



F1000089932B

**(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT**

89932

C (45) Patentti myönnetty
Patent beviljat 10 10 1988

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 08G 59/18, 59/40

SUOMI-FINLAND

(FI)

**Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

(21) Patentihakemus - Patentansökning	861018
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	12.03.86
(24) Alkupäivä - Löpdag	16.07.85
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	12.03.86
(44) Nähtävöksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.08.93
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan	PCT/US85/01344
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
17.07.84 US 631676 P	25.03.85 US 716279 P

(71) Hakija - Sökande

1. **The Dow Chemical Company**, 2030 Dow Center, Abbott Road, Midland, Mich. 48640, USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. **Bertram, James L.**, 115 Southern Oaks Drive, Lake Jackson, Tex. 77566, USA, (US)
2. **Walker, Louis L.**, 246 Barbara Drive, Clute, Tex. 77531, USA, (US)
3. **Berman, Jody R.**, 406 Wisteria, Lake Jackson, Tex. 77566, USA, (US)
4. **Clarke, James A.**, 120 Blossom, Lake Jackson, Tex. 77566, USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: **Oy Kolster Ab**

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Osittain kovetettuja liuottimettomia epoksihartsikoostumuksia ja koostumuksia, joita saadaan saattamalla reagoimaan ja kovettamalla mainittuja koostumuksia
Partiellt härdade epoxihartskompositioner utan lösningsmedel och kompositioner, vilka erhålls vid reagerande och härdande av nämnda kompositioner

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

US A 3687894 (C 08g 30/14), US A 3738862 (US 117-126), US A 4366295 (C 08G 59/68),
US A 3725341 (C 08g 30/04), US A 4026862 (C 08L 63/00), US A 4358578 (C 08G 59/68),
US A 4320222 (C 08G 59/62)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Tämä keksintö koskee osittain kovetettuja epoksihartsikoostumuksia ja tuotteita, joita saadaan antamalla mainittujen koostumusten reagoida ja kovettamalla ne. Koostumuksia saadaan saattamalla reagoimaan koostumus, joka sisältää ekvivalenttipainoltaan suhteellisen pientä epoksihartsia, ketjunpidennysainetta ja vähintään yhtä katalyysaattoria ja kovetinta. Koostumus kovetetaan osittain liuottimen poissa ollessa niin pitkälle, että sulaviskositeetti on kohonnut arvoon, joka on vähintään 20 % suurempi kuin alkuperäisen seoksen sulaviskositeetti ja koostumus on sulajuoksevaa lämpötilassa 250°C tai sen alapuolella. Osittain kovetetun epoksihartsin annetaan reagoida edelleen ja se kovetetaan vähintään yhdellä sen kovettimella. Tämän keksinnön mukaiset osittain kovetetut epoksihartsikoostumukset ovat käyttökelpoisia päällystyksessä, laminaateissa, komposiiteissa, liimoissa ja valoksissa.

89932

Denna uppfinning avser partiellt härdade epoxihartskompositioner och produkter, vilka erhålls vid reagerande och härdande av nämnda kompositioner. Kompositionerna erhålls genom reagerande av en komposition, vilken omfattar ett epoxiharts med relativt låg ekvivalentvikt, utdryingningsmaterial, och åtminstone en katalysator och ett härdningsmedel. Kompositionen härdas partiellt i frånvaro av lösningsmedel i sådan grad, att smältviskositeten ökar till ett värde som är åtminstone 20 % högre än smältviskositeten hos den ursprungliga blandningen och så att kompositionerna är smältflytbara vid eller under 250°C. Den partiellt härdade epoxihartskompositionen reageras ytterligare och härdas med åtminstone ett härdningsmedel för densamma. De partiellt härdade epoxihartskompositionerna enligt denna uppfinning är användbara i överdrag, laminat, sammansättningar, lim och gjuten.

Osittain kovetettuja liuottimettomia epoksihartsikoostumuksia ja koostumuksia, joita saadaan saattamalla reagoimaan ja kovettamalla mainittuja koostumuksia

5 Tämä keksintö koskee osittain kovetettuja liuottimettomia epoksihartsikoostumuksia ja koostumuksia, joita saadaan saattamalla reagoimaan ja kovettamalla mainittuja koostumuksia.

10 Lee ja Neville ovat kuvanneet teoksessa Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill, 1967, tuotteita, joita saadaan kovettamalla osittain kovetettuja epoksihartseja.

15 Vaikka näillä kovetetuilla tuotteilla on hyviä ominaisuuksia, on epoksihartsien ja kovetusaineen seosten käyttö hyvin vaikeaa siinä mielessä, että ne ovat hyvin viskooseja, niistä on vaikea tehdä haihtumattomia ja sopivan viskositeetin saavuttamiseksi kyllin korkeassa lämpötilassa käyttöaika tai kestoikä astiassa säilytettynä on suhteellisen lyhyt.

20 US-patenttijulkaisussa 3 738 862 käsitellään laminaatteja, jotka valmistetaan in situ kyllästämällä lasikuitukangas lakalla, joka koostuu epoksihartsista, joka sisältää orgaanista fosfiinia tai fosfoniumhalogenidia, fenolia, liuotinta, epoksihartsin kovetinta ja mahdollisesti kiihdytintä. Julkaisussa korostetaan, että "in situ"-laminaattien kuumalujuus on parempi kuin tavanomaisista kattilassa valmistetuista epoksihartsisideaineista valmistettujen laminaattien kuumalujuus.

30 US-patenttijulkaisussa 3 687 894 käsitellään koostumuksia, jotka on tarkoitettu nestemäisten epoksihartsien yhdessä vaiheessa tehtävään samanaikaiseen alkukovetukseen ja B-vaiheeseen eli kovetukseen. Menetelmissä muodostetaan liuotinsysteemissä oleva koostumus nestemäisestä epoksihartsista, sen kanssa korotetuissa lämpötiloissa reagoivasta hydroksyyliiryhmiä sisältävästä aineesta ja kovettimesta, levitetään seos sopivaan alustaan ja saatetaan kom-

35

posiitti korotettujen lämpötilojen vaikutuksen alaiseksi.

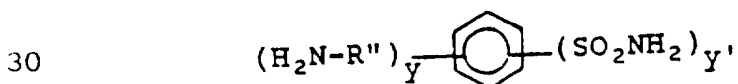
Tämä keksintö tarjoaa käytettäväksi helpomman levittämismenetelmän pienempien levitysviskositeettien muodossa ja tekee siten mahdolliseksi alemmat levityslämpötilat ja pidemmän käyttöajan tai kestoian astiassa sekä parannuksen yhteen tai useampaan kovetetun tuotteen ominaisuuteen, kuten lasiutumislämpötilaan (T_g), murtositkeyteen (G_{IC}) iskulujuuteen, taivutusmoduuliin ja prosentuaaliseen venyvyyteen.

10 Keksinnön yhtenä puolena on osittainen kovitettu liuottimeton epoksihartsikoostumus, joka saadaan saattamalla reagoimaan koostumus, joka sisältää

(A) vähintään yhtä ekvivalenttipainoltaan suhteellisen pientä epoksihartsia, jossa on keskimäärin useampia kuin yksi visinaalinen epoksiryhmä molekyyliä kohden;

(B) vähintään yhtä ketjunpidennysainetta, jossa on molekyyliä kohden keskimäärin kaksi aktiivista vetyatomia, jotka reagoivat visinaalisten epoksiryhmien kanssa, jolloin komponentteja (A) ja (B) on läsnä sellaiset määrät, että komponentin (B) sisältämiä aktiivisia vetyekvivalenteja on 0,15 - 0,85 komponentin (A) sisältämää epoksidiekvivalenttia kohden;

(C) yhtä tai useampaa epoksihartsin kovetinta; ja mahdollisesti (D) yhtä tai useampaa komponenttien (A) ja (B) välistä reaktiota edistävää katalyysaattoria, jolle koostumukselle on tunnusomaista, että yksi tai useampi epoksihartsin kovetin (C) käsittää aromaattisen sulfonihappoamidin, jolla on kaava



jossa kukin R'' on toisistaan riippumatta yksinkertainen sidos tai kaksiarvoinen hiilivetyryhmä, jossa on 1 - 4 hiiliatomeja, kumpikin y ja y' on toisistaan riippumatta 1 - 3, ja komponenttia (C) on läsnä 0,05 - 0,9 ekvivalent-

tia komponentin (A) sisältämää epoksidiekvivalenttia kohden ja komponentteja (B) ja (C) on yhteensä 0,2 - 1,1 ekvivalenttia komponentin (A) sisältämää epoksidiekvivalenttia kohden ja komponenttia (D) on läsnä 0 - 0,1 moolia komponentin (A) sisältämää epoksidiekvivalenttia kohden ja
5 että koostumus on saatettu reagoimaan niin pitkälle, että koostumus on sulajuokseva 250 °C:ssa tai sen alle olevassa lämpötilassa ja sulaviskositeetti on kohonnut arvoon, joka on vähintään 20 % suurempi kuin komponenttien (A), (B) ja
10 (C) sekä (D), kun sitä on läsnä, alkuperäisen seoksen sulaviskositeetti.

Osittain kovetettu epoksihartsikoostumus voi mahdollisesti sisältää yhtä tai useampaa stabilointiainetta. Kun stabilointiainetta käytetään, sitä on läsnä riittävä
15 määrä koostumuksen viskositeetin kasvun alentamiseksi varastoinnin aikana, edullisesti 0,0001 - 0,01, edullisemmin 0,0005 - 0,005 moolia komponentin (A) sisältämää epoksidiekvivalenttia kohden.

