

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 892575 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentsökan - Patent application 892575

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08G 12/34
C08G 12/40
C08G 59/02

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 26.05.1989

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 26.05.1989

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 28.11.1989

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

27.05.1988 US 199418 27.05.1988 US 199419

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Monsanto Company, 800 North Lindberg Boulevard, SAINT LOUIS, MO 63166, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Pfohl, William Frank, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

**Hydroksifunktionaalisia akryyliamidometyyliaminohartseja ja hydroksifunktionaalisia glysidamidometyyliaminohartseja
Hydroxifunktionella akrylamidometyylaminohartser och hydroxifunktionella glycidamidometyylaminohartser**

Hydroksifunktionaalisia akryyliamidometyyliaminohartseja ja hydroksifunktionaalisia glysidamidometyyliaminohartseja

5 Tämä keksintö koskee hydroksifunktionaalisia tyydyttymättömiä hartseja ja hydroksifunktionaalisia epoksihartseja, ja erityisemmin se koskee hydroksifunktionaalisia akryyliamidometyyliaminohartseja ja hydroksifunktionaalisia glysidamidometyyliaminohartseja.

10 On esitetty epoksiyhdisteluokka, nimittäin polyglysidamidit, jotka voidaan sekoittaa polyamiinien ja muiden epoksi-reaktiivisten oligomeerien kanssa niin, että saadaan silloittuvia systeemejä. Polyglysidamidien nopea kovettuminen amiinifunktionaalisten reagenssien
15 avulla voidaan saada aikaan ympäristön olosuhteissa, jolloin saadaan kovetettuja tuotteita, jotka kestävät ulkona ja jotka ovat siitä syystä hyödyllisiä valmistettaessa tuotteita, jotka kykenevät kestämään sääolosuhteita ulkona. Kuitenkin polyglysidamidit reagoivat hyvin hitaasti
20 anhydridien kanssa, ja tällaisilla kovetetuille tuotteille on yleensä epätyytyttävät ominaisuudet.

 Olen nyt havainnut, että liittämällä polyglysidamideihin hydroksifunktionaalisuus, saadaan polyglysidamideja, jotka silloittuvat helposti anhydridien avulla
25 ja joista saadaan kovetettuja koostumuksia, jotka ovat kovia, liuottimenkestäviä ja säänkestäviä.

 Polyglysidamidit valmistetaan metylololoimalla syklisiä ureoita ja aminotriatsiineja formaldehydillä, esteröimällä C_1 - C_{10} -alkoholilla kuten metanolilla, etanolilla, 1-propanolilla, 2-metyyli-1-propanolilla, 1-butanolilla tai 2-etyyli-1-heksanolilla alkoksimetyylituotteen valmistamiseksi, transeetteriamidoimalla alkoksime-
30 tyylituote akryyliamidilla niin, että osa alkoksimetyyli-ryhmistä korvautuu akryyliamidometyyliryhmillä, transeetteröimällä polyolilla, joka sisältää vähintään kaksi hyd-

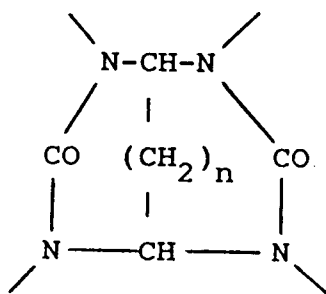
roksyyliiryhmää, niin että jälleen osa alkoksimetyyliiryhmistä korvautuu (hydroksisubstituoitu-alkoksi)metyyliiryhmillä, ja epoksoimalla epoksointiaineella.

Tämän keksinnön kohteena ovat nämä hydroksifunktionaaliset glysidamidometyyliamiinohartsit ja hydroksifunktionaaliset akryyliamidometyyliamiinohartsit, jotka ovat näiden polyglysidamidien esivaiheita. Hydroksifunktionaalisia hartseja esitetään seuraavalla rakennekaavalla:

10 $Y(R)_m$
jossa Y on keskus, joka on valittu ryhmästä, joka käsittää seuraavat:

(a)

