



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 72328
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty
Patent beviljat 11.05.1987

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ C 08 G 59/04, 59/26

(21) Patenttihakemus — Patentansökning	853711
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	26.09.85
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	25.10.84
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	26.09.85
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.01.87
(86) Kv. hakemus — Int. ansökan	PCT/US84/01724
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	02.02.84
USA(US)	576304

- (71) The Dow Chemical Company, 2030 Dow Center, Abbott Road, Midland, Michigan, USA(US)
- (72) Robert E. Hefner, Jr., Lake Jackson, Texas, USA(US)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Menetelmiä sekä triatsiini- että oksatsoliiniryhmiä sisältävien hydroksi-
aromaattisten oligomeerien valmistamiseksi ja epoksihartsien valmistami-
seksi oligomeereistä - Förfaranden för framställning av hydroxiaromatiska
oligomerer innehållande både triazin- och oxazolingrupper samt framställ-
ning av epoxihartser ur oligomerer

(57) Tiivistelmä

Menetelmä triatsiiniryhmiä ja oksatsoliiniryhmiä sisältävien hydroksi-
aromaattisten oligomeerien valmistamiseksi. Menetelmälle on tunnus-
omaista, että (1) annetaan (A) aineen, joka sisältää molekyylissään
keskimäärin useamman kuin yhden aromaattisen hydroksyyli-ryhmän reagoi-
da (B) syaanihalogenidin, kuten syaanibromidin, kanssa emäksen läsnä
ollessa ja otetaan talteen seos, joka sisältää syanaattipitoisia tuot-
teita ja reagoimattomia aineita (A), (II) ko-oligomerisoidaan vaihees-
ta (I) saatu tuote epoksihartsin kanssa sopivan ko-oligomerointikata-
lysaattorin läsnä ollessa. Tämä keksintö koskee myös menetelmää epok-
sihartsien valmistamiseksi, jotka sisältävät sekä triatsiiniryhmiä et-
tä oksatsoliiniryhmiä epoksidoimalla hydroksiaromaattinen aine tavan-
omaisella tavalla antamalla sen reagoida epihalogeenihydriinin kanssa,
minkä jälkeen suoritetaan dehydrohalogenointi emäksisesti toimivalla
aineella ja lopuksi otetaan talteen muodostunut glysidyylietterituote,
jolle menetelmälle on tunnusomaista, että hydroksiaromaattinen aine on
aikaisemman menetelmän vaiheesta (II) saatu ko-oligomerisointituote.

(57) Sammandrag

Förfarande för framställning av hydroxiaromatiska oligomerer, vilka innehåller triazingrupper och oxazolingrupper. Förfarandet karakteriseras av (I) att man reagerar (A) ett material med i medeltal mer än en aromatisk hydroxylgrupp per molekyl med (B) en cyanhalogenid, såsom cyanbromid i närvaro av en bas och tillvaratager en blandning av cyanathaltiga produkter och oreagerade (A)-material, och (II) ko-oligomeriserar produkten från (I) med ett epoxiharts i närvaro av en lämplig ko-oligomerisationskatalysator. Uppfinningen avser även ett förfarande för framställning av epoxiharts, vilka innehåller både triazingrupper och oxazolingrupper, genom epoxidering av ett hydroxiaromatiskt material på vedertaget sätt genom reaktion med ett epihalogenhydrin, sedan dehydrohalogenering med ett basiskt verkande material och slutligen tillvaragagning av den resulterande glycidyleterprodukten, varvid detta förfarande karakteriseras av att det hydroxiaromatiska materialet är den resulterande ko-oligomerisationsprodukten från steget (II) (II) i det tidigare förfarandet.

Menetelmiä sekä triatsiini- että oksatsoliiniryhmiä sisältävien hydroksiaromaattisten oligomeerien valmistamiseksi ja epoksihartsien valmistamiseksi oligomeereistä

5 Esillä oleva keksintö koskee menetelmiä sekä triatsiini- että oksatsoliiniryhmiä sisältävien hydroksiaromaattisten oligomeerien valmistamiseksi ja epoksihartsien valmistamiseksi mainituista oligomeereistä.

 Triatsiiniryhmiä sisältäviä epoksihartseja tunnetaan
10 JP-hakemusjulkaisusta 81 26 925, jätetty 16.3.1981. Näiden hartsien valmistukseen sisältyy kuitenkin vaikeasti saatavissa olevan välituotteen, 2,4,6-trikloori-1,3,5-triatsiinin käyttö. Lisäksi 2,4,6-trikloori-1,3,5-triatsiinin kytkeminen difenoliin kloridiryhmien välityksellä on vaikea ja
15 johtaa suhteellisen vaikeasti hallittavaan tuoteseokseen.

 Esillä olevan keksinnön mukaisella menetelmällä valmistetut hydroksiaromaattiset oligomeerit sisältävät sekä triatsiini- että oksatsoliiniryhmiä. Oligomeerejä valmistetaan ko-oligomeroimalla polyfenolin sekasyanaatti epoksi-
20 hartsin kanssa. Menetelmässä polyfenoli, kuten 4,4'-isopropylideenidifenoli (bisfenoli A), saatetaan reagoimaan alle stökiometrisen ekvivalenttimäärän kanssa syaanihalogenidia alkalisen aineen, kuten trietyyliamiinin, läsnä ollessa. Tällöin saadaan monosyanaatin, disyanaatin ja mahdollisesti
25 reagoimattoman polyfenolin seos. Ko-oligomeroimalla tämä seos halutun määrän kanssa epoksihartsia, kuten bisfenoli A:n diglysidyylietteriä, saadaan hydroksiaromaattisia oligomeerejä, jotka sisältävät sekä triatsiini- että oksatsoliiniryhmiä. Epoksidoimalla oligomeerit ja mahdollisesti
30 jäljellä oleva reagoimaton polyfenoli alalla hyvin tunnetuin menetelmin, saadaan tämän keksinnön mukaisia epoksihartsikoostumuksia.