Kun haluttu osittain kovetettu epoksihartsikoostumus on puolikiinteä huoneen lämpötilassa, mikä on hyödyllistä päällysteiden, laminaattien, komposiittien, liimojen ja valukappaleiden ollessa kyseessä, koostumus kovetetaan osittain siihen pisteeseen asti, että sulaviskositeetti on kohonnut arvoon, joka on edullisesti 25 - 625, edullisemmin 50 - 300 % suurempi kuin komponenttien (A), (B) ja (C) sekä (D), kun sitä on läsnä, alkuperäisen seoksen sulaviskositeetti. Koostumus on edullisesti sulana virtaavaa lämpötilassa 150 °C tai sen alapuolella, edullisemmin lämpötilassa 20 - 75 °C.

Kun haluttu osittain kovetettu epoksihartsikoostumus on kiinteä huoneen lämpötilassa, mikä on hyödyllistä jauhepäällysteiden ollessa kyseessä, koostumus kovetetaan osittain siihen pisteeseen asti, että sulaviskositeetti on kohonnut arvoon, joka on vähintään 1250 % suurempi kuin komponenttien (A), (B) ja (C) sekä (D), kun sitä on läsnä,
35

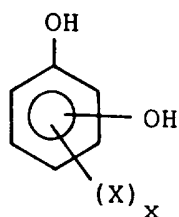
alkuperäisen seoksen sulaviskositeetti. Koostumus on edullisesti sulajuoksevaa lämpötila-alueella 75 - 150 °C edullisemmin lämpötila-alueella 85 - 120 °C.

Keksintö koskee myös kovettuvaa koostumusta, joka sisältää edellä kuvattua osittain kovetettua epoksihartsikoostumusta ja vähintään yhtä lisäkovetinta (E), niin että komponentteja (B), (C) ja (E) on yhteensä 0,6 - 1,1 ekvivalenttia komponentin (A) sisältämää epoksiequivaleenttia kohden.

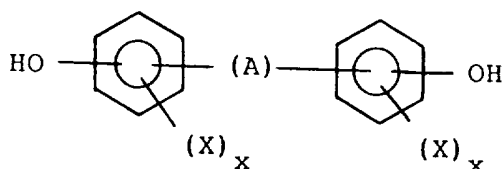
Soveltuvia yhdisteitä, joita voidaan tässä yhteydessä käyttää ketjunpidennysaineiksi, ovat kaikki yhdisteet, joissa on molekyyliä kohden keskimäärin 2 vetyatomia, jotka reagoivat visinaalisten epoksiryhmien kanssa.

Soveltuviin dihydrisiin ja polyhydrisiin fenoliyhdisteisiin, joita voidaan käyttää tämän keksinnön yhteydessä ketjunpidennysaineina, kuuluvat esimerkiksi 2 fenolista hydroksyyli ryhmää sisältävät ftaleiinit ja sulfoftaleiinit, 2 fenolista hydroksyyli ryhmää sisältävät ksanteeniit ja yhdisteet, joilla on kaava

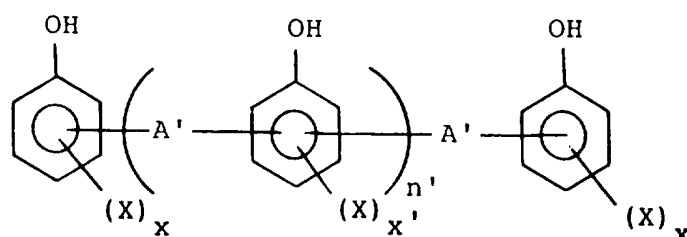
(I)



(II)



(III)



joissa A on divalenttinen hydrokarbyyliryhmä, jossa on 1 - 10

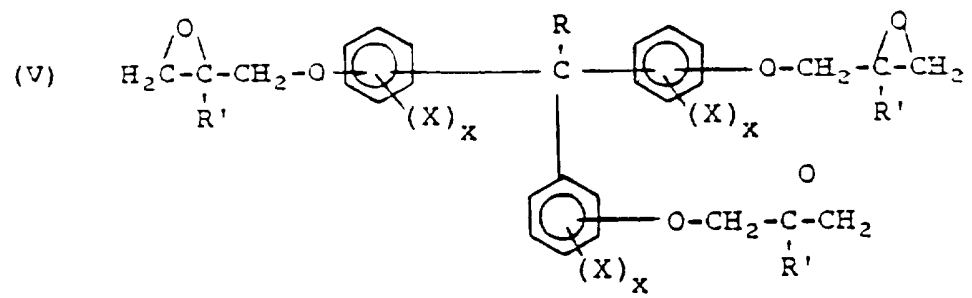
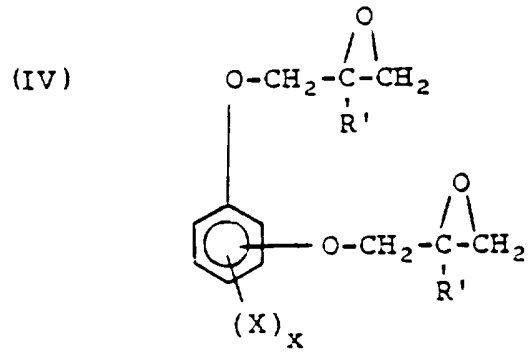
hiiliatomia, -O-, -S-, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-S-S-} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-S-} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-S-} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$, -C- tai $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-O-C-O-} \end{array}$;

- 5 A' on divalenttinen, 1 - 10 hiiliatomia sisältävä hydrokarbyyliryhmä tai divalenttinen polysyklopentadieeniryhmä; kukin ryhmä X on riippumattomasti monovalenttinen, 1 - 10 hiiliatomia sisältävä hydrokarbyyliryhmä tai halogeeni; n' on keskimäärin suurempi kuin nolla, mutta korkeintaan 0,5;
- 10 x on 0 - 4; ja x' on 0 - 3.

Soveltuviin tällaisiin fenolisia hydroksyyliiryhmiä sisältäviin yhdisteisiin kuuluvat esimerkiksi resorsinoli, katekoli, hydrokinoni, bisfenoli A, bisfenoli K, bisfenoli S, tetrametyyllibisfenoli A, tetra-tert-butyllibisfenoli A, 15 tetrabromibisfenoli A, fenoliftaleiini, fenolisulfoniftaleiini, fluoreseiini, disyklopentadieenin tai sen oligomeerien ja fenoliyhdisteen reaktiotuotteet ja niiden seokset.

Muihin soveltuviin yhdisteisiin, joita voidaan 20 käyttää ketjunpidennysaineina, kuuluvat esimerkiksi aniliini, toluidiini, butyyliamiini, etanoliamiini, N,N'-dimetyylifenyleenidiamiini, ftaalihappo, adipiinihappo, fumaarihappo, 1,2-dimerkapto-4-metyyllibentseeni, difenyylioksididitioli, 1,4-butaaniditioli ja niiden seokset.

25 Soveltuviin epoksihartseihin, joita voidaan käyttää tässä yhteydessä, kuuluvat ftaleiinien, sulfoniftaleiinien ja ksanteenien glysidyylietterit, joissa on kaksi tai useampia fenolisia hydroksyyliiryhmiä ennen reaktiota epihalogeenihydriinin kanssa ja sitä seuraavaa dehydrohalogeenointia, jolloin muodostuu mainittuja glysidyyliettereitä, 30 ja yhdisteet, joilla on kaavat



joissa A on divalenttinen, 1 - 10 hiiliatomia sisältävä

hydrokarbyyliryhmä, -O-, -S-, -S-S-, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-S-} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-S-} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-} \end{array}$ tai

5 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-O-C-O-} \end{array}$;

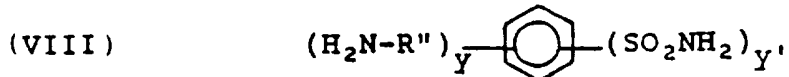
A' on divalenttinen, 1 - 10 hiiliatomia sisältävä hydrokarbyyliryhmä tai divalenttinen polysyklopentadieeniryhmä; R on vety tai 1 - 10 hiiliatomia sisältävä hydrokarbyyliryhmä; R' on vety tai 1 - 4 hiiliatomia sisältävä hydrokarbyyliryhmä; kukin ryhmä X on riippumattomasti monovalenttinen, 1 - 10 hiiliatomia sisältävä hydrokarbyyliryhmä tai halogeeni; m on keskimäärin 0 - 10; n on 0 tai 1; n' on keskimäärin 1,01 - 7; ja x on 0 - 4.

Muihin soveltuviin epoksihartseihin kuuluvat amiinien, tiolin ja happamien yhdisteiden glysidyylijohdokset, kuten esimerkiksi N,N,N',N'-tetrakis(2,3-epoksipropyyli)-p,p'-metyleenidianiliini, N,N-bis(2,3-epoksipropyyli)-4-aminofenyyliglysidyylietteri, difenyylioksididitiolin diglysidyylieteteri, tiobisfenoli A:n diglysidyylieteteri, N,N,N',N'-tetraglysidyyli-4,4'-diaminodifenyylietaani, 1,1,2,2-tetrakis(2,3-epoksipropoksifenyyli)etaani, diglysidyyliadipaatti, diglysidyyliftalaatti ja niiden seokset.

Muihin soveltuviin epoksihartseihin kuuluvat sykloalifaattiset epoksidit, kuten esimerkiksi 3,4-epoksisykloheksyyliimetyyli-3,4-epoksisykloheksaanikarboksylaatti, vinyylisyklohekseniidiksi ja niiden seokset.