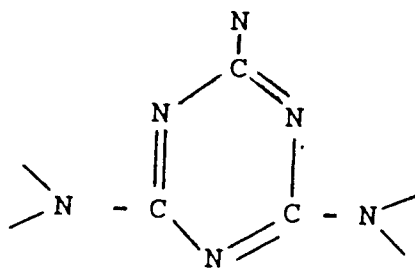
15



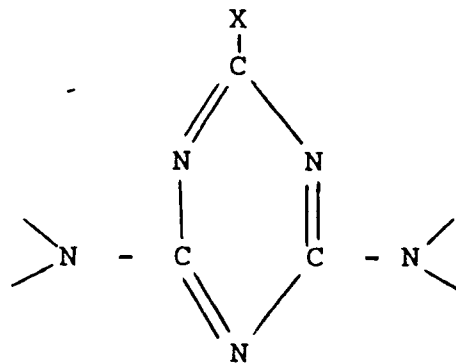
20

(b)

25

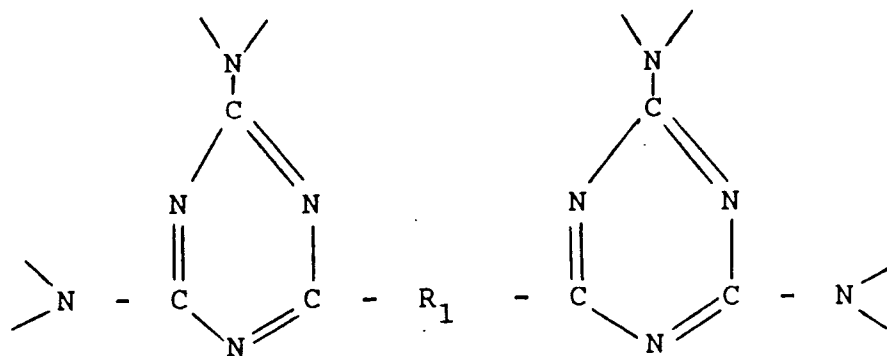


(c)

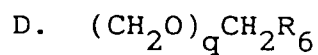
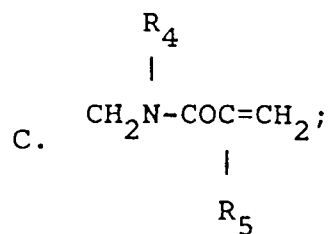
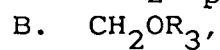
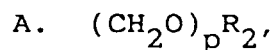


ja

(d)

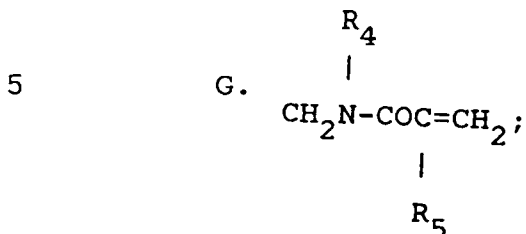
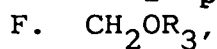
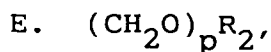


ja jossa R on valittu ryhmästä, joka käsittää seuraavat:

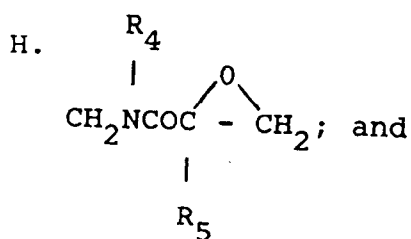


joissa R_1 on lineaarinen tai haarautunut tai syklinen, tyydyttynyt tai tyydyttymätön divalenttinen C_1 - C_{10} -hiilivetyradikaali,