 Vaikka tämän keksinnön suojapiiriin sisältyvät myös oligomeerit, jotka on valmistettu ko-oligomeroimalla difenolin sekasyanaatti epoksihartsin kanssa siten, että epoksiryhmien ja syanaattiryhmien moolisuhde on pienempi kuin

1:10, ovat yleensä epoksidointireaktioissa käytettävään liuottimeen ja/tai reaktanttiin (tai käytettäviin liuottimiin ja/tai reaktantteihin) liukenemattomia, niin ne ovat kuitenkin käyttökelpoisia kertakäyttöhartsina. Oligomeerit, 5 jotka on valmistettu ko-oligomeroimalla difenolin sekasyanaatti epoksihartsin kanssa siten, että epoksiryhmien ja syanaattiryhmien moolisuhde on 1:10 - 1:40, ovat esillä olevan keksinnön epoksihartsien edullisempia esituotteita.

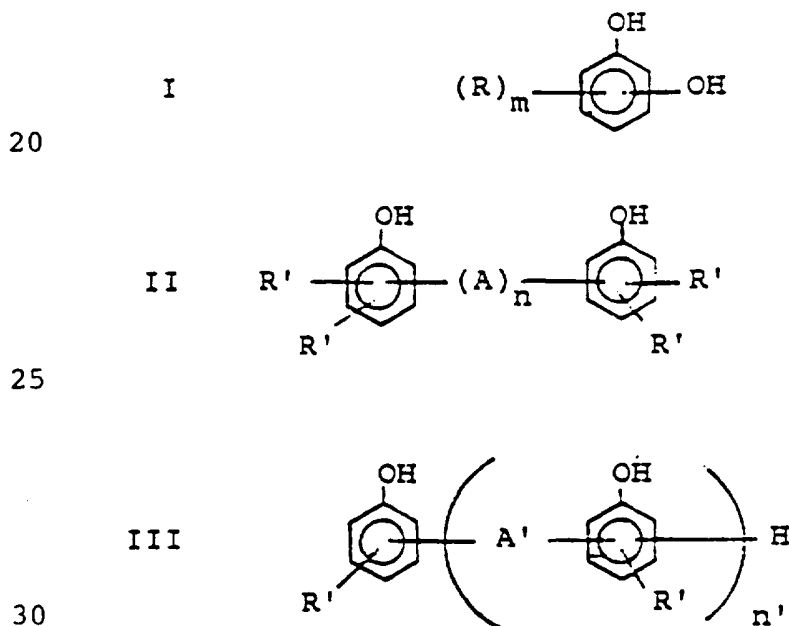
Reagoimaton polyfenoli, jota on edullisesti läsnä 10 oligomeerien komponenttina, muuttuu hydroksiaromaattisten oligomeerien epoksidoinnin kuluessa vastaavaksi polyglysidyylietteriksi. Tämä parantaa epoksihartsin työstettävyyttä kokonaisuudessaan. Ylimääräistä polyfenolia voidaan hah-
luttaessa lisätä epoksidointiin lopullisen epoksihartsituot-
teen polyfenolipolyglysidyylietteri-sisällön korottamiseksi. 15 Samoin ylimääräistä polysyanaattia voidaan lisätä syanaattiseokseen ennen ko-oligomeroointia epoksihartsin kanssa.

Esillä olevan keksinnön kohteena on menetelmä sekä triatsiini- että oksatsoliiniryhmiä sisältävien hydroksi-
aromaattisten oligomeerien valmistamiseksi, jolle on tun-
nusomaista, että (I) vähintään yksi materiaali (A), jossa
on molekyyliä kohti keskimäärin enemmän kuin yksi aromaattinen
hydroksyyli-ryhmä, saatetaan reagoimaan vähintään 0,01
moolin kanssa, mutta enintään 0,95 moolin kanssa, edullises-
ti 0,05 - 0,55 moolin kanssa syaanihalogenidia tai syaani-
halogenidiseosta (B) yhtä aromaattista hydroksyyli-ryhmää
kohti sopivan emäksen (C) läsnäollessa, jonka määrä on
0,01 - 1,1, edullisesti 0,05 - 0,6 moolia aromaattista
hydroksyyli-ryhmää kohti, lämpötilassa ja aikana, jotka riit-
tävät olennaisesti täydelliseen reaktioon ja sen jälkeen
otetaan talteen tuloksena oleva syanaattiseos; (II) ko-
oligomeroidaan (I):n tuloksena oleva tuote epoksihartsin
kanssa siten, että epoksiryhmien ja syanaattiryhmien väli-
nen suhde on 1:1 - 1:100, edullisesti 1:10 - 1:40, sopivan
35 ko-oligomeroointikatalysaattorin läsnäollessa lämpötilassa ja

aikana, jotka riittävät olennaisesti täydelliseen ko-oligomero-intireaktioon.

Esillä olevan keksinnön toinen aspekti koskee menetelmää sekä triatsiini- että oksatsolidiiniryhmiä sisältävän epoksihartsin valmistamiseksi epoksidoimalla hydroksiaromaattinen materiaali tavanomaisella tavalla reaktiossa epihalohydriinin kanssa ja sen jälkeen hydrohalogenoimalla emäksisesti vaikuttavalla aineella ja lopuksi ottamalla talteen tuloksena oleva glysidyylieetterituote, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että hydroksiaromaattinen materiaali on edellä kuvatun menetelmän vaiheen (II) tuloksena saatu ko-oligomero-intituote.

