialene tatt ut av ovnen og holdt ved omgivelsenes temperatur (ca. 25°C) i ytterligere fire uker.

- 5 Blandinger av herdematerialene med ikke-aldret polyepoxydharpiks ble testet både før og etter den ovenforbeskrevne aldringsprosess. Endringer i viskositet, utseende og reaktivitet ble målt. Polyepoxydharpiksen var den samme som i eksempel 1. Blandingsforholdene som ble benyttet for under-
- 10 søkelse av brukstiden, herdetiden for tynn film, tiden som var nødvendig for å nå Barcol 0 og tiden som var nødvendig for å nå Barcol 40, var som følger: 75,5 vektdeler av herdematerialet ifølge eksempel 33 til 100 vektdeler av polyepoxydharpiksen og 77 vektdeler av herdematerialet ifølge eksempel
- 15 34 til 100 vektdeler av polyepoxydharpiksen.

De nedenstående data ble oppnådd under anvendelse av de ovenfor beskrevne testmetoder, utført ved 25°C.

20

25

30

35

Resultater etter aldring

Resultater uten aldring

Visk. (Poise)	Bruks- Herde- tid for		Tid inn- til Bar- col 0 (min)	P.R. col 0 (min)	Utse- ende (Poise)	Bruks- tid (min)	Herde- tid for tynn film (min)	Tid inn- til Bar- col 0 (min)	Tid inn- til Bar- col 40 (min)	Utse- ende			
	(min)	(min)											
Eks.33 1,75	5,5	7,5	1,36	19	38	1,90	ravgult noe lyser enn eks. 34	5,5	7,5	1,36	21	42	Meget svakt gult.Ingen utskillelse eller hinne-dannelse
Wks.34 1,70	6,0	8,0	1,33	20	46	1,90	Ravgult	6,0	7,0	1,40	53		Meget svakt gult.Ingen utskillelse eller hinne-dannelse

\* Et Brookfield Viscometer ble benyttet under testen

152135

Eksempel 35

Eksempel 1 ble gjentatt, bortsett fra at 3,5 vektdeler bis-(2-dimethylaminoethyl)-formal ble benyttet som katalysator i herdematerialet.

5 Eksempel 36

Eksempel 35 ble gjentatt, bortsett fra at 6 vektdeler katalysator ble benyttet i herdematerialet.

Eksempel 37

Eksempel 35 ble gjentatt, bortsett fra at 10 vektdeler 10 katalysator ble benyttet i herdematerialet.

De nedenstående data ble oppnådd under anvendelse av de ovenfor beskrevne testmetoder, utført ved 25°C:

	Brukstid (min)	Herdetid for tynn film (min)	P.R.	Tid inntil Barcol 0 (min)	Tid inntil Barcol 40 (min)
15					
Eksempel 35	13	17	1,3	29	194
Eksempel 36	7	10	1,4	14	26
Eksempel 37	5	6	1,2	12	17

Eksempel 38

20 Eksempel 24 ble gjentatt, bortsett fra at katalysatoren ble erstattet med bis-(2-dimethylaminoethyl)-formal.

De følgende data ble oppnådd under anvendelse av de ovenfor beskrevne testmetoder, utført ved 25°C:

	Brukstid (min)	Herdetid for tynn film (min)	P.R.	Tid inntil Barcol 0 (min)	Tid inntil Barcol 40 (min)
25					
	8	11	1,37	15	19

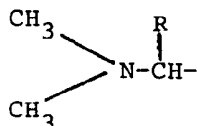
30

35

P a t e n t k r a v

1. Herdesystem for herding av polyepoxyder, bestående av en blanding av (a) minst ett polymercaptan og (b) en katalysator
- 5 bestående av minst ett tertiært amin, samt eventuelt (c) én eller flere co-katalysatorer valgt blant organiske sulfider, tertiære fosfiner og tertiære aminer som ikke har noe brodannende atom, som ikke har noe etheroxygen, og som har minst én tertiær aminogruppe, og/eller eventuelt (d) en inhibitor
- 10 bestående av én eller flere organiske forbindelser som har minst én sur gruppe og en pKa-verdi høyere enn 3,5, idet forholdet mellom antall sure grupper og antall tertiære nitrogenatomer i katalysatoren og eventuelt tilstedeværende co-katalysator er fra 0,005:1 til 1:1, og/eller eventuelt (e) ett
- 15 eller flere vanlige modifieringsmidler,
- k a r a k t e r i s e r t v e d at katalysatoren er minst én poly-[N,N-dimethylamino-alkyl]-ether inneholdende 2, 3 eller 4 N,N-dimethylaminoalkyl-substituenten av formelen