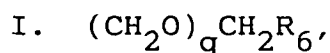
- joissa R_2 on H tai lineaarinen tai haarautunut tai syk-
linen, tyydyttynyt tai tyydyttymätön, alifaattinen tai
aromaattinen monovalenttinen C_1 - C_{10} -hiilivetyradikaali,
mutta Y-keskusta kohti vain enintään yksi R_2 on H,
- 5 joissa R_3 on lineaarinen tai haarautunut tai syklinen C_2 -
 C_{10} -hiilivetyradikaali, joka on substituoitu vähintään
yhdellä hydroksilla,
joissa R_4 ja R_5 kumpikin erikseen on vety tai metyyli,
joissa R_6 on
- 10 $[Y(R)_{m-2} - (CH_2O)_r - CH_2]_s - Y(R)_{m-1}$,
joissa X on lineaarinen tai haarautunut tai syklinen,
tyydyttynyt tai tyydyttymätön alifaattinen tai aromaat-
tinen monovalenttinen $C_1 - C_{10}$ -hiilivetyradikaali,
joissa m on sama kuin Y-keskuksen valenssi ja se on vä-
lillä 4 - 12,
- 15 joissa n, p, q ja r kukin erikseen on valittu siten, että
ne ovat välillä 0 - 1,
jossa keskimääräinen s on välillä 0 - 2,
jossa A-ryhmien keskimääräinen lukumäärä Y-keskusta kohti
20 on välillä 0 - 3, B-ryhmien keskimääräinen lukumäärä on
sellainen, että saadaan 0,3 - 10 hydroksisubstituenttia
molekyyliä kohti, C-ryhmien keskimääräinen lukumäärä on
välillä 2 - 10 molekyyliä kohti ja jossa Y-keskusten kes-
kimääräinen lukumäärä molekyyliä kohti on välillä noin
25 1 - noin 4. Edullisesti B-ryhmien keskimääräinen lukumää-
rä on sellainen, että saadaan 1 - 3 hydroksisubstituent-
tia molekyyliä kohti ja C-ryhmien keskimääräinen lukumää-
rä on välillä noin 2 - noin 6 molekyyliä kohti.
- Tämän keksinnön mukaisia polyglysidamideja esite-
tään samalla rakennekaavalla:
- 30 $Y(R)_m$
jossa Y on keskus, joka on valittu ryhmästä, joka on
edellä esitetty hydroksifunktionaalisille akryyliamidome-
tyyliaminohartseille, ja
- 35 jossa R on valittu ryhmästä, joka käsittää seuraavat:



10



15



joissa $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6, \text{X}, \text{m}, \text{n}, \text{p}, \text{q}, \text{r}$ ja s ovat kuten edellä on määriteltty,

joissa E-ryhmien ja G-ryhmien keskimääräiset lukumäärät Y-keskusta kohti toisistaan riippumatta ovat välillä 0 - 3, F-ryhmien keskimääräinen lukumäärä on sellainen, että saadaan 0,3 - 10 hydroksisubstituenttia molekyyliä kohti, H-ryhmien keskimääräinen lukumäärä on välillä 2 - 10 molekyyliä kohti ja jossa Y-keskusten keskimääräinen lukumäärä molekyyliä kohti on välillä noin 1 - noin 4. Edullisesti F-ryhmien keskimääräinen lukumäärä on sellainen, että saadaan 1 - 3 hydroksisubstituenttia molekyyliä kohti ja H-ryhmien keskimääräinen lukumäärä on välillä noin 2 - noin 6 molekyyliä kohti.

30 Sopivia Y-keskuksia saadaan melamiinista, N-alkyyylimelamiineista kuten N,N',N''-trimetyylimelamiinista, guanamiineista kuten asetoguanamiinista, bentsoguanamiinista, glutaroguanamiinista ja adipoguanamiinista ja syklisistä ureoista kuten glykouriilista (glyoksaalin ja urean kondensaatiotuote) ja malonialdehydin ja urean kondensaatiotuotteesta.

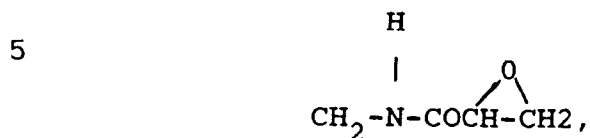
Tämän keksinnön mukaiset hydroksifunktionaaliset akryyliamidometyyliaminohartsit voidaan valmistaa mety-
loloimalla syklisiä ureoita ja aminotriatsiineja formal-
dehydillä, eetteröimällä C_1 - C_{10} -alkoholilla kuten metano-
5 lilla, etanolilla, 1-propanolilla, 2-metyyli-1-propano-
lilla, 1-butanolilla tai 2-etyyli-1-heksanolilla alkoks-
simetyylituotteen valmistamiseksi ja transeetteriamidoi-
malla alkoksimetyylituote akryyliamidilla niin, että osa
alkoksimetyyliryhmistä korvautuu akryyliamidometyyliryh-
10 millä, ja transeetteröimällä polyolilla, joka sisältää
vähintään kaksi hydroksyyli ryhmää, niin että jälleen osa
alkoksimetyyliryhmistä korvautuu (hydroksisubstituoitu-
alkoksi)metyyliryhmillä.