Sellaisia sopivia aineita, joissa on keskimäärin enemmän kuin yksi aromaattinen hydroksyyli-ryhmä molekyyliä kohti, joita voidaan käyttää sillä olevassa keksinnössä, ovat esimerkiksi seuraavien kaavojen mukaiset yhdisteet:



joissa A on kaksiarvoinen hiilivetyryhmä, jossa on 1-12, edullisesti 1-6 hiiliatomia

lieetteri, 3,3',5,5'-tetrametyyli-4,4'-dihydroksifenyyli-
eetteri, 3,3',5,5'-tetrakloori-4,4'-hydroksidifenyylieette-
ri, 4,4'-bis(p-hydroksifenoksi)difenyylieetteri, 4,4'-bis-
(p-hydroksifenyyli-isopropyyli)difenyylieetteri, 4,4'-bis-
5 (p-hydroksifenoksi)bentseeni, 4,4'-bis(p-hydroksifenoksi)-
difenyylieetteri, 4,4'-bis(4-(4-hydroksifenoksi)fenyylisul-
foni)difenyylieetteri ja muut dihydroksidifenyylieetterit,
4,4'-dihydroksidifenyylisulfoni, 3,3',5,5'-tetrametyyli-
4,4'-dihydroksidifenyylisulfoni, 3,3',5,5'-tetrakloori-4,4'-
10 dihydroksidifenyylisulfoni, 4,4'-bis(p-hydroksifenyyli-iso-
propyyli)difenyylisulfoni, 4,4'-bis((4-hydroksi)fenoksi)di-
fenyylisulfoni, 4,4'-bis((3-hydroksi)fenoksi)difenyylisulfo-
ni, 4,4'-bis(4-(4-hydroksifenyyli-isopropyyli)fenoksi)di-
fenyylisulfoni, 4,4'-bis(4-(4-hydroksi)difenoksi)difenyyli-
15 sulfoni ja muut difenyylisulfonit, 4,4'-dihydroksidifeny-
ylimetaani, 4,4'-bis(p-hydroksifenyyli)difenyylimetaani, 2,2'-
bis(p-hydroksifenyyli)propaani, 3,3',5,5'-tetrametyyli-2,2'-
bis(p-hydroksifenyyli)propaani, 3,3',5,5'-tetrakloori-2,2'-
bis(p-hydroksifenyyli)propaani, 1,1-bis(p-hydroksifenyyli)-
20 sykloheksaani, bis(2-hydroksi-1-naftyyli)metaani, 1,2-bis-
(p-hydroksifenyyli)-1,1,2,2-tetrametyylietaani, 4,4'-dihydr-
oksibentsofenoni, 4,4'-bis(4-hydroksi)fenoksibentsofenoni,
1,4-bis(p-hydroksifenyyli-isopropyyli)bentseeni, floroglu-
sinoli, pyrogalloli, 2,2',5,5'-tetrahydroksidifenyylisulfo-
25 ni ja muut dihydroksidifenyylialkaanit ja näiden yhdisteiden
seokset.

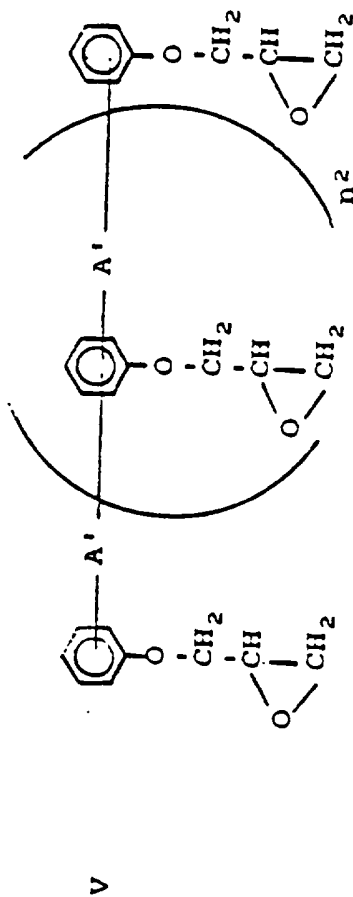
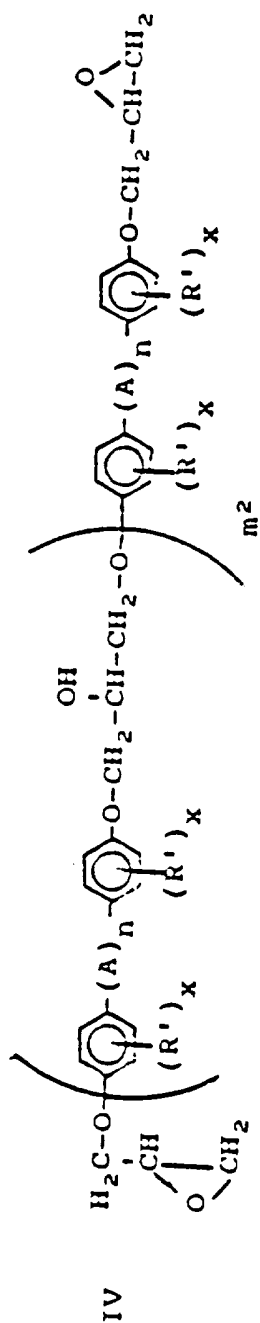
Keksinnössä käytettäväksi sopivia syaanihalogenide-
ja ovat esimerkiksi syaanikloridi, syaanibromidi ja niiden
seokset.

30 Haluttaessa tarvittava määrä syaanihalogenidia voi-
daan kehittää in situ menetelmällä, joka on kuvattu teokses-
sa Organic Syntheses, vol. 61, sivut 35-37 (1983), julkaisi-
ja John Wiley & Sons, vaikka on edullisempaa käyttää valmis-
ta syaanihalogenidia.

35 Menetelmässä komponenttina (I-C) käytettäväksi sopi-
vat emäksisesti vaikuttavat aineet käsittävät sekä

epäorgaanisia emäksiä että tertiaarisia amiineja; esimerkkejä ovat natriumhydroksidi, kaliumhydroksidi, trietyyliamiini ja näiden seokset. Tertiaariset amiinit ovat edullisimpia emäksisiä aineita.