Soveltuviin epoksihartsiin kovettimiin kuuluvat primaariset ja/tai sekundaariset amiinit, polyamidit, merkaptaanit, karboksyylihapot, karboksyylihapoanhydridit, guanidiinit, biguanidiinit, aromaattiset sulfonihappoamidit ja niiden seokset.

Soveltuviin aromaattisiin sulfonihappoamideihin, joita voidaan käyttää tässä yhteydessä, kuuluvat esimerkiksi sellaiset, joilla on kaava



5 jossa kukin ryhmä R'' on riippumattomasti yksinkertainen
 10 sidos tai 1 - 4 hiiliatomia sisältävä divalenttinen hiili-
 vetyryhmä, kukin luku y ja y' on riippumattomasti 1 - 3,
 edullisesti kukin on 1.

Erityisen hyvin soveltuviin kovettimiin kuuluvat
 esimerkiksi metyleenidianiliini, diaminodifenyyli-sulfoni,
 10 aminoetyylipyritsiini, 2-metyyli-imidatsoli, disyaanidi-
 amidi, etyleenidiamiini, dietyleenitriamiini, trietyleen-
 tetramiini, diaminosykloheksaani, 4,4'-metyleenidisyklo-
 heksyyliamiini, fenyleenidiamiini, sulfaniiliamidi, amino-
 ettylipiperitsiini, 3-(4-hydroksifenyyl)-3-(4-aminofenyyl-
 15 li)propaani ja booritrifluoridimonoetyyliamiini ja niiden
 seokset.

Kovettimina voidaan käyttää myös polyfunktionaali-
 sia fenolilyhdisteitä, kuten esimerkiksi floroglusinolia,
 pyrogallolia, difenoli-happoa, tetrabromidifenoli-happoa,
 20 tetrametyylitrihydroksibifenyylä, polyfenoleja, joita
 saadaan kondensoimalla aldehydiä fenolilyhdisteen tai sub-
 stituoidun fenolilyhdisteen kanssa tai disyklopentadieenin
 tai sen oligomeerien ja fenolilyhdisteen reaktiotuotteita.
 Erityisen hyvin soveltuviin polyfunktionaalisiin fenoli-
 25 yhdisteisiin kuuluvat novolakkahartsit, joilla on kaava
 III, jossa n' on keskimäärin 1,01 - 4, sekä hydroksibents-
 aldehydin ja fenolilyhdisteen kondensaatiotuotteet.

Muihin soveltuviin kovettimiin kuuluvat esimerkiksi
 ftaalihappoanhydridi, trimellitinihappoanhydridi, nodie-
 30 metyylianhidridi, trimellitinihappo ja niiden seokset.

Soveltuvia kovettimia, joilla on kyky toimia kata-
 lyyseina epoksihartsin ja epoksiryhmien kanssa rea-
 goivia aktiivisia vetyatomeja sisältävän materiaalin välil-
 lä, ovat esimerkiksi amiinit, amidit, guanidiinit ja sul-
 35 foniamidit, kuten esimerkiksi aminoetyylipiperatsiinit, 2-

metyyli-imidatsoli, disyaanidiamiidi, etyleenidiamiini, di-
 etyleenitriamiini, trietyteenitetramiini, diaminosyklohek-
 saani ja niiden seokset; käytettäessä tällaisia kovettimia
 voidaan erillinen katalysaattori jättää pois.

5 Soveltuvia epoksihartsin ja fenolisia hydroksyyli-
 ryhmiä sisältävän yhdisteen välisen reaktion aikaansaavia
 katalysaattoreita ovat esimerkiksi sellaiset, joita ku-
 vataan US-patenttijulkaisuissa 3 306 872; 3 341 580;
 3 379 684; 3 477 990; 3 547 881; 3 637 590; 3 843 605;
 10 3 948 855; 3 956 237; 4 048 141; 4 093 650; 4 131 633;
 4 132 706; 4 171 420; 4 177 216; 4 302 574; 4 320 222;
 4 358 578; 4 366 295 ja 4 389 520.

 Erityisen hyvin soveltuvia katalysaattoreita ovat
 kvaternaariset fosfonium- ja ammoniumyhdisteet, kuten esi-
 15 merkkiksi etyyli-trifenyyli-fosfoniumkloridi, etyyli-trifenyy-
 lifosfoniumbromidi, etyyli-trifenyyli-fosfoniumjodidi, etyy-
 lifosfoniumasettaatti, etyyli-trifenyyli-fosfonium-
 diasetaatti (etyyli-trifenyyli-fosfoniumasettaatti·etikahap-
 pokompleksi), etyyli-trifenyyli-fosfoniumtetrahaloboraatti,
 20 tetrabutyyli-fosfoniumkloridi, tetrabutyyli-fosfoniumbromi-
 di, tetrabutyyli-fosfoniumjodidi, tetrabutyyli-fosfoniumase-
 taatti, tetrabutyyli-fosfoniumdiasetaatti (tetrabutyyli-fos-
 foniumasettaatti·etikahappokompleksi), tetrabutyyli-fosfo-
 niumtetrahaloboraatti, butyyli-trifenyyli-fosfoniumtetrabro-
 25 mibisfenaatti, butyyli-trifenyyli-fosfoniumbisfenaatti, bu-
 tyyli-trifenyyli-fosfoniumbikarbonaatti, bentsyyli-trimetyy-
 liammoniumkloridi, bentsyyli-trimetyyliammoniumhydroksidi,
 bentsyyli-trimetyyliammoniumtetrahaloboraatti, tetrametyy-
 liammoniumhydroksidi, tetrabutyyliammoniumhydroksidi ja
 30 tetrabutyyliammoniumtetrahalogeeniboraatti ja niiden seok-
 set.

 Muihin soveltuviin katalysaattoreihin kuuluvat ter-
 tiaariset amiinit, kuten esimerkiksi trietyyliamiini, tri-
 propyyliamiini, tributyyliamiini, 2-metyyli-imidatsoli,
 35 bentsyyli-dimetyyliamiini ja niiden seokset.

Muihin soveltuviin katalysaattoreihin kuuluvat ammoniumyhdisteet, kuten esimerkiksi trietyyliamiini·HCl-kompleksi, trietyyliamiini·HBr-kompleksi, trietyyliamiini·HI-kompleksi, trietyyliamiini·tetrahalogeeniboorihappokompleksi, tributyyliamiini·HCl-kompleksi, tributyyliamiini·HBr-kompleksi, tributyyliamiini·HI-kompleksi, tributyyliamiini·tetrahalogeeniboorihappokompleksi, N,N'-dimetyyli-1,2-diaminoetaani·tetrahalogeeniboorihappokompleksi ja niiden seokset.

Muihin soveltuviin katalysaattoreihin kuuluvat kvaternaaristen ja tertiaaristen ammonium-, fosfonium- ja arsoniumyhdisteiden additiotuotteet ja kompleksit soveltuvien ei-nukleofiilisten happojen kanssa, kuten fluoriboori, fluoriarseeni-, fluoriantimoni-, fluorifosfori-, perkloori-, perbromi- ja perjodihapon ja niiden seosten kanssa.

Soveltuviin stabilointiaineisiin kuuluvat orgaaniset ja epäorgaaniset hapot ja orgaanisten ja epäorgaanisten happojen, kuten esimerkiksi sulfonihapon, perkloorihapon, boorihapon, kloorihapon, bromihapon, jodihapon ja typpihapon suolat ja esterit.

Erityisen hyvin soveltuvia ovat p-tolueenisulfonihappo, bentseenisulfonihappo, metyyli-p-tolueenisulfonaatti, ammoniumperkloraatti, fluoriboorihappo, perkloorihappo, typpihappo ja niiden seokset.

Tämän keksinnön mukaiset tuotteet soveltuvat sellaisiin käyttötarkoituksiin kuin laminaatteihin, komposiitteihin, päällysteisiin, liimoihin, valutuotteisiin, muovattuihin tuotteisiin, sähkökoteloihin ja valukoostumuksiin,

Soveltuvia liuottimia, joita voidaan käyttää päällysteiden ja laminaattien valmistuksessa, ovat esimerkiksi ketonit, alkoholit, glykolieetterit, aromaattiset ja alifaattiset hiilivedyt, sykliset eetterit, halogenoidut hiilivedyt ja amidit, kuten esimerkiksi asetoni, metyylietyy-

liketoni, metanoli, propyleeniglykolimetyylietteri ja dimetyyliformamidi.

Tämän keksinnön mukaiset koostumukset voivat haluttaessa sisältää pigmenttejä, väriaineita, muotistapäästöaineita, virtauksensäätöaineita, lujiteaineita, täyteaineita, palamisenestoaineita, kuminmuuntoaineita, pintaaktiivisia aineita, kiihdyttämiä, reaktiivisia laimennusaineita ja niiden seoksia.

Seuraavat esimerkit valaisevat tätä keksintöä.

10 Esimerkeissä ja vertailukokeissa käytettiin seuraavia aineosia.

Epoksihartsi A oli bisfenoli A:n diglysidyylietteri, jonka keskimääräinen epoksidiekvivalenttipaino (EEW) oli 184,5.

15 Epoksihartsi B oli bisfenoli S:n, bis(4-hydroksifenyyli)sulfonin diglysidyylietteri, jonka keskimääräinen EEW oli 193,7.

Epoksihartsi C oli fenoli-formaldehydiepoksinovolakkahartsi, jonka keskimääräinen funktionaalisuus oli noin 3,6 ja keskimääräinen EEW 179,7.