Edullisia hydroksifunktionaalisia akryyliamidome-
15 tyyliaminohartseja ovat oligomeeriset seokset, joissa Y
on melamiinikeskus, ryhmä A on CH_2OR_2 tai H, R_2 on metyy-
li, butyyli, isobutyyli tai 2-etyyliheksyyli, ryhmä B on
kuten edellä on määriteltä ja ryhmä C on $CH_2NHCOCH=CH_2$,
jolloin niissä on keskimäärin 0 - 1 H-ryhmää ja 0 - 3
20 CH_2OR_2 -ryhmää melamiinikeskusta kohti, melamiinikeskusten
keskimääräinen lukumäärä molekyyliä kohti on välillä noin
1 - noin 3 ja niissä on riittävä määrä B-ryhmiä niin,
että hydroksyyli ryhmien keskimääräinen lukumäärä moleky-
yliä kohti on välillä 0,4 - 4, ja niissä on keskimäärin
25 2 - 6 akryyliamidometyyliryhmää molekyyliä kohti.

Tämän keksinnön mukaiset polyglysidamidit valmis-
tetaan epoksoimalla hydroksifunktionaalisen akryyliamido-
metyyliaminohartsin akryyliamidometyyliryhmät epoksointi-
aineella kuten vetyperoksidilla samalla reagoivan nitrii-
30 lin kuten asetonitriilin läsnä ollessa. Jos R_1 tai R_2 on
etyleenisesti tyydyttymätön radikaali, tapahtuu jonkin
verran tällaisten radikaalien kaksoissidoksen epoksoitu-
mista.

Edullisia polyglysidamideja ovat oligomeeriset
35 seokset, joissa Y on melamiinikeskus, ryhmä E on CH_2OR_2

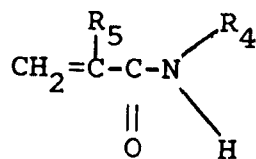
tai H, R₂ on metyyli, butyyli, isobutyyli tai 2-etyyliheksyyli, ryhmä F on, kuten edellä on määritelty, ryhmä G on CH₂NHCOCH=CH₂ ja ryhmä H on



jolloin niissä on keskimäärin 0 - 1 H-ryhmää ja 0 - 3 CH₂OR₂-ryhmää melamiinikeskusta kohti, melamiinikeskusten
 10 keskimääräinen lukumäärä molekyyliä kohti on välillä noin 1 - noin 3 ja niissä on riittävä määrä F-ryhmiä niin, että hydroksiryhmien keskimääräinen lukumäärä molekyyliä kohti on välillä 0,4 - 4, ja niissä on keskimäärin 2 - 6 H-epoksiryhmää molekyyliä kohti.

15 Edullisessa menetelmässä tämän keksinnön mukaisten tuotteiden valmistamiseksi tyydyttymätön kondensaatiotuote saadaan kondensoimalla C₁-C₄-alkoksimetyylimelamiini sopivalla määrällä akryyliamidia niin, että saadaan noin 2,5 - 4,0 amidiryhmää keskusta kohti. Alkuperäinen C₁-C₄-
 20 alkoksimetyylimelamiini sisältää edullisesti vähintään noin viisi alkoksimetyyliryhmää melamiinirengasta kohti, ja se saadaan formaldehydin ja melamiinin välisellä reaktiolla ja eetteröimällä metylolimelamiinituote alalla hyvin tunnetuissa olosuhteissa niin, että minimoidaan sen
 25 oligomeroitumisen määrä, joka voi tapahtua muodostamalla metyleeni- tai metyleenieetterisiltoja. Keskimääräinen oligomeroitumisaste on edullisesti alle noin 2, ja edullisesti eetteröity metylolimelamiini on käytännöllisesti katsoen täysin eetteröity ja täysin metyloloitu melamiini,
 30 jonka metyloloitumisaste on noin 5 - 6 ja eetteröitymisaste vähintään noin 5.

Kondensaatiossa käytetty akryyliamidi voidaan esittää kaavalla:



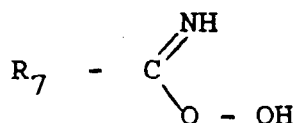
5

jossa R_4 ja R_5 ovat kuten edellä on määritetty. Edullinen akryyliamidi on akryyliamidi, jossa R_4 ja R_5 kumpikin on vety.