- 5 Syanaattiseoksen kanssa ko-oligomeroitaviksi sopivia epoksihartseja ovat esimerkiksi seuraavien kaavojen mukaiset epoksihartsit



joissa A, R' ja n merkitsevät edellä määriteltystä ja m^2 on keskimäärin 0-40, edullisesti 1-5.
ti 0,01 - 10 ja n^2 on 0,001 - 10, edullisesti 1-5.

5 simpia katalysaattoreita ovat kobolttinaftenaatti, koboltti-
 oktoaatti tai niiden seokset.

10 että myös muita reaktioita saattaa tapahtua. Esimerkiksi reagoimattomat fenoliryhmät voivat reagoida syanaattiryhmien kanssa muodostaen iminokarbonaattisidoksia, jotka puolestaan voivat reagoida jäljellä olevien epoksidiryhmien kanssa.

15 tunnettuja menetelmiä, joita on kuvattu teoksessa Handbook
of Epoxy Resins, toim. Lee ja Neville, McGraw-Hill, 1967.
Siinä vaiheen (II) tuote saatetaan tavallisesti reagoimaan
epihalohydriinin kanssa, minkä jälkeen dehydrohalogenoidaan
emäksisesti vaikuttavalla aineella, kuten alkalimetalli-
20 hydroksidilla ja lopuksi tuloksena oleva glysidyylietteri-
tuote otetaan talteen.

Sopivia kovettimia ja/ tai katalysaattoreita epoksi-
hartseille on kuvattu edellä mainitussa teoksessa Handbook
of Epoxy Resins.

25 Vaiheen (I) reaktio suoritetaan tavallisesti lämpötilavälillä $-40 - 60^{\circ}\text{C}$, edullisesti $-20 - 25^{\circ}\text{C}$, aikana 10 minuutista (600 s) 120 minuuttiin (7 200 s), edullisesti 10 minuutista (600 s) 60 minuuttiin (3 600 s).

Haluttaessa vaiheen (I) reaktio voidaan suorittaa
30 käyttäen inerttiä liuotinta reaktioväliaineena. Sopivia
liuottimia ovat esimerkiksi vesi, klooratut hiilivedyt,
ketonit ja näiden seokset. Edullisimpia liuottimia ovat
asetoni, kloroformi ja metyleenikloridi.

Vaiheen (II) reaktio suoritetaan tavallisesti lämpö-
35 tilassa 70-350°C, edullisesti 70-200°C, aikana 15 minuutis-
ta (900 s) 120 minuuttiin (7 200 s), edullisesti 30 minuut-

tista (1 800 s) 75 minuuttiin (4 500 s). Reaktio suoritetaan edullisesti sopivan ko-oligomeroointikatalysaattorin läsnä ollessa.

5 Esillä olevan keksinnön mukaisia epoksihartseja voidaan käyttää valutuotteiden, päällysteiden, laminaattien tai kapseloitujen tuotteiden valmistukseen ja ne ovat erityisen sopivia käytettäväksi korkean lämpötilan olosuhteissa, joissa vaaditaan suurta mekaanista lujuutta.

Seuraavat esimerkit valaisevat keksintöä.

10

Esimerkki 1

A. Difenolisyyanaattiseoksen valmistus

Syaanibromidia (0,55 mol, 58,26 g) lisättiin samalla sekoittaen reaktoriin, joka sisälsi typpikehässä asetonia
15 (175 ml). Syaanibromidin asetoniliuos jäähdytettiin -3°C :seen sitten reaktoriin lisättiin bisfenoli A:ta (1,00 mol, 228,30 g) liuotettuna jäähdytettyyn asetoniin (650 ml). Liuosta sekoitettiin ja sen annettiin tasapainottua -3°C :ssa sitten reaktoriin lisättiin 30 minuutin (1 800 s) kuluessa
20 trietyyliamiinia (0,50 mol, 50,60 g) siten, että lämpötila pysyi $-5 - 0^{\circ}\text{C}$:n välillä. Trietyyliamiinilisäyksen päätyttyä reaktoria pidettiin edelleen 20 minuuttia (1 200 s) $0-7^{\circ}\text{C}$:ssa ja sen jälkeen reaktiotuote lisättiin sekoittaen jäähdytettyyn veteen (3 078 ml). 15 minuutin (900 s) kulut-
25 tua veden ja tuotteen seos uutettiin useita kertoja metyleenikloridilla (yhteensä 400 ml). Yhdistetyt metyleenikloridiuutteet pestiin 5-%:isella kloorivetyhapolla (500 ml), sitten vedellä (800 ml) ja kuivattiin sitten vedettömällä natriumsulfaatilla. Kuiva metyleenikloridiuute suodatettiin ja
30 liuotin poistettiin kiertohaihduttimessa vakuumissa. Difenolisyyanaattiseos saatiin talteen (234,12 g) valkeana, huoneen lämpötilassa (25°C) kiinteänä aineena. Infrapunaspektrofotometrianalyysi osoitti sekä syanaatti-funktionaalisuutta että reagoimattoman hydroksyylin funktionaalisuutta. Neste-
35 kromatografia-analyysi osoitti tuotteen sisältävän 67,2

pinta-ala-% bisfenoli A:ta, 29,9 pinta-ala-% bisfenoli-A-monosyanaattia ja 2,9 pinta-ala-% bisfenoli-A-disyanaattia.