20 Epoksihartsi D oli tris(hydroksifenyyli)metaanin triglysidyylietteri, jonka keskimääräinen EEW oli 166.

Epoksihartsi E oli bisfenoli K:n, bis(4-hydroksifenyyli)karbonyylin diglysidyylietteri, jonka keskimääräinen EEW oli 178,1.

Epoksihartsi F oli tetrabromibisfenoli A:n diglysidyylietteri, jonka keskimääräinen EEW oli 336.

Epoksihartsi G oli tris(hydroksifenyyli)metaanin triglysidyylietteri, jonka keskimääräinen EEW oli 163.

30 Epoksihartsi H oli fenoliftaleiinin ja epikloorihydriinin dehydrohalogenoitu reaktiotuote, jonka keskimääräinen EEW oli 247.

Epoksihartsi I oli bisfenoli A:n diglysidyylietteri, jonka keskimääräinen epoksidiekvivalenttipaino oli 181,3.

35 Epoksihartsi J oli tetrabromibisfenoli A:n diglysidyylietteri, jonka keskimääräinen EEW oli 328.

- Epoksihartsi K oli tetraklooribisfenoli A:n diglysidyylietteri, jonka keskimääräinen EEW oli 246.
- Epoksihartsi L oli bisfenoli A:n diglysidyylietteri, jonka keskimääräinen epoksidiekvivalenttipaino oli 180,8.
- 5 Epoksihartsi M oli bisfenoli A:n diglysidyylietteri, jonka keskimääräinen epoksidiekvivalenttipaino oli 181,5.
- Ketjunpidennysyhdiste A oli tetrabromibisfenoli A, jonka keskimääräinen fenolihydroksyyliiekvivalenttipaino (PHEW) oli 272.
- 10 Ketjunpidennysyhdiste B oli bisfenoli K, bis(4-hydroksifenyyli)karbonyyli, jonka keskimääräinen PHEW oli 107.
- Ketjunpidennysyhdiste C oli bisfenoli S, bis(4-hydroksifenyyli)sulfoni, jonka keskimääräinen PHEW oli 125.
- Ketjunpidennysyhdiste D oli pyrogalloli, jonka keskimääräinen PHEW oli 42.
- 15 Ketjunpidennysyhdiste E oli dimetyylihydantoiini, jonka keskimääräinen ekvivalenttipaino oli 64.
- Ketjunpidennysyhdiste F oli tetrametyylibisfenoli A, jonka fenoliekvivalenttipaino oli 142.
- 20 Ketjunpidennysyhdiste G oli tetraklooribisfenoli A, jonka fenoliekvivalenttipaino oli 183.
- Ketjunpidennysyhdiste H oli tetrametyylibisfenoli K, jonka fenoliekvivalenttipaino oli 135.
- Ketjunpidennysyhdiste I oli tetrabromibisfenoli K, jonka fenoliekvivalenttipaino oli 265.
- 25 Ketjunpidennysyhdiste J oli tetrabromidifenolihappo, jonka fenoliekvivalenttipaino oli 301.
- Kovetin A oli sulfaniiliamidi, jonka aktiivinen vetyekvivalenttipaino oli 43.
- 30 Kovetin B oli metyleenidianiliini, jonka amiinivetyekvivalenttipaino oli 51.
- Kovetin C oli trietyleenitetramiini, jonka amiinivetyekvivalenttipaino oli 24,5.
- Kovetin D oli diaminosykloheksaani-isomeerien seos, jota myy Pacific Anchor Chemical Corp. nimellä ANCAMINE[®] 1770 ja jonka amiinivetyekvivalenttipaino on 28,5.
- 35

Kovetin E oli 4-aminosalisyylihappo, jonka ekvivalenttipaino oli 38,25.

Kovetin F oli 4,4'-diaminodifenyyliisulfoni, jonka amiinivetyekvivalenttipaino oli 62.

5 Kovetin G oli NADIC-metyylianhydridi.

Katalysaattori A oli tetrabutyylifosfoniumasetatti·etikahappokompleksin 70-%:inen liuos metanolissa.

10 Katalysaattori B oli tetrabutyylifosfoniumasetattietikkahappokompleksin 30-%:inen liuos metanolissa, joka sisälsi stokiometrisen määrän ortofosforihappoa.

Katalysaattori C oli tetrabutyylifosfoniumasetatti·etikahappokompleksin 35-%:inen liuos metanolissa, joka sisälsi stokiometrisen määrän fluoriboorihappoa.

15 Katalysaattori D oli tributyyliamiinin 33,5-%:inen liuos metanolissa, joka sisälsi stokiometrisen määrän fluoriboorihappoa.

Katalysaattori E oli N,N'-dimetyyli-1,2-diaminoetaani·tetrafluoriboorihappokompleksin 35-%:inen liuos metanolissa.

Stabilointiaine A oli metyyli-p-tolueenisulfonaatti.

20 Stabilointiaine B oli p-tolueenisulfonihappomonohydraatti.

T_g määritettiin DSC:llä (Differential Scanning Calorimetry) käyttämällä kalibroitua DuPont-laitetta (malli nro 912, ohjausyksikkö 1090). Näytteet mitattiin typpi-atmosfäärissä lämmitysnopeudella 10 °C/min (0,1667 °C/s).

Izod-iskulujuus määritettiin ASTM D-256:n mukaisesti.

30 Sulaviskositeetit määritettiin käyttämällä kartiolevyviskosimetria, jota myy ICI Research Equipment (Lontoo). Sulaviskositeettien mittauslämpötilat ovat samalla lämpötiloja, joissa koostumukset ovat sulana juoksevia. Lämpötilat, joissa sulajuoksu tapahtuu, määritettiin myös käyttämällä lämpölevyä, jossa vallitsee tunnettu lämpötilagradientti kuuman levyn pinnan poikki.

Murtositkeyden (G_{IC}) mitta

G_{IC} :n (murtositkeys eli "energian vapautumisnopeus kriittisessä jännityksessä") mitta

5 mitta

10 mitta

15 mitta

20 mitta

25 mitta

30 mitta

35 mitta

Materiaaleille tehty sovellutus ASTM E-399:stä, jota käytettiin alunperin metalleille. Puristusjännitystestiä käytetään nykyään laajasti ja sitä kuvataan julkaisussa J. Mater. Sci 16 (1981) 2657. Yksittäinen koekappale leikataan neliöksi, jonka sivu on noin 25,4 mm (1"), levyvaloksesta, jonka paksuus on yleensä 3,175 mm (1/8"). Keskelle yhtä reunaa leikataan pyrstöuurre, jonka syvyys on noin 6,25 mm (1/4"). Seuraavaksi asetetaan partaterä tähän kooloon ja napautetaan esimurtuman aikaansaamiseksi. Sitten pyrstön lähelle porataan ASTM E-399:n mukaisesti kaksi reikää, joiden avulla koekappale voidaan kiinnittää paikalleen Instronkoestuskoneeseen. Näytteen venytys tekee nyt mahdolliseksi voiman, joka vaaditaan esimurtuman laajentamiseksi edelleen nopeudella 0,0085 mm/s (0,02 tuumaa/min). Tätä voimaa käytetään ASTM E-399:ssä annetun yhtälön yhteydessä yhdessä tarvittavien näytteen mittojen ja esimurtuman todellisen pituuden kanssa "jännityksen vahvistamistekijän" K_Q laskemiseen. Tämä yhdistetään sitten vetomoduuliin [ellei vetomoduulia mitattu, käytettiin arvoa 2068 MPa (300 000 psi)] ja materiaalin Poisson-suhteeseen, jolloin saatiin G_{IC} -arvo, jonka yksikkönä käytetään yleensä $\text{erg/cm}^2 \times 10^6$ (kJ/m^2). Mitta-asteikko, jossa verrataan erilaisten muovien ja metallien tyypillisiä G_{IC} -arvoja, annetaan teoksessa L.H. Lee, "Physico-chemical Aspects of Surfaces", toim. K.L. Mittal, Plenum Press, New York, NY, 1983.

Yleinen menettelytapa esimerkeissä 1 - 43

Epoksihartsin, ketjupidennysyhdisteen, soveltuvan epoksihartsikovettimen ja katalysaattorin seosta sekoitettiin annetussa lämpötilassa. Perinpohjaisen sekoituksen jälkeen seoksesta poistettiin kaasut alentamalla paine 0,13 kPa:ksi (1 mmHg). Tässä vaiheessa osittain kovetetun

epoksihartsin viskositeetti oli vähintään 20 % suurempi kuin alkuperäisen seoksen viskositeetti. Osittain kovetettu epoksihartsi oli sulajuoksevaa 150 °C:ssa. Saatu seos, josta oli poistettu kaasut, kaadettiin sitten muottiin, joka koostui kahdesta kiillotetusta alumiinilevystä, joiden mitat olivat 203 x 203 mm (8 x 8 tuumaa) ja joita erotti toisistaan 3,175 mm:n (1/8 tuuman) paksuinen siliikonikumiiviste. Valuseoksen annettiin kovettua korotetussa lämpötilassa, minkä jälkeen saatu kovetettu, valettu levy poistettiin muotista ja leikattiin erilaisiksi tutkittaviksi näytteiksi testausta varten. Aineosat, sekoituslämpötila, kovetuslämpötila ja testien tulokset annetaan seuraavassa taulukossa I.