10 Kondensaatioreaktio suoritetaan siten, että läsnä on katalyyttinen määrä happokatalysaattoria, joka on valittu proottisista hapoista, joiden pK_a on pienempi kuin noin 2, ja Lewisin hapoista. Tyydyttymättömän melamiinikondensaatin ja akryyliamidin polymeroitumisen tai hapettumisen estämiseksi kondensaatioreaktion aikana reaktio-
15 seokseen lisätään polymeroitumisen ja hapettumisen estävä määrä inhibiittoria. Inhibiittoriylimäärää tulisi välttää, sillä se voi aiheuttaa värinmuodostusta. Tehokkaita inhibiittoreita ovat hydrokinoni, hydrokinonin eetterit ja kinoni.

20 Sen jälkeen, kun akryyliamidiyksiköt on liitetty molekyyliin, tuote transeetteröidään polyolilla olosuhteissa, jotka sallivat polyolin sitoutua triatsiini- tai glykouriilikeskukseen oksimetyleenisiltojen avulla samalla minimoiden sellainen silloittuminen tai ketjun pitene-
25 minen, joka saattaa tapahtua polyolin edelleen reagoidessa. Tosiaan tällaisen silloittumisen tai ketjun pitenemisen minimoimiseksi on edullista valita polyoliksi C_3 - C_{10} -dioli, jossa toinen hydroksyyli ryhmä on primaarinen ja toinen on sekundaarinen, jolloin saadaan hydroksyylejä,
30 joilla on erilaiset reaktiivisuudet siten, että yllä määritellyn ryhmän B hydroksisubstituentti on pääasiassa sekundaarinen. Tällaiset diolit valitaan edullisesti ryhmästä, johon kuuluu 1,2-propaanidioli, 1,2-butaanidioli, 1,2-pentaanidioli, 1,2-heksaanidioli, 1,2-heptaanidioli,
35 1,2-oktaanidioli, 1,2-nonaanidioli, 1,2-dekaanidioli, 2-

Näin valmistettua hydroksifunktionaalista akryyliamidometyyliaminohartsia käytetään esivaiheena epoksoiduille aminohartseille tai polyglysidamideille. Epoksointi suoritetaan edullisesti seoksella, jossa on vetyperoksidia ja nitriiliä, jolla on kaava $R_7-C\equiv N$, moolisuhteessa noin 1:1, tai peroksikarboksimidihapolla, jolla on kaava



jossa R_7 tarkoittaa joko tyydyttynyttä alkyyli-, sykloal-
15 kyyli- tai aryyli- tai aryyli- tai aryyli- tai aryyli-
oletetaan muodostuvan in situ, kun käytetään vetyperok-
sidin ja nitriilin seosta. Sopivia nitriilejä epoksointia
varten ovat asetonitriili, adiponitriili ja bentsonitrii-
li, näihin kuitenkin rajoittumatta.

Epoksointi vetyperoksidilla ja nitriilillä suori-
tetaan edullisesti alkalisisissa olosuhteissa pH:n ollessa
alussa noin 13, josta se laskee noin 8,5:een reaktion
edetessä. Reaktiolämpötila voi olla välillä noin 30-
noin 65 °C, edullisesti 55 - 65 °C. Epoksointi suori-
taan edullisesti käyttäen vetyperoksidiylimäärää, joka
on korkeintaan 2,5 ekvivalenttia laskettuna tyydyttymät-
tömistä amidiryhmistä. Jos amidityyydyttymättömyyden li-
säksi on etyleenisesti tyydyttymättömiä ryhmiä, ne voivat
myös epoksoitua. Ylimäärä on edullisesti välillä 2,0-
2,5 ekvivalenttia.

Muihin epoksointimenetelmiin kuuluvat muiden hapettimien käyttö kuten peroksihappojen, jotka muodostuvat ryhmien IVB, VB ja VIB siirtymämetallioksidien, arseenin ja boorin oksidien tai volframin ja molybdeenin oksidien reaktiolla vetyperoksidin kanssa pH:ssa 4 - 6.