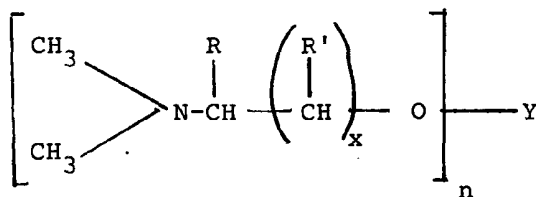
20



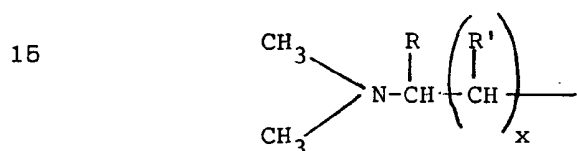
- 25 hvor R betegner hydrogen eller et rettkjedet eller forgrenet alkylradikal med 1 - 10 carbonatomer, idet R-substituentene i én og samme forbindelse kan være like eller forskjellige, og med det forbehold at dimethylaminogruppene er adskilt med 1, 2 eller 3 carbonatomer fra etheroxygen.

- 30 2. Herdesystem ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at katalysatoren er minst én poly-[N,N-dimethylamino-alkyl]-ether av formelen

35

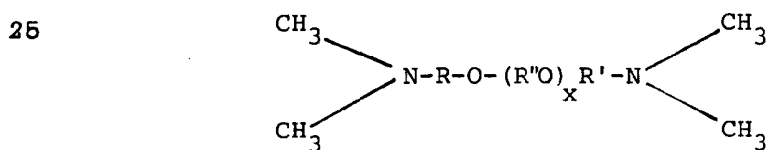


- hvor R betegner hydrogen eller et rettkjedet eller forgrenet alkyllradikal med 1 - 10 carbonatomer, R' er hydrogen eller et rettkjedet eller forgrenet alkyllradikal med 1 - 10 carbonatomer, dimethylaminomethyl eller dimethylaminoethyl, x er 0, 1 eller 2, n er 1, 2, 3 eller 4, med de forbehold at der i én og samme forbindelse er 2, 3 eller 4 dimethylaminogrupeer, at R-substituentene i én og samme forbindelse kan være like eller forskjellige, at R'-substituentene i én og samme forbindelse kan være like eller forskjellige og at x i én og samme forbindelse kan være like eller forskjellige, og Y er et alifatisk, heterocyklisk, alicyklisk eller aromatisk radikal, med det forbehold at når n er 1, er Y



hvor R, R' og x har de ovenfor angitte betydninger.

- 20 3. Herdesystem ifølge krav 1, karakterisert ved at katalysatoren er minst én forbindelse av formelen:



- 30 hvor R, R' og R'' betegner methylen, ethylen, n-propylen, isopropylen eller isobutylen, idet R, R' og R'' i én og samme forbindelse kan være like eller forskjellige, og x er 0 eller 1.

- 35 4. Herdesystem ifølge krav 3, karakterisert ved at det inneholder fra 0,1 til 1,5 ekvivalenter av polymercaptanet pr. epoxydekvivalent i polyepoxydet som skal herdes, fra 0,1 til 20,0 vektdele av katalysatoren pr. 100 vektdele av polyepoxydet og fra

- 0 til 20,0 vektdeler av minst én co-katalysator pr. 100 vektdeler av polyepoxydet.
5. Herdesystem ifølge krav 4, karakterisert ved at katalysatoren er 2-(N,N-dimethylamino)-ethyl-3-(N,N-dimethylamino)-n-propyl-ether.
6. Herdesystem ifølge krav 4, karakterisert ved at katalysatoren er bis-[2-(N,N-dimethylamino)-ethyl]-ether.
7. Herdesystem ifølge krav 4, karakterisert ved at co-katalysatoren er 2,4,6-tri-(dimethylaminomethyl)-fenol.
8. Herdesystem ifølge krav 4, karakterisert ved at det er tilstede en inhibitor (d).
9. Herdesystem ifølge krav 8, karakterisert ved at inhibitoren er isostearinsyre, oljesyre eller en naffthensyre.
10. Herdbart epoxyharpiksmateriale, bestående av en blanding av minst ett polyepoxyd og et herdesystem for herding av polyepoxyder, bestående av en blanding av (a) minst ett polymercaptan og (b) en katalysator bestående av minst ett tertiært amin, samt eventuelt (c) én eller flere co-katalysatorer valgt blant organiske sulfider, tertiære fosfiner og tertiære aminer som ikke har noe brodannende atom, som ikke har noe etheroxygen, og som har minst én tertiær aminogruppe og/eller eventuelt (d) en inhibitor bestående av én eller flere organiske forbindelser som har minst én sur gruppe og en  $pK_a$ -verdi høyere enn 3,5, idet forholdet mellom antall sure grupper og antall tertiære nitrogenatomer i katalysatoren og eventuelt tilstedeværende co-katalysator er fra 0,005:1 til 1:1, og/eller eventuelt (e) ett eller flere vanlige modifieringsmidler, karakterisert ved at katalysatoren (b) er som angitt i krav 1 - 6.

152135

48

11. . . Herdet epoxyharpiksmateriale,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at det består av det herdede  
materiale ifølge krav 10.

6

10

15

20

25

30

35