Taulukko I (jatkoa)

Komponentit, olosuhteet ja ominaisuudet	Esimerkin nro					
	7	8	9	10	11	12
Epoksihartsi, tyyppi/pbw ¹ ekviv.	B/35 0,181	C/35 0,195	C/35 0,195	C/35 0,195	D/35 0,211	D/35 0,211
Ketjunpidennysyhä., tyyppi/pbw ¹ ekviv.	C/5,65 0,045	A/39,73 0,146	A/26,49 0,097	A/13,24 0,049	A/43,01 0,158	A/28,67 0,105
Katalyysaattori, tyyppi/ml	A/0,1	A/0,1	A/0,1	A/0,1	A/0,1	A/0,1
Kovetin, tyyppi/pbw ¹ ekviv.	A/4,95 0,115	A/1,78 0,041	A/3,56 0,083	A/5,34 0,124	A/1,93 0,045	A/3,85 0,09
Suhde ²	0,25/0,636	0,75/0,21	0,50/0,425	0,25/0,636	0,749/0,213	0,498/0,426
Sekoitus- ja kaasunpoisto- lämpötila, °C	130-140	140-150	140-150	140-150	150	150
Kovetusolosuhteet OC/s	150/57600 200/7200 225/7200	150/57600 200/7200 225/7200	150/57600 200/7200 225/7200	150/57600 200/7200 225/7200	150/57600 200/7200 225/7200	150/57600 200/7200 225/7200
Tg, °C	214	151	162	189	194	214
G _{IC} , kJ/m ²	0,29	0,51	0,29	0,2	0,33	0,26
IZOD-iskulujuus ft. lbs/in. uran pituutta J/cm uran pituutta	N.D. ³	0,79 0,42	N.D. ³	N.D. ³	N.D. ³	N.D. ³

¹ Paino-osaa² Ketjunpidennysaine/kovetin-ekvivalenttisuhte yhtä epoksiekvivalenttia kohden³ Ei määritetty

Taulukko I (jatkoa)

Komponentit, olosuhteet ja ominaisuudet	Esimerkin nro		
	19	20	21
Epoksihartsi, tyyppi/pbw ¹ ekviv.	D/30 0,181	F/30 0,089	F/30 0,089
Ketjunpidennysyhä., tyyppi/pbw ¹ ekviv.	B/4,92 0,046	A/18,2 0,067	A/12,1 0,045
Katalyysaattori, tyyppi/ml	A/0,1	A/0,1	A/0,1
Kovetin, tyyppi/pbw ¹ ekviv.	A/5,04 0,117	A/0,82 0,019	A/1,63 0,038
Suhde ²	0,254/0,6460.	753/0,214	0,5/0,427
Sekoitus- ja kaasunpoisto- lämpötila, °C	150	150	150
Kovetusolosuhteet °C/s	150/57600 200/7200 225/7200	150/57600 200/7200 225/7200	150/57600 200/7200 225/7200
T _g , °C	>260	156	159
G _{IC} , kJ/m ²	0,2	2,33	1,15
IZOD -iskulujuus ft. lbs/in. uran pituutta J/cm uran pituutta	N.D. ³	0,61 0,33	0,72 0,38

¹ Paino-osaa² Ketjunpidennysaine/kovetin-ekvivalenttisuhte yhtä epoksiekvivalenttia kohden³ Ei määritetty

Taulukko I (jatkoa)

Komponentit, olosuhteet ja ominaisuudet	Esimerkin nro		
	23	24	25
Epoksihartsi, tyyppi/pbw ¹ ekviv.	F/30 0,089	F/30 0,089	F/35 0,104
Ketjunpidennysyhd., tyyppi/pbw ¹ ekviv.	D/1,87 0,044	B/4,78 0,0447	E/3,33 0,052
Katalyysaattori, tyyppi/ml	A/0,1	A/0,1	A/0,1
Kovetin, tyyppi/pbw ¹ ekviv.	A/1,63 0,038	A/1,63 0,038	A/3,33 0,044
Suhde ²	0,5/0,426	0,5/0,426	0,5/0,425
Sekoitus- ja kaasunpoisto- lämpötila, °C	150	150	140-150
Kovetusolosuhteet C/s	150/57600 200/7200 ---	150/57600 200/7200 ---	150/57600 200/7200 ---
Tg, °C	164	162,1	160,8
GIC, kJ/m ²	0,65	1,47	0,93
IZOD -iskulujuus ft. lbs/in.uran pituutta J/cm uran pituutta	N.D. ³	N.D. ³	N.D. ³

¹ Paino-osaa² Ketjunpidennysaine/kovetin-ekvivalenttisuhte yhtä epoksiekvivalenttia kohden³ Ei määritetty

Taulukko I (jatkoa)

Komponentit, olosuhteet ja ominaisuudet	Esimerkin nro			
	26	27	28	29
Epoksihartsi, tyyppi/pbw ¹ ekviv.	H/49,34 0,20	K/25 0,102	I/181,3 1,0	I/45,3 0,25
Ketjunpidennysyhä, tyyppi/pbw ¹ ekviv.	A/27,20 0,10	G/9,3 0,051	F/71,0 0,50	H/16,9 0,125
Katalyysaattori, tyyppi/ml	A/0,11	A/0,11	A/1,08	C/0,24
Kovetin, tyyppi/pbw ¹ ekviv.	A/4,3 0,10	A/1,86 0,044	A/21,5 0,5	A/5,37 0,125
Suhde ²	0,50/0,50	0,5/0,425	0,5/0,5	0,50/0,50
Sekoitus- ja kaasunpoisto- lämpötila, °C	140-150	140-150	140-150	140-150
Kovetusolosuhteet °C/s	150/57600 200/7200	150/57600 200/7200	150/57600 200/7200	150/57600 200/7200
T _g , °C	174,9	141,4	114,3	139,1
G _{IC} , kJ/m ²	N.D. ³	0,32	N.D. ³	0,62
IZOD-iskulujuus ft. lbs/in.uran pituutta J/cm uran pituutta	N.D. ³	N.D. ³	N.D. ³	N.D. ³

¹ Paino-osaa² Ketjunpidennysaine/kovetin-ekvivalenttisuhte yhtä epoksiekvivalenttia kohden³ Ei määritetty

Taulukko I (jatkoa)

Komponentit, olosuhteet ja ominaisuudet	Esimerkin nro		
	37	38	39
Epoksihartsi, tyyppi/pbw ¹ ekviv.	1/67,95 0,375	1/45,3 0,25	1/67,95 0,375
Ketjunpidennysyhdykset, tyyppi/pbw ¹ ekviv.	A/51,0 0,187	A/51,0 0,187	A/51,0 0,187
Katalyysaattori, tyyppi/ml	A/0,21	B/0,63	D/0,21
Kovetin, tyyppi/pbw ¹ ekviv.	F/9,9 0,16	A/2,29 0,053	A/8,05 0,187
Suhde ²	0,5/0,425	0,75/0,21	0,50/0,50
Sekoitus- ja kaasunpoisto- lämpötila, °C	120-130	140-150	140-150
Kovetusolosuhteet °C/s	150/14400 200/10800 ---	150/57600 200/7200 ---	150/14400 200/10800 ---
Tg, °C	144,2	129,9	131,3
G _{IC} , kJ/m ²	0,57	1,0	1,0
IZOD -iskulujuus ft. lbs/in. uran pituutta J/cm uran pituutta	N.D. ³	N.D. ³	N.D. ³

¹ Paino-osaa

² Ketjunpidennysaine/kovetin-ekvivalenttisuhte yhtä epoksiekvivalenttia kohden

³ Ei määritetty

Taulukko I (jatkoa)

Komponentit, olosuhteet ja ominaisuudet	Esimerkin nro		
	40	41	42
			43
Epoksihartsi, tyyppi/pbw ¹ ekviv.	A/25 0,136	L/53,44 0,296	L/45,71 0,253
Ketjunpidennysyhde ² , tyyppi/pbw ¹ ekviv.	A/18,42 0,068	A/40,20 0,148	A/51,57 0,190
Katalyysaattori, tyyppi/ml	A/0,1	A/0,12	A/0,12
Kovetin, tyyppi/pbw ¹ ekviv.	G/9,04 0,058	A/6,35 0,148	A/2,72 0,063
Suhde ²	0,5/0,425	0,50/0,50	0,75/0,25
Sekoitus- ja kaasunpoisto- lämpötila, °C	130	150	150
Kovetusolosuhteet °C/s	150/57600 200/7200 ---	150/57600 200/7200 ---	150/57600 200/7200 ---
Tg, °C	130,4	141,4	126,7
GIC, kJ/m ²	0,22	1,51	1,62
IZOD-iskulujuus ft. lbs/in.uran pituutta J/cm uran pituutta	N.D. ³	N.D. ³	N.D. ³

¹ Paino-osaa² Ketjunpidennysaine/kovetin-ekvivalenttisuhte yhtä epoksiekvivalenttia kohden³ Ei määritetty

Esimerkki 44

Epoksihartsia I (2719,5 g, 15,0 ekvivalenttia) ja ketjunpidennesyhdistettä A (3060,0 g, 11,25 ekv.) kuumennettiin sekoittaen typpi-atmosfäärissä 150 °C:seen, kunnes seos oli homogeenista ja lisättiin sitten 137,1 g kovetinta A. Kun seos oli sekoitettu homogeeniseksi, se jäähdytettiin 78 °C:seen, lisättiin 16,2 ml katalysaattoria C ja hartsi säilytettiin 10 °C:ssa. Hartsin sulaviskositeetti 100 °C:ssa mitattuna oli kohonnut arvosta 0,080 Pa·s (80 cP) arvoon 0,220 Pa·s (220 cP), mikä vastaa sulaviskositeetin kasvua 175 %:lla.