5 B. Difenolisyanaattiseoksen ja epoksihartsin ko-oligomerointi

Edellä kohdassa A valmistettua difenolisyanaattiseosta (230,3 g), epoksihartsia (10,79 g) ja 6-%:ista koboltti-naftenaattia (0,10 paino-%, 0,24 g) sekoitettiin perusteellisesti ja pantiin lasitarjottimelle. Epoksihartsin epoksidiekvivalenttipaino (EEW) oli 337,8 ja se oli valmistettu saattamalla bisfenoli-A-diglysidyylietteri (EEW = 183) (0,40 mol, 146,4 g) reagoimaan bisfenoli A:n (0,20 mol, 45,66 g) ja 60-%:isen vesipitoisen bentsyylitrimetyyliammoniumkloridi-katalysaattorin (0,19 g) kanssa 120°C:ssa 15 50 minuuttia (3 000 s). Tarjotin pantiin sitten kiertoilmakuuniin ja pidettiin siellä 177°C:ssa 1,25 tuntia (4 500 s). Hydroksiaromaattinen ko-oligomerointituote, joka sisälsi triatsiini- ja oksatsoliiniryhmiä, saatiin talteen kvantitatiivisella saannolla läpinäkyvänä, vaalean meripihkanvärisenä, huoneen lämpötilassa (25°C) hauraana kiinteänä aineena. Infrapunaspektrofotometrianalyysi osoitti syanaattifunktionaalisuuden täysin hävineen, triatsiini-funktionaalisuuden ilmestyneen, oksatsoliini-funktionaalisuuden ilmestyneen ja reagoimattoman hydroksyylin funktionaalisuuden 25 läsnäoloa.

Triatsiini- ja oksatsoliiniryhmiä sisältävän hydroksiaromaattisen ko-oligomerointituotteen näytteitä analysoitiin geelipermeaatiokromatografialla käyttäen polystyreeni-standardeja. Paino-keskimääräinen molekyylipaino oli 7 937 30 ja polydispergoitumissuhde on 4,24. Polydispergoitumissuhde määritellään painokeskimääräisen molekyylipainon ja lukakeskimääräisen molekyylipainon suhteeksi.

C. Triatsiini- ja oksatsoliiniryhmiä sisältävän hydroksiaromaattisen ko-oligomerointituotteen epoksidointi

35 Triatsiini- ja oksatsoliiniryhmiä sisältävän hydroksiarvomaattisen ko-oligomerointituotteen näyte (215,0 g),

epikloorihydriiniä (7,602 mol, 703,41 g), isopropanolia (35 paino-% käytetyn epikloorihydriinin määrästä, 378,76 g) ja vettä (8 paino-% käytetyn epikloorihydriinin määrästä, 61,16 g) lisättiin reaktoriin ja sekoitettiin typpikehässä 5 50°C:ssa, kunnes muodostui liuos. Silloin aloitettiin natriumhydroksidin (2,74 mol, 109,47 g) lisääminen vesiliuoksena (vettä 437,88 g) ja lisäys kesti 45 minuuttia (2 700 s). Natriumhydroksidia lisättäessä reaktioseoksen lämpötila sai kohota 60°C:seen ja pidettiin sitten tässä lämpötilassa. 10 15 minuuttia (900 s) natriumhydroksidilisäyksen päättymistä reaktoriin lisättiin tipoittain toinen erä natriumhydroksidin vesiliuosta (1,22 mol, 48,65 g NaOH, 194,61 g vettä) seuraavien 20 minuutin (1 200 s) kuluessa. 15 minuuttia (900 s) myöhemmin reaktori jäähdytettiin 40°C:seen ja reaktoriin lisättiin ensimmäinen pesuvesi (400 ml). Reaktorin sisältö siirrettiin erotussuppiloon, joka sisälsi lisää epikloorihydriiniä (200 ml). Pesuvesikerros erotettiin ja hylättiin ja orgaaninen kerros lisättiin jälleen erotussuppiloon yhdessä toisen pesuveden (200 ml) kanssa. Orgaaninen 20 kerros erotettiin ja lisättiin jälleen erotussuppiloon yhdessä kolmannen pesuveden (800 ml) ja epikloorihydriinilisäyksen (200 ml) kanssa. Talteenotetusta orgaanisesta kerroksesta haihdutettiin liuottimet kiertohaihduttimessa 100°C:ssa 30 minuutin (1 800 s) kuluessa vakuuissa. Epoksihartsin (301,91 g) saatiin läpinäkyvänä, huoneen lämpötilassa (25°C) vaalean meripihkanvärisenä nesteinä. Infrapunaspektrofotometrianalyysi osoitti hydroksyylifunktionaalisuuden täysin hävinneen, epoksidifunktionaalisuuden ilmentyneen ja sekä triatsiini- että oksatsoliinifunktionaalisuutta. Epoksidititraus osoitti hartsin sisältävän 20,82 30 paino-% epoksidia.

Edellä kuvatun epoksihartsin näytettä (285,0 g) kuumennettiin 75°C:seen, sitten lisättiin metyleenidianiliinia (68,31 g) ja sekoitettiin perusteellisesti. Tätä liuosta 35 käytettiin kirkkaan, täyteainetta sisältämättömän 3,175 mm paksun valukappaleen valmistukseen kuumaväaristymälämpöti-

lan (1 820 kPa), murto- ja taivutuslujuuden, taivutusmodu-
lin, venymä-%:n, keskimääräisen Barcol-kovuuden (934-1 as-
teikko) ja Izod-iskulujuuden (loveamaton koekappale) mää-
rittämiseksi. Valukappale kovetettiin kaksi tuntia (7 200 s)
5 75°C:ssa ja sitten jälkikovetettiin kaksi tuntia (7 200 s)
125°C:ssa, kaksi tuntia (7 200 s) 175°C:ssa, sitten kaksi
tuntia (7 200 s) 200°C:ssa. Koekappaleiden mekaaniset omi-
naisuudet, murtojujuus (8) ja taivutuslujuus (5) määritet-
tiin käyttäen Instron-konetta ja standardikoemenetelmiä
10 (ASTM D638 ja D790). Kirkkaiden valukoekappaleiden kuuma-
vääristymälämpötila (2) määritettiin käyttäen Aminco
Plastic Deflection Tester -laitetta (American Instrument
Co.) standardikoemenetelmillä (ASTM D648). Kirkkaasta, täy-
teainetta sisältämättömästä valukappaleesta valmistettiin
15 yhdeksän koekappaletta kooltaan 63,5 x 12,7 x 3,125 mm ja
niiden Izod-iskulujuus (loveamaton) määritettiin käyttäen
TMI Impact Tester nro 43-1 laitetta standardikoemenetelmil-
lä (ASTM D256). Tulokset nähdään taulukossa I.