Epoksoinnin suorittamiseksi voidaan käyttää myös perhappoja. Perhapot, jotka ovat alifaattisia tai aro-
maattisia, muodostetaan in situ tai ne valmistetaan enna-
kolta, ja niitä ovat permuurahaishappo, peretikkahappo,
5 perbentsoehappo ja triklooriperetikkahappo. Ne voidaan
valmistaa ennakolta karboksyylihapon reaktiolla vetype-
roksidin kanssa vahva happo -katalysaattorin kuten rikki-
hapon tai sulfonihappojen läsnä ollessa. Vahva happo -ka-
talyasaattorina voidaan käyttää myös sulfonihappo-katio-
10 ninvaihtohartseja.

Seuraavat esimerkit ovat ainoastaan havainnollis-
tamista varten, ja niitä ei ole tarkoitettu rajoittamaan
keksinnön suoja-alaa. Kaikki osat ja prosenttiosuudet on
laskettu painosta, ellei toisin ilmoiteta.

15 Esimerkki 1

Tämä esimerkki selittää hydroksifunktionaalisen
polyglysidamidin tai epoksimelamiinin valmistamisen me-
tyylibutyylisekaeetteröidystä metylolamelamiinista hyd-
roksifunktionaalisen akryyliamidometyylimelamiiniväli-
20 tuotteen kautta.

230 osaa metyylibutyylisekaeetteröityä metyloli-
melamiinia (melamiini:formaldehydi:metanoli:butanoli on
1:5,5:2,9:2,1), 100,84 osaa (1,375 mol) akryyliamidia ja
0,05 osaa hydrokinonia ladataan 2 litran reaktoriin, nii-
25 tä sekoitetaan ja kuumennetaan 75 °C:seen akryyliamidin
liuottamiseksi. Lisätään liuosta, jossa on 0,92 osaa me-
taanisulfonihappoa liuotettuna 0,92 osaan n-butanolia.
Lämmitystä vähennetään, ja reaktiolämpötila jatkaa nousua
85 - 90 °C:seen. Lämpötila pidetään 85 - 90 °C:ssa kym-
30 menen minuuttia, ja sitten paine lasketaan arvoon -40,6
kPa pitäen reaktiolämpötila samalla 85 - 90 °C:ssa. Tis-
lettä kerätään kuivaan, jäillä jäähdytettyyn keräysasti-
aan. Lämpötila säädetään 90 °C:seen ja paine arvoon -95,5
35 43,3 osaa tislettä. Vakuumi poistetaan, ja lisätään

111,18 osaa n-butanolia, ja lämpötila pidetään 80 - 85 °C:ssa kymmenen minuuttia. Sen jälkeen paine lasketaan arvoon -67,7 kPa ja tisleettä kerätään kuivaan, jäillä jäähdytettyyn keräysastiaan. Lämpötila säädetään 88 °C:seen ja paine arvoon -94,8 kPa kahdenkymmenenviiden minuutin ajaksi. Vakuumi poistetaan, ja lisätään 111,18 osaa n-butanolia ja 38,05 osaa 1,2-propaanididiolia. Lämpötila pidetään 80 - 85 °C:ssa kymmenen minuuttia, ja sen jälkeen paine lasketaan arvoon -81,3 kPa jatkaen samalla tisleen keräystä. Lämpötila säädetään 95 °C:seen ja paine arvoon -93,2 kPa neljäkymmenenviiden minuutin ajaksi, jolloin kaikkiaan kerätään 207,25 osaa tisleettä. Vakuumi poistetaan. Tuote on hydroksifunktionaalinen akryyliamidometyylimelamiini, jossa on 2,74 akryyliamidiekvivalenttia ja 0,86 hydroksyyliekvivalenttia triatsiinikeskusta kohti. Sulassa tilassa olevaan hydroksifunktionaaliseen akryyliamidometyylimelamiiniin lisätään hitaasti 456 osaa asetonitriiliä sellaisella nopeudella, että sula massa liukenee ilman kohtuutonta viskositeetin kasvua. Kun liuos on valmis, lisätään 62,2 osaa vettä ja 2,82 osaa 20-% kaliumhydroksidia. Sen jälkeen reaktioseos jäähdytetään 60 °C:seen. Kiinteiden aineiden pitoisuus on noin 40 prosenttia. Sitten lisätään 2,35 osaa 20-% kaliumhydroksidia pH:n nostamiseksi välille 13 - 14. Lisätään 234 osaa 50-% vetyperoksidia ja 102,8 osaa 20-% kaliumhydroksidia kolmen tunnin aikana niin, että lämpötila pysyy 60 °C:ssa ja pH laskee hitaasti arvoon noin 8,6. Reaktio on jonkin verran eksoterminen, ja se vaatii hieman ulkoista jäähdytystä. Kun lisäykset on suoritettu loppuun, lisätään 13,1 osaa 90-% muurahaishappoa pH:n säätämiseksi välille 5,6-6,2. Asetonitriili poistetaan vakuumitislauksella laskeamalla paine hitaasti arvoon -100 kPa kahden tunnin aikana ja antaen lämpötilan laskea 35 °C:seen. Jäljelle jäävään tuotteeseen lisätään 400 osaa vettä, ja seosta sekoitetaan viisitoista minuuttia 30 °C:ssa. Sekoitus