Esimerkki 45

120 g esimerkin 44 mukaista hartsia kovetettiin neljä tuntia (14400 s) 150 °C:ssa ja sen jälkeen kolme tuntia (10800 s) 200 °C:ssa. Kovetetun valoksen lasiutumislämpötila (T_g) oli 125,6 °C ja G_{IC}-arvo 1,22 kJ/m².

Esimerkki 46

Epoksihartsia I (181,3 g, 1,00 ekv.) ja ketjunpidennesyhdistettä A (136,0 g, 0,50 ekv.) kuumennettiin sekoittaen typpi-atmosfäärissä 150 °C:seen, kunnes seos oli homogeeninen, jäähdytettiin sitten 100 °C:seen ja lisättiin 0,073 ml katalysaattoria A. Tätä seosta pidettiin 100 °C:ssa 52 minuuttia (3120 s), minä aikana sulaviskositeetti 100 °C:ssa mitattuna oli kohonnut arvosta 0,085 Pa·s (85 cP) arvoon 0,180 Pa·s (180 cP), mikä merkitsee sulaviskositeetin kasvua 105,9 - 111,8 %:lla. Lisättiin 0,047 ml stabilointiainetta A, jäähdytettiin reaktioseos sitten 81 °C:seen ja lisättiin 1,21 ml katalysaattoria C. Kun oli tehty kaasujen poisto noin 13 Pa:n (0,1 mmHg:n) paineessa noin 10 minuuttia (600 s), dispergoitiin hartsiin 26,35 g (0,425 ekv.) kovetinta F suurella leikkausvoimalla toimivalla sekoittimella. Tämä seos säilytettiin sitten 10 °C:ssa.

Esimerkki 47

Esimerkissä 46 kuvattua reagoivien aineiden seosta kaadettiin lämpötilaan 130 °C kuumennettuun alumiinimuottiin, laitettiin muotti uuniin ja nostettiin lämpötila 200 °C:seen nopeudella 2 °C/min. Kun muotti oli ollut neljä tuntia (14400 s) 200 °C:ssa, valoksen lasiutumislämpötila (T_g) oli 137,2 °C ja G_{IC} 0,59 kJ/m².

Esimerkki 48

Epoksihartsia L (180,8 g, 1,0 ekv.), ketjunpidennisyhdistettä A (136,0 g, 0,50 ekv.) ja kovetinta A (4,3 g, 0,10 ekv.) kuumennettiin sekoittaen typpi-atmosfäärissä 120 °C:ssa, kunnes sulaviskositeetti 100 °C:ssa mitattuna oli kohonnut arvosta 0,080 Pa·s (80 cP) arvoon 0,200 Pa·s (200 cP), mikä vastaa sulaviskositeetin kasvua 150 %:lla. Sitten lisättiin 0,19 ml stabilointiainetta A. Noin viiden minuutin (300 s:n) sekoituksen jälkeen homogeeninen seos jäähdytettiin 70 °C:seen, lisättiin 2,16 ml katalysaattoria C ja jäähdytettiin hartsi ympäristön lämpötilaan.

Esimerkki 49

714,8 g esimerkin 48 mukaista hartsia sekoitettiin 130 °C:ssa 47,0 g:n (0,76 ekv.) kanssa kovetinta F homogeeniseksi seokseksi ja kovetettiin sitten neljä tuntia (14400 s) 150 °C:ssa ja sen jälkeen kolme tuntia (10800 s) 200 °C:ssa. Kovetetun valoksen lasiutumislämpötila oli 134,9 °C ja G_{IC} -arvo 0,61 kJ/m².

Esimerkki 50

Epoksihartsia L (1012,5 g, 5,6 ekv.), ketjunpidennisyhdistettä A (761,6 g, 2,8 ekv.) ja kovetinta A (24,08 g, 0,56 ekv.) kuumennettiin sekoittaen typpi-atmosfäärissä 120 °C:ssa, kunnes sulaviskositeetti 100 °C:ssa mitattuna oli kohonnut arvosta 0,080 Pa·s (80 cP) arvoon 0,200 Pa·s (200 cP), mikä vastaa sulaviskositeetin kasvua 150 %:lla. Sitten lisättiin 1,06 g (5,6 mekv.) stabilointiainetta B. Pidettiin viisi minuuttia (300 s) 120 °C:ssa, jäähdytettiin homogeeninen seos 70 °C:seen, lisättiin 12,1 ml (11,2

mekv.) katalysaattoria C ja jäähdytettiin hartsi ympäristön lämpötilaan.

Esimerkki 51

5 731,9 g:n annos esimerkin 50 mukaista hartsia sekoitettiin 130 °C:ssa 48,06 g:n (0,78 ekv.) kanssa kovetinta F, kunnes saatiin homogeeninen seos ja kovetettiin seosta sitten neljä tuntia (14400 s) 150 °C:ssa ja sen jälkeen kolme tuntia (10800 s) 200 °C:ssa. Kovetetun valoksen lasiutumislämpötila oli 137,3 °C ja G_{IC} -arvo 0,72
10 kJ/m².

Esimerkki 52

Hartsia I (9,06 g), ketjunpidennesyhdistettä A (6,80 g) ja kovetinta A (0,27 g) kuumennettiin sekoittaen 150 °C:seen, kunnes seos oli homogeeninen. Useita eriä tätä formulaatiota säilytettiin taulukossa II annetuissa lämpötiloissa ja mitattiin sulaviskositeetin muuttuminen ajan funktiona cP:eina (Pa·s) 125 °C:ssa.
15

Esimerkki 53

20 Hartsia I (9,06 g), ketjunpidennesyhdistettä A (6,80 g) ja kovetinta A (0,27 g) kuumennettiin sekoittaen 150 °C:seen, kunnes seos oli homogeeninen. Sitten lisättiin 0,009 ml stabilointiainetta A. Useita eriä tätä formulaatiota säilytettiin taulukossa II annetussa lämpötilassa ja mitattiin sulaviskositeetin muutos ajan funktiona
25 cP:ina (Pa·s) 125 °C:ssa.

Esimerkki 54

Toistettiin muuten esimerkki 48, mutta ei lisätty katalysaattoria C. Sulaviskositeetin muutos ajan funktiona cP:inä (Pa·s) 125 °C:ssa annetaan taulukossa II esimerkkiin 48 verrattuna.
30

Taulukko II

Ympäristön lämpötila (~23°C)	Esim.		Esim.		Esim.	
	52	53	54	54	48	48
Alussa	40 (0,040)	40 (0,040)	200 (0,200)	200 (0,200)	200 (0,200)	200 (0,200)
5 vk kulutt.	N.D.*	N.D.	245 (0,245)	245 (0,245)	200 (0,200)	200 (0,200)
9 vk kulutt.	80 (0,080)	65 (0,060)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
13 vk kulutt.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	235 (0,235)	235 (0,235)
Säilytys 52°C:ssa						
Alussa	40 (0,040)	40 (0,040)	200 (0,200)	200 (0,200)	200 (0,200)	200 (0,200)
10 vrk kul.	N.D.	N.D.	400 (0,400)	400 (0,400)	260 (0,260)	260 (0,260)
11 vrk kul.	110 (0,110)	65 (0,065)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
23 vrk kul.	210 (0,210)	95 (0,095)	590 (0,590)	590 (0,590)	355 (0,355)	355 (0,355)
5 vk kul.	500 (0,500)	165 (0,165)	>1 000 (>1 000)	>1 000 (>1 000)	710 (0,710)	710 (0,710)
Säilytys 70°C:ssa						
Alussa	40 (0,040)	40 (0,040)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3 h kulutt.	40 (0,040)	40 (0,040)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
4½ h kulutt.	50 (0,050)	50 (0,050)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
24 h kulutt.	60 (0,060)	55 (0,055)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
96 h kulutt.	145 (0,145)	80 (0,080)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

*N.D. = ei määritetty

Vertailukoe A

Esimerkissä 41 kuvattujen tarkkojen määrien annettiin reagoida seuraavasti: Epoksihartsi, tetrabromibisfenoli A ja 0,1 ml katalysaattoria sekoitettiin keskenään ja annettiin reagoida 150 °C:ssa tunnin ajan (3600 s), lisättiin sitten kovetin ja loppuosa katalysaattorista, kaadettiin muottiin ja kovetettiin esimerkissä 41 kuvatulla tavalla. Kovetetun valoksen ominaisuudet verrattuna esimerkkiin 41 annetaan taulukossa III.

Vertailukoe B

Esimerkissä 42 kuvattujen tarkkojen määrien annettiin reagoida seuraavasti: Epoksihartsi, tetrabromibisfenoli A ja 0,1 ml katalysaattoria sekoitettiin ja annettiin reagoida 150 °C:ssa tunnin ajan (3600 s). Sitten lisättiin kovetin ja loppuosa katalysaattorista, kaadettiin seos muottiin ja kovetettiin se esimerkissä 42 kuvatulla tavalla. Kovetetun valoksen ominaisuudet esimerkkiin 42 verrattuna esitetään taulukossa III.