Taulukko I

20	Keskimääräinen Barcol kovuus	40
	Kuumavääristymälämpötila (°C)	147
	Murtolujuus, MPa	87
	Venymä (%)	5,36
	Taivutuslujuus, MPa	159
25	Taivutusmoduli, MPa	3 528
	Izod-iskulujuus (loveamaton), J/m	446

Edellä valmistetun kirkkaan, täyteainetta sisältä-
mättömän valukappaleen näyte (9,56 mg) analysoitiin termo-
gravimetrisellä analyysillä (TGA) käyttäen typpivirtaa vir-
30 tausnopeudella 80 cm³/min ja lämpötilan korotusnopeutta
10°C/min. Näytteen paino lämpötilan funktiona on esitetty
taulukossa IV.

Vertailukoe A

A. Difenolisyanaattiseoksen valmistus

35 Syaaniibromidia (0,55 mol, 58,26 g) lisättiin samalla
sekoittaen reaktoriin, joka sisälsi asetonia (175 ml)

typpikehässä. Syaanibromidin asetoniliuos jäähdytettiin -5°C :seen, sitten reaktoriin lisättiin bisfenoli A:ta (1,00 mol, 228,30 g) liuotettuna jäähdytettyyn asetoniin (650 ml). Liuosta sekoitettiin ja sen annettiin tasapainot-
5 tua -5°C :ssa, sitten reaktoriin lisättiin 25 minuutin (1 500 s) kuluessa trietyyliamiinia (0,50 mol, 50,60 g) siten, että reaktioseoksen lämpötila pysyi -2°C :n ja -5°C :n välillä. Trietyyliamiinilisäyksen päätyttyä reaktoria pidettiin vielä 20 minuuttia (1 200 s) $-2 - 0^{\circ}\text{C}$:ssa, sitten
10 reaktiotuote lisättiin sekoittaen jäähdytettyyn veteen (3 078 ml). 15 minuutin (900 s) kuluttua veden ja tuotteen seos uutettiin useita kertoja metyleenikloridilla. Yhdistetyt metyleenikloridiuutteet pestiin peräkkäin laimealla kloorivetyhapolla (5-%:inen), vedellä, kloorivetyhapolla,
15 vedellä ja kuivattiin sitten vedettömällä magnesiumsulfaatilla. Kuiva metyleenikloridiuute suodatettiin ja liuotin poistettiin kiertohaihduttimessa vakuumissa. Difenolisyaanaattiseos saatiin (229,7 g) valkoisena, huoneen lämpötilassa (25°C) kiinteänä aineena. Infrapunaspektrofotometri-
20 analyysi osoitti tuotteella olevan syanaattifunktionaalisuus sekä reagoimattoman hydroksyylin funktionaalisuus. Nestekromatografia-analyysi osoitti bisfenoli A:ta olevan 55,82 pinta-ala-%, bisfenoli-A-monosyanaattia 37,89 pinta-ala-% ja bisfenoli-A-disyanaattia 6,29 pinta-ala-%.

25 B. Difenolisyaanaattiseoksen trimerointi

Difenolisyaanaattiseosta (229,7 g) ja 6-%:ista kobolttinaftenaattia (0,10 paino-%, 0,23 g) sekoitettiin perusteellisesti ja seos pantiin lasitarjottimelle. Tarjotin pantiin kiertoilmauuniin ja pidettiin 1,25 tuntia 177°C :ssa.
30 Triatsiiniryhmiä sisältäviä hydroksiaromaattisia oligomeerejä saatiin kvantitatiivisella saannolla läpinäkyvänä, huoneen lämpötilassa (25°C) hauraana kiinteänä aineena. Katalysaattorin vaikutuksesta oligomeerit olivat vihreään vivahtavia. 177°C :ssa oligomeerit olivat vielä täysin nestemäisiä. Infrapunaspektrofotometrianalyysi osoitti syanaattifunktionaalisuuden täysin hävinneen, triatsiini-

funtionaalisuuden ilmaantuneen ja reagoimattoman hydroksyylin funtionaalisuuden läsnäoloa.

Triatsiini- ja oksatsoliiniryhmiä sisältävien hydroksiaromaattisten ko-oligomeerien näytteitä analysoitiin geelipermeaatiokromatografialla käyttäen polystyreenistandardeja. Keskimääräinen molekyylipaino oli 3 748 ja polydispergoitumissuhde 1,40.