lopetetaan, ja hartsin annetaan asettua viisitoista minuuttia. Vesi dekantoidaan, ja pesusykli toistetaan vielä kaksi kertaa. Kun pesumenettely on suoritettu loppuun, lisätään 500 osaa propeeniglykolimonometyylietteriä, ja seosta sekoitetaan 30 - 35 °C:ssa hartsin liuottamiseksi. Jäljellä oleva vesi poistetaan atseotrooppisella tislauksella lisäten vielä 250 osaa propeeniglykolimonometyylietteriä, lämpötilassa 40 - 45 °C ja paineessa -98,2 kPa kolmen tunnin aikana. Sitten tuotetta sisältävä liuos suodatetaan ja jäädytetään, jolloin saadaan hydroksifunktionaalisen epoksimelamiinituote, jossa on 60 - 62 paino-% kiintää ainetta propeeniglykolimonometyylietterissä. Tuotteen saanto on noin 70 %. Sen ekvivalenttipaino epoksiryhmää kohti on 312 Fourier-muunnos ^{13}C -ydinmagneettisen resonanssianalyysin mukaan, joka on suoritettu laitteella GE-300 käyttäen pulssiviivettä 60 s, pulssin leveyttä 17,25 μs , veräjä-dekoplauksella, spektrileveydellä 20 kHz, keärysmäärän ollessa 500 - 1000, keräten 16K datapisteitä ja magneettikentän ollessa asetettuna 75,46 MHz:iin ^{13}C :lle ja 300 MHz:iin ^1H :lle.

Esimerkki 2

Tämä esimerkki selittää esimerkin 1 hydroksifunktionaalisen melamiinin valmistuksen suuremmassa mittakavassa. Kaikki paino-osat suurennettiin kymmenkertaisiksi. Epoksointi samoissa olosuhteissa kuin esimerkissä 1 antaa hydroksifunktionaalisen epoksimelamiinin saannolla 71 %, jolloin ekvivalenttipaino epoksiryhmää kohti on 321 ja hydroksifunktionaalisuusekvivalentteja on noin 1 triatsiinikeskusta kohti.

Esimerkki 3

Tämä esimerkki selittää sellaisen hydroksifunktionaalisen akryyliamidometyyliamelamiinin ja hydroksifunktionaalisen epoksimelamiinihartsin valmistamisen, jonka hydroksifunktionaalisuustaso on korkeampi kuin vastaavilla esimerkeissä 2.