Taulukko III

	Ominaisuudet kovetettuna	Esim. 41	Vert. koe A	Esim. 42	Vert. koe B
25	Tg (°C)	141,4	136,8	126,7	127,2
	G _{IC} (kJ/m ²)	1,51	1,10	1,62	1,06
	Izod-iskulujuus ft. 16/in urittamaton	14,3	9,7	34,8	20,5
30	J/cm	7,6	5,2	18,6	10,9
	Venymä (%)	9,5	5,3	19,5	10,8
	Viskositeetti (cP 100 °C:ssa)	80	>4000	80	>4000
	Pa·s	0,08	>4	0,08	4

Esimerkki 55

Laminointilakka, jolla on suuri kiintoainepitoisuus, valmistettiin antamalla epoksihartsin M (181,5 g, 1,0 ekv.), ketjunpidennysyhdisteen A (95,2 g, 0,35 ekv.) ja kovettimen A (27,95 g, 0,65 ekv.) reagoita 130 °C:ssa 25 minuuttia (1500 s). Tänä aikana sulaviskositeetti 100° C:ssa mitattuna nousi arvosta 0,19 Pa·s (190 cP) arvoon 0,75 Pa·s (750 cP), mikä merkitsee 395 %:n kasvua. Tämä reaktioseos jäähdytettiin sitten ja lisättiin hitaasti 76,1 g metyylietyyliketonia. Lopputuote oli homogeeninen kirkas neste, jonka viskositeetti oli 25 °C:ssa 1011 Pa·s (1011 cP).

Vertailukoe C

Toistettiin muuten esimerkki 55, mutta hartsin ei annettu reagoita osittain ennen liuottimen lisäämistä. Kun seosta oli sekoitettu 16 tuntia (57600 s) 25 °C:ssa, se ei ollut muuttunut homogeeniseksi. Kun seosta oli sekoitettu 1,5 tuntia (5400 s) 60 °C:ssa ja sen jälkeen puoli tuntia (1800 s) 80 °C:ssa (metyylietyyliketonin kiehumispiste), se sisälsi vieläkin suuria määriä liukenemattomia kiinteitä hiukkasia, jotka tekivät tästä formulaatiosta soveltumattoman laminointilakaksi.

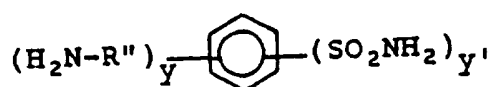
Patenttivaatimukset

1. Osittainen kovetettu liuottimeton epoksihartsi-
koostumus, joka saadaan saattamalla reagoimaan koostumus,
5 joka sisältää

(A) vähintään yhtä ekvivalenttipainoltaan suhteel-
lisen pientä epoksihartsia, jossa on keskimäärin useampia
kuin yksi visinaalinen epoksiryhmä molekyyliä kohden;

10 (B) vähintään yhtä ketjunpidennysainetta, jossa on
molekyyliä kohden keskimäärin kaksi aktiivista vetyatomia,
jotka reagoivat visinaalisten epoksiryhmien kanssa, jol-
loin komponentteja (A) ja (B) on läsnä sellaiset määrät,
että komponentin (B) sisältämiä aktiivisia vetyekvivalent-
teja on 0,15 - 0,85 komponentin (A) sisältämää epoksidiek-
15 vivalenttia kohden;

(C) yhtä tai useampaa epoksihartsin kovetinta; ja
mahdollisesti (D) yhtä tai useampaa komponenttien (A) ja
(B) välistä reaktiota edistävää katalyysaattoria,
t u n n e t t u siitä, että yksi tai useampi epoksihart-
20 sin kovetin (C) käsittää aromaattisen sulfonihappoamidin,
jolla on kaava



25 jossa kukin R'' on toisistaan riippumatta yksinkertainen
sidos tai kaksiarvoinen hiilivetyryhmä, jossa on 1 - 4
hiiliatomeja, kumpikin y ja y' on toisistaan riippumatta
1 - 3, ja komponenttia (C) on läsnä 0,05 - 0,9 ekvivalent-
tia komponentin (A) sisältämää epoksidiekvivalenttia koh-
30 den ja komponentteja (B) ja (C) on yhteensä 0,2 - 1,1 ek-
vivalenttia komponentin (A) sisältämää epoksidiekvivalent-
tia kohden ja komponenttia (D) on läsnä 0 - 0,1 moolia
komponentin (A) sisältämää epoksidiekvivalenttia kohden ja
että koostumus on saatettu reagoimaan niin pitkälle, että
35 koostumus on sulajuokseva 250 °C:ssa tai sen alle olevassa

lämpötilassa ja sulaviskositeetti on kohonnut arvoon, joka on vähintään 20 % suurempi kuin komponenttien (A), (B) ja (C) sekä (D), kun sitä on läsnä, alkuperäisen seoksen sulaviskositeetti.

5 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että komponentteja (A), (B) ja (C) on läsnä sellaiset määrät, että komponentin (B) sisältämiä aktiivisia vetyekvivalentteja on 0,15 - 0,85 komponentin (A) sisältämää epoksidiekvivalenttia kohden, komponenttia
10 (C) on 0,05 - 0,75 ekvivalenttia komponentin (A) epoksidiekvivalenttia kohden ja komponentteja (B) ja (C) on yhteensä 0,2 - 1,05 ekvivalenttia komponentin (A) epoksidiekvivalenttia kohden ja komponenttia (D) on läsnä 0,00005-
0,05 moolia komponentin (A) epoksidiekvivalenttia kohden.

15 3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että osittainkovetusreaktio on tapahtunut niin pitkälle, että saadaan koostumus, joka on sulajuokseva 150 °C:ssa tai sen alle olevassa lämpötilassa, ja sulaviskositeetti on kohonnut arvoon, joka on 25 -
20 625 % suurempi kuin komponenttien (A), (B) ja (C) sekä (D), kun sitä on läsnä, alkuperäisen seoksen sulaviskositeetti.

25 4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että osittainkovetusreaktio on tapahtunut niin pitkälle, että saadaan koostumus, joka on sulajuokseva 75 - 150 °C:ssa, ja sulaviskositeetti on kohonnut arvoon, joka on vähintään 1250 % suurempi kuin komponenttien (A), (B) ja (C) sekä (D), kun sitä on läsnä, alkuperäisen seoksen sulaviskositeetti.

30 5. Kovettava koostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukaista osittain kovetettua epoksihartsikoostumusta ja vähintään yhtä lisäkovetinta (E), niin että komponentteja (B), (C) ja (E) on yhteensä 0,6 - 1,1 ekvivalenttia komponentin
35 (A) sisältämää epoksidiekvivalenttia kohden.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen kovettava koostumus, t u n n e t t u siitä, että vähintään yksi lisäko-

vetin (E) valitaan ryhmästä primaariset tai sekundaariset

amiinit, polyamidit, merkaptaanit, karboksyylihapot, kar-

5 boksyylihapoanhydridit, guanidiinit, biguanidiinit, poly-

funktionaaliset fenoliyhdisteet ja niiden seokset.

7. Menetelmä osittain kovetetun liuottimettoman epoksihartsikoostumuksen valmistamiseksi saattamalla rea-

goimaan koostumus, joka sisältää

10 (A) vähintään yhtä ekvivalenttipainoltaan suhteel-

lisen pientä epoksihartsia, jossa on keskimäärin useampia

kuin yksi visinaalinen epoksiryhmä molekyyliä kohden;

(B) vähintään yhtä ketjunpidennysainetta, jossa on

molekyyliä kohden keskimäärin kaksi aktiivista vetyatomia,

15 jotka reagoivat visinaalisten epoksiryhmien kanssa, jol-

loin komponentteja (A) ja (B) on läsnä sellaiset määrät,

että komponentin (B) sisältämiä aktiivisia vetyekvivalent-

teja on 0,15 - 0,85 komponentin (A) sisältämää epoksidiek-

vivalenttia kohden;

20 (C) yhtä tai useampaa epoksihartsin kovetinta; ja

mahdollisesti (D) yhtä tai useampaa komponenttien (A) ja

(B) välistä reaktiota edistävää katalysaattoria,

t u n n e t t u siitä, että yksi tai useampi epoksihart-

sin kovetin (C) käsittää aromaattisen sulfonihaptoamidin,

25 jolla on kaava



jossa kukin R'' on toisistaan riippumatta yksinkertainen

30 sidos tai kaksiarvoinen hiilivetyryhmä, jossa on 1 - 4

hiiliatomia, kumpikin y ja y' on toisistaan riippumatta

1 - 3, ja komponenttia (C) käytetään määränä 0,05 - 0,9

ekvivalenttia komponentin (A) sisältämää epoksidiekviva-

lenttia kohden ja komponentteja (B) ja (C) on yhteensä 0,2

35 - 1,1 ekvivalenttia komponentin (A) sisältämää epoksidi-

ekvivalenttia kohden ja komponenttia (D) on läsnä 0 - 0,1 moolia komponentin (A) sisältämää epoksidiekvivalenttia kohden ja että koostumus saatetaan reagoimaan liuottimen poissa ollessa niin pitkälle, että koostumus on sulajuokseva 250 °C:ssa tai sen alle olevassa lämpötilassa ja sulaviskositeetti on kohonnut arvoon, joka on vähintään 20 % suurempi kuin komponenttien (A), (B) ja (C) sekä (D), kun sitä on läsnä, alkuperäisen seoksen sulaviskositeetti.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään komponentteja (A), (B) ja (C) sellaiset määrät, että saadaan 0,25 - 0,75 aktiivista vetyekvivalenttia komponentissa (B) komponentin (A) epoksidiekvivalenttia kohden, 0,05 - 0,75 ekvivalenttia komponenttia (C) komponentin (A) epoksidiekvivalenttia kohden ja komponentteja (B) ja (C) yhteensä 0,2 - 1,05 ekvivalenttia komponentin (A) epoksidiekvivalenttia kohden ja käytetään komponenttia (D) 0,00005 - 0,05 moolia komponentin (A) epoksidiekvivalenttia kohden.