C. Triatsiiniryhmiä sisältävien hydroksiaromaattisten oligomeerien epoksidointi

Triatsiiniryhmiä sisältävien hydroksiaromaattisten oligomeerien näyte (215,00 g), epikloorihydriiniä (6,865 mol, 635,22 g), isopropanolia (35 paino-% käytetyn epikloorihydriinin määrästä, 342,04 g) ja vettä (8 paino-% käytetyn epikloorihydriinin määrästä, 55,24 g) lisättiin reaktoriin ja sekoitettiin typpikehässä 60°C:ssa, kunnes muodostui liuos. Tässä vaiheessa reaktori jäähdytettiin 50°C:seen ja siihen alettiin lisätä tipoittain natriumhydroksidin vesiliuosta (2,4714 mol, 98,86 g 395,42 g:ssa vettä); lisäys päättyi 45 minuutin (2 700 s) kuluttua. Natriumhydroksidia lisättäessä lämpötilan annettiin kohota 60°C:seen ja se pidettiin sitten tässä lämpötilassa. 15 minuutin (900 s) kuluttua natriumhydroksidiliuoksen lisäämisestä reaktoriin lisättiin tipoittain seuraavien 20 minuutin (1 200 s) kuluessa toinen natriumhydroksidin vesiliuos (1,0984 mol, 43,94 g, 175,76 g:ssa vettä). 15 minuuttia (900 s) myöhemmin reaktori jäähdytettiin 40°C:seen ja reaktoriin lisättiin ensimmäinen erä pesuvettä (400 g). Reaktorin sisältö siirrettiin erotussuppiloon, joka sisälsi lisää epikloorihydriiniä (200 g). Pesuvesikerros erotettiin ja hylättiin, orgaaninen kerros vietiin takaisin erotussuppiloon yhdessä toisen pesuveden (200 g) kanssa. Orgaaninen kerros erotettiin ja lisättiin sitten jälleen erotussuppiloon yhdessä kolmannen pesuveden (200 g) kanssa. Pesuvesikerros erotettiin ja hylättiin ja orgaaninen kerros lisättiin jälleen erotussuppiloon yhdessä lopullisen pesuveden (1 000 g) kanssa. Erotussuppiloon lisättiin epikloorihyd-

riiniä (200 g), sitten pesuvesikerros erotettiin ja hylät-
 tiin. Talteenotetusta orgaanisesta kerroksesta haihdutet-
 tiin liuottimet kiertohaihduttimessa 100°C:ssa vakuuissa
 30 minuutin (1 800 s) kuluessa. Epoksihartsi (272,4 g) saa-
 5 tiin läpinäkyvänä, vaaleankeltaisena, huoneen lämpötilassa
 (25°C) nestemäisenä tuotteena. Infrapunaspektrofotometri-
 analyysi osoitti hydroksyylifunktionaalisuuden olennaisesti
 täydelleen hävinneen, epoksifunktionaalisuuden ilmaantuneen
 ja triatsiinifunktionaalisuuden läsnäoloa. Epoksidititraus
 10 osoitti tuotteen sisältävän 21,55 paino-% epoksidia.

Edellä valmistetun epoksihartsin näytettä (265,0 g)
 kuumennettiin 75°C:ssa, sitten lisättiin metyleenidianilii-
 nia (65,74 g) ja sekoitettiin perusteellisesti. Tästä liuok-
 sesta valmistettiin kirkas, täyteainetta sisältämätön pak-
 15 suudeltaan 3,175 mm oleva valukappale noudattaen esimerkin
 1 menetelmää. Mekaanisten ominaisuuksien testaus suoritet-
 tiin esimerkin 1 menetelmällä; tulokset nähdään taulukossa
 II.

Taulukko II

20	Keskimääräinen Barcol-kovuus	42
	Kuumavääristymälämpötila (°C)	152,75
	Murtolujuus, MPa	73,73
	Venymä (%)	3,69
	Taivutuslujuus, MPa	149,68
25	Taivutusmoduli, MPa	3 578,4
	Izod-iskulujuus (loveamaton), J/m	440

Edellä valmistetun kirkkaan, täyteainetta sisältämät-
 tömän valukappaleen näyte (14,98 mg) analysoitiin termo-
 gravimetrisellä analyysillä (TGA) käyttäen samaa menetelmää
 30 kuin esimerkeissä 1. Tulokset nähdään taulukossa III.

Taulukko III

		Prosenttia alkuperäisestä painosta	
Lämpötila ($^{\circ}\text{C}$)		Esimerkki 1	Vertailukoe A
5	200	99,5	99,6
	250	99,2	99,2
	300	98,8	98,9
	350	98,2	97,0
	400	95,0	66,8
	450	43,2	31,4
10	500	20,8	24,8

Esimerkki 2A. Difenolisyanaattiseoksen valmistus

- Syaanibromidia (0,55 mol, 58,26 g) lisättiin sekoittaen typpikehässä reaktoriin, joka sisälsi asetonia (175 ml).
- 15 Syaanibromidin asetoniliuos jäähdytettiin -4°C :seen, sitten reaktoriin lisättiin bisfenoli A:ta (1,00 mol, 228,30 g) liuotettuna jäähdytettyyn asetoniin (650 ml). Liuosta sekoitettiin ja sen annettiin tasapainottua -4°C :ssa. Sitten reaktoriin lisättiin 25 minuutin (1 500 s) kuluessa trietyyliamiinia (0,50 mol, 50,60 g) siten, että reaktioseoksen lämpötila pysyi -2°C :n ja -5°C :n välillä. Trietyyliamiinilisäyksen päätyttyä reaktorin lämpötila pidettiin -3 -5°C :ssa vielä 20 minuuttia (1 200 s), minkä jälkeen reaktiotuote lisättiin sekoittaen jäähdytettyyn veteen (13,78 l).
- 25 15 minuutin (900 s) kuluttua vesi ja tuoteseos uutettiin useita kertoja metyleenikloridilla (yhteensä 400 ml). Yhdistetyt metyleenikloridiuutteet pestiin 5-%:isella kloorivetyhapolla (500 ml), sitten vedellä (800 ml) ja kuivattiin sitten vedettömällä natriumsulfaatilla. Kuiva metyleenikloridiuute
- 30 suodatettiin ja liuotin poistettiin kiertohaihduttimessa vakuumissa. Difenolisyanaattiseos saatiin (229,8 g) valkeana huoneen lämpötilassa (25°C) kiinteänä aineena. Infrapunaspektrofotometrianalyysi osoitti syanaattifunktionaalisuuden sekä myös reagoimattoman hydroksyylin funktionaalisuuden läsnäoloa. Nestekromatografianalyysi osoitti bisfenoli A:ta olevan 55,5 pinta-ala-%, bisfenoli-A-monosyanaattia
- 35

37,7 pinta-ala-% ja bisfenoli-A-disyanaattia 6,8 pinta-ala-%.