322,0 osaa metyylibutyyli-sekaeetteröityä mety-
 lolimelamiinia, 141,1 osaa akryyliamidia, 0,07 osaa hyd-
 rokinonia ja 79,91 osaa 1,2-propaanidiolia ladataan 2
 litran reaktoriin, niitä sekoitetaan ja kuumennetaan 70
 5 °C:ssa akryyliamidin liuottamiseksi. Lisätään liuosta,
 jossa on 1,29 osaa metaanisulfonihappoa 1,29 osassa meta-
 nolia. Lämmitystä vähennetään, ja reaktiolämpötila jatkaa
 nousua 80 - 85 °C:seen. Lämpötila pidetään 80 - 85
 °C:ssa kymmenen minuuttia, ja sitten paine lasketaan ar-
 10 voon -71,1 kPa pitäen samalla reaktiolämpötila 85 - 90
 °C:ssa. Tislettä kerätään kuivaan, jäillä jäähdytettyyn
 keräysastiaan. Lämpötila säädetään 89 °C:seen ja paine
 arvoon -98,2 kPa 100 minuutin ajaksi keräten sinä aikana
 107 osaa tislettä. Vakuumi poistetaan, ja kuumaan, sulaan
 15 reaktioseokseen lisätään hitaasti 598,5 osaa asetonitrii-
 liä sellaisella nopeudella, että reaktiomassa liukenee
 ilman kohtuutonta viskositeetin kasvua. Kun liuos on val-
 mis, lisätään 66,5 osaa vettä ja 3,95 osaa 20-% kalium-
 hydroksidia. Sen jälkeen reaktioseos jäähdytetään 60
 20 °C:seen. Kiinteiden aineiden pitoisuus on noin 40 pro-
 senttia. Sitten lisätään 7,05 osaa 20-% kaliumhydroksidia
 pH:n nostamiseksi välille 13 - 14. Lisätään 294,6 osaa
 50-% vetyperoksidia ja 70,5 osaa 20-% kaliumhydroksidia
 kolmen tunnin aikana niin, että lämpötila pysyy 60 °C:ssa
 25 ja pH laskee hitaasti noin 8,1:een. Reaktio on jonkin
 verran eksoterminen, ja se vaatii hieman ulkoista jäähdy-
 tystä. Kun lisäykset on suoritettu loppuun, lisätään 5,5
 osaa 90-% muurahaishappoa pH:n säätämiseksi välille 5,6-
 6,2. Asetonitriili poistetaan vakuumitislauksella las-
 30 kemalla paine hitaasti arvoon -88,1 kPa kahden tunnin
 aikana ja antaen lämpötilan laskea 44 °C:seen. Jäljelle
 jäävään tuotteeseen lisätään 500 osaa vettä, ja seosta
 sekoitetaan viisitoista minuuttia 30 - 35 °C:ssa. Sekoi-
 tus lopetetaan, ja hartsin annetaan asettua viisitoista
 35 minuuttia. Vesi dekantoidaan, ja pesusykli toistetaan

vielä kaksi kertaa. Kun pesumenettely on suoritettu lop-
 puun, lisätään 500 osaa propeeniglykolimonometyyylieette-
 riä, ja seosta sekoitetaan 35 °C:ssa hartsin liuottami-
 seksi. Jäljellä oleva vesi poistetaan atseotrooppisella
 5 tislauksella lisäten vielä 700 osaa propeeniglykolimo-
 nometyylieetteriä, lämpötilassa 40 - 45 °C ja paineessa
 -94,8 kPa 150 minuutin aikana. Sitten tuotetta sisältävä
 liuos suodatetaan ja jäähdytetään, jolloin saadaan hyd-
 roksifunktionaalinen epoksimelamiinituote, jossa on
 10 55 % kiinteitä aineita propeeniglykolimonometyyylieette-
 rissä. Tuotteen saanto on noin 51 %. Sen ekvivalenttipai-
 no epoksiryhmää kohti on 363 Fourier-muunnos ¹³C-ydinmag-
 neettisen resonanssin mukaan, ja siinä on noin 1,2 - 1,5
 hydroksiekvivalenttia triatsiinikeskusta kohti.

15 Esimerkki 4

Tämä esimerkki selittää sellaisen hydroksifunktio-
 naalisen akryyliamidometyyylimelamiinin ja hydroksifunk-
 tionaalisen epoksimelamiinin valmistamisen, jonka hydrok-
 syylipitoisuus on suurempi kuin vastaavan esimerkissä 3.
 20 Tyydyttymätön hartsi valmistetaan esimerkin 3 me-
 netelmällä paitsi, että metyylibutyylisekaeetteröidyn
 metylolamelamiinin annetaan reagoida 141,1 osan kanssa
 akryyliamidia ja 106,5 osan kanssa 1,2-propaanidiolia.
 Tämän aineen epoksointi samoissa olosuhteissa kuin esi-
 25 merkissä 3 antaa hydroksifunktionaalisen epoksimelamiini-
 hartsin noin 35 %:n saannolla. Sen ekvivalenttipaino
 epoksiryhmää kohti on 312 ja siinä on noin 2 hydroksyyli-
 ekvivalenttia triatsiinikeskusta kohti.

Esimerkki 5

30 Tämä esimerkki selittää sellaisen akryyliamidome-
 tyyylimelamiinin ja epoksimelamiinihartsin valmistamisen,
 jolla on korkea hydroksyylitaso, mutta siten, että saanto
 on suurempi kuin esimerkissä 4, hydrofobista