9. Patenttivaatimuksen 7 tai 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että epoksihartsi osittainkovetaan niin pitkälle, että saatu koostumus on sulajuokseva 150 °C:ssa tai sen alle olevassa lämpötilassa ja sulaviskositeetti on kohonnut arvoon, joka on 25 - 625 % suurempi kuin alkuperäisen seoksen sulaviskositeetti.

10. Patenttivaatimuksen 7 tai 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että epoksihartsi osittainkovetaan niin pitkälle, että saadun koostumuksen sulaviskositeetti on kohonnut arvoon, joka on vähintään 1250 % suurempi kuin alkuperäisen seoksen sulaviskositeetti.

11. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 6 mukaisen koostumuksen käyttö kovettuvina koostumuksina.

12. Jonkin patenttivaatimuksen 7 - 10 mukaisen menetelmän mukaisesti valmistetun koostumuksen käyttö kovettuvina koostumuksina.

13. Patenttivaatimuksen 11 tai 12 mukainen käyttö laminaattien, komposiittien, päällysteiden, liima-aineiden, valukappaleiden, muovattujen tuotteiden, elektronisten kotelojen ja valukoostumusten valmistamiseksi.

5 14. Menetelmä kovetetun tuotteen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että jonkin patenttivaatimuksen 1 - 6 mukainen koostumus saatetaan kovetusolosuhteisiin.

10 15. Menetelmä kovetetun tuotteen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että jonkin patenttivaatimuksen 7 - 10 mukaisen menetelmän mukaisesti valmistettu koostumus saatetaan kovetusolosuhteisiin.

Patentkrav

1. Partiellt härdad epoxihartskomposition utan lösningsmedel, vilken erhålls genom att en komposition bringas att reagera, som innehåller

(A) åtminstone ett epoxiharts med relativt låg ekvivalentvikt och med i medeltal fler än en vicinal epoxigrupp per molekyl;

(B) åtminstone ett utdrygningsmedel med i medeltal åtminstone två aktiva väteatomer per molekyl, vilka reagerar med de vicinala epoxigrupperna, varvid komponenterna (A) och (B) är närvarande i sådana mängder, att komponenten (B) innehåller 0,15 - 0,85 aktiva väteekvivalenter per epoxidekvivalent i komponenten (A);

(C) ett eller flera härdningsmedel för epoxiharts; och eventuellt (D) en eller flera katalysatorer för befrämjande av reaktionen mellan komponenterna (A) och (B), k ä n n e t e c k n a d därav, att ett eller flera härdningsmedel (C) för epoxiharts omfattar en aromatisk sulfonsyraamid med formeln



vari var och en R'' är oberoende av varandra en enkel bindning eller en divalent kolvätegrupp med 1 - 4 kolatomer, var och en av y och y' är oberoende av varandra 1 - 3, och komponenten (C) är närvarande 0,05 - 0,9 ekvivalenter per epoxidekvivalent i komponenten (A) och komponenterna (B) och (C) är tillsammans 0,2 - 1,1 ekvivalenter per epoxidekvivalent i komponenten (A) och komponenten (D) är närvarande 0 - 0,1 mol per epoxidekvivalent i komponenten (A) och att kompositionen bringats att reagera så länge att kompositionen är smältflytbar vid eller under 250 °C och smältviskositeten stigit till ett värde, som är minst 20 % högre än smältviskositeten hos den ursprungliga blandning-

en av komponenterna (A), (B) och (C) samt (D), när den är närvarande.

2. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att komponenterna (A), (B) och (C)
5 är närvarande i sådana mängder, att komponenten (B) inne-
håller 0,15 - 0,85 aktiva väteekvivalenter per epoxidekvi-
valent i komponenten (A), komponenten (C) är 0,05 - 0,75
ekvivalenter per epoxidekvivalent i komponenten (A) och
komponenterna (B) och (C) är tillsammans 0,2 - 1,05 ekvi-
10 valenter per epoxidekvivalent i komponenten (A) och kompo-
nenten (D) är närvarande 0,00005 - 0,05 mol per epoxid-
ekvivalent i komponenten (A).

3. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att den partiella härdningsreaktio-
15 nen har pågått så länge att en komposition erhålls, som är
smältflytbar vid eller under 150 °C, och smältviskositeten
stigit till ett värde, som är 25 - 625 % högre än smält-
viskositeten hos den ursprungliga blandningen av komponent-
terna (A), (B) och (C) samt (D), när den är närvarande.

20 4. Komposition enligt patentkravet 1 eller 2,
k ä n n e t e c k n a d därav, att den partiella härd-
ningsreaktionen har pågått så länge att en komposition er-
hålls, som är smältflytbar mellan 75 °C och 150 °C, och
smältviskositeten stigit till ett värde, som är minst
25 1250 % högre än smältviskositeten hos den ursprungliga
blandningen av komponenterna (A), (B) och (C) samt (D),
när den är närvarande.

5. Härdbar komposition, k ä n n e t e c k n a d
därav, att den innehåller en partiellt härdad epoxiharts-
30 komposition enligt något av patentkraven 1 - 4 och minst
ett tilläggshärdningsmedel (E), så att komponenterna (B),
(C) och (E) tillsammans är 0,6 - 1,1 ekvivalenter per
epoxidekvivalenter i komponenten (A).

6. Härdbar komposition enligt patentkravet 5,
35 k ä n n e t e c k n a d därav, att minst ett tilläggs-

härtningsmedel (E) väljs ur gruppen primära eller sekundära aminer, polyamider, merkaptaner, karboxylsyror, karboxylsyraanhydrider, guanidiner, biguanidiner, polyfunktionella fenolföreningar och blandningar därav.

5 7. Förfarande för framställning av en partiellt härdad epoxihartskomposition utan lösningsmedel genom att en komposition bringas att reagera, som innehåller

(A) åtminstone ett epoxiharts med relativt låg ekvivalentvikt och med i medeltal fler än en vicinal epoxigrupp per molekyl;

(B) åtminstone ett utdryingningsmedel med i medeltal åtminstone två aktiva väteatomer per molekyl, vilka reagerar med de vicinala epoxigrupperna, varvid komponenterna (A) och (B) är närvarande i sådana mängder, att komponenten (B) innehåller 0,15 - 0,85 aktiva väteekvivalenter per epoxidekvivalent i komponenten (A);

(C) ett eller flera härtningsmedel för epoxiharts; och eventuellt (D) en eller flera katalysatorer för befrämjande av reaktionen mellan komponenterna (A) och (B),
 20 k ä n n e t e c k n a t därav, att ett eller flera härtningsmedel (C) för epoxiharts omfattar en aromatisk sulfonsyraamid med formeln



25 vari var och en R'' är oberoende av varandra en enkel bindning eller en divalent kolvätegrupp med 1 - 4 kolatomer, var och en av y och y' är oberoende av varandra 1 - 3, och komponenten (C) används i en mängd av 0,05 - 0,9 ekvivalenter per epoxidekvivalent i komponenten (A) och komponenterna (B) och (C) är tillsammans 0,2 - 1,1 ekvivalenter per epoxidekvivalent i komponenten (A) och komponenten (D) är närvarande 0 - 0,1 mol per epoxidekvivalent i komponenten (A), och att kompositionen bringas att reagera i frånvaro av ett lösningsmedel så länge att kompositionen är

30

35

smältflytbar vid eller under 250 °C och smältviskositeten stigit till ett värde, som är minst 20 % högre än smältviskositeten hos den ursprungliga blandningen av komponenterna (A), (B) och (C) samt (D), när den är närvarande.

5 8. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att komponenterna (A), (B) och (C)
används i sådana mängder, att man erhåller 0,25 - 0,75 ak-
tiva väteekvivalenter i komponenten (B) per epoxidekviva-
10 lent i komponenten (A), 0,05 - 0,75 ekvivalenter av kompo-
nenten (C) per epoxidekvivalent i komponenten (A) och kom-
ponenterna (B) och (C) tillsammans 0,2 - 1,05 ekvivalenter
per epoxidekvivalent i komponenten (A) och komponenten (D)
används 0,00005 - 0,05 mol per epoxidekvivalent i kompo-
15 nenten (A).

15 9. Förfarande enligt patentkravet 7 eller 8,
k ä n n e t e c k n a t därav, att epoxiharts härddas parti-
tiellt så länge att den erhållna kompositionen är smält-
flytbar vid eller under 150 °C, och smältviskositeten
stigit till ett värde, som är 25 - 625 % högre än smält-
20 viskositeten hos den ursprungliga blandningen.

10 10. Förfarande enligt patentkravet 7 eller 8,
k ä n n e t e c k n a t därav, att epoxiharts härddas parti-
tiellt så länge att smältviskositeten hos den erhållna
kompositionen stigit till ett värde, som är minst 1250 %
25 högre än smältviskositeten hos den ursprungliga blandning-
en.

11. Användning av en komposition enligt något av patentkraven 1 - 6 som härdbara kompositioner.

30 12. Användning av en komposition, som framställts
enligt ett förfarande enligt något av patentkraven 7 - 10,
som härdbara kompositioner.

13. Användning enligt patentkravet 11 eller 12 för framställning av laminat, komposit, överdrag, adhesiver, gjutgods, formade produkter, elektroniska kapslar och
35 gjutkompositioner.

14. Förfarande för framställning av en härdad komposition, k ä n n e t e c k n a t därav, att en komposition enligt något av patentkraven 1 - 6 bringas till härdningsförhållanden.
- 5 15. Förfarande för framställning av en härdad komposition, k ä n n e t e c k n a t därav, att en komposition, som framställts i enlighet med ett förfarande enligt något av patentkraven 7 - 10, bringas till härdningsförhållanden.