B. Difenolisyanaattiseoksen ja epoksihartsin ko-oligomerointi

Difenolisyanaattiseoksen näyte (229,0 g), epoksihart-
5 sia (153,29 g) ja 6-%:ista kobolttinaftenaattia (0,10 paino-%, 0,38 g) sekoitettiin perusteellisesti ja seos pantiin lasitarjottimelle. Käytetty epoksihartsi oli sama kuin esimerkissä 1-B. Tarjotin pantiin sitten kiertoilmauuniin ja pidettiin 177°C:ssa 1,25 tuntia (4 500 s). Triatsiini- ja
10 oksatsoliiniryhmiä sisältävä hydroksiaromaattinen ko-oligomerointituote saatiin kvantitatiivisella saannolla nahanruskeana, huoneen lämpötilassa (25°C jäykkänä, läpinäkymättömänä kiinteänä aineena. 177°C:n lämpötilassa tuote oli kumimainen kiinteä aine. Tuotteen liukenemattomuus orgaanisiin liuottimiin esti tuotteen muun analysoinnin.
15

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä sekä triatsiini- että oksatsoliiniryhmiä sisältävien hydroksiaromaattisten oligomeerien valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että (I) vähintään yksi materiaali (A), jossa on molekyyliä kohti keskimäärin enemmän kuin yksi aromaattinen hydroksyyli ryhmä, saatetaan reagoidaan vähintään 0,01 moolin kanssa, mutta enintään 0,95 moolin kanssa syaanihalogenidia tai syaanihalogenidien seosta (B) aromaattista hydroksyyli ryhmää kohti sopivan emäksen (C) läsnäollessa määränä 0,01 - 1,1 moolia aromaattista hydroksyyli ryhmää kohti lämpötilassa ja aikana, jotka riittävät olennaisesti täydellisen reaktion saamiseen, minkä jälkeen tuloksena oleva syanaattiseos otetaan talteen; (II) tuote (I):stä ko-oligomeroidaan epoksihartsin (D) kanssa siten, että epoksiryhmien ja syanaattiryhmien välinen moolisuhde on 1:1 - 1:100, sopivan ko-oligomero-intikatalysaattorin läsnäollessa lämpötilassa ja aikana, jotka riittävät olennaisesti täydellisen ko-oligomero-intireaktion saamiseen.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että komponentteja (A) ja (B) on läsnä määrät, jotka antavat 0,05 - 0,55 moolia syaanihalogenidia tai syaanihalogenidien seosta aromaattista hydroksyyli ryhmää kohti; komponenttia (C) on läsnä määrä, joka antaa 0,05 - 0,6 moolia emästä aromaattista hydroksyyli ryhmää kohti; ja että epoksiryhmien ja syanaattiryhmien välinen moolisuhde on 1:10 - 1:40.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että komponentti A on bisfenoli A, komponentti (B) on syaanibromidi; komponentti (C) on trialkyyliamiini; ja komponentti (D) on epoksihartsi, jonka epoksidi-ekvivalenttipaino on 337,8.

4. Menetelmä epoksihartsi-epoksidoinnalla hydroksiaromaattinen materiaali tavanomaisella tavalla reaktiossa epihalogeenihydriinin kanssa ja sitten dehydrohalogeenoinnalla emäksisesti vaikuttavalla aineella ja

lopuksi ottamalla talteen tuloksena oleva glysidyylieetteri-
tuote, t u n n e t t u siitä, että hydroksiaromaattinen
materiaali on patenttivaatimuksen 1 vaiheesta (II) saatu
ko-oligomerointituote.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av hydroxiaromatiska oligomerer, innehållande både triazin- och oxazolingrupper, k ä n n e t e c k n a t därav, att (I) åtminstone ett material (A), vilket i medeltal har mer än en aromatisk hydroxylgrupp per molekyl, omsätts med åtminstone 0,01 mol men högst 0,95 mol av en cyanhalogenid eller en blandning av cyanhalogenider (B) per aromatisk hydroxylgrupp i närvaro av en lämplig bas (C) i en mängd av 0,01 - 1,1 mol per aromatisk hydroxylgrupp vid en temperatur och tid, vilka är tillräckliga för erhållande av en väsentligen fullständig reaktion, varefter den resulterande cyanatblandningen tillvaratages; (II) produkten från (I) ko-oligomeriseras med (D) ett epoxiharts sålunda, att molförhållandet mellan epoxigrupper och cyanatgrupper är 1:1 - 1:100, i närvaro av en lämplig ko-oligomeriserande katalysator vid en temperatur och tid, vilka är tillräckliga för erhållandet av en väsentligen fullständig ko-oligomerisationsreaktion.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att komponenterna (A) och (B) är närvarande i mängder, vilka ger 0,05 - 0,55 mol cyanhalogenid eller en blandning av cyanhalogenider per aromatisk hydroxylgrupp; komponenten (C) är närvarande i en mängd, vilken ger 0,05 - 0,6 mol bas per mol aromatisk hydroxylgrupp; och att molförhållandet mellan epoxigrupper och cyanatgrupper är 1:10 - 1:40.

3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att komponenten (A) utgörs av bisfenol A, komponenten (B) utgörs av cyanbromid; komponenten (C) utgörs av trialkylamin; och komponenten (D) utgörs av ett epoxiharts med en epoxidekvivalentvikt av 337,8.

4. Förfarande för framställning av epoxiharts genom epoxidering av ett hydroxiaromatiskt material på vedertaget sätt genom reaktion med en epihalogenhydrin och sedan dehydrohalogenering med ett basiskt verkande material och

tillvaratagning av den resulterande glycidyleterprodukten,
k ä n n e t e c k n a t därav, att det hydroxiaromatiska
materialet utgörs av den resulterande ko-oligomerisations-
produkten från steget (II) i patentkravet 1.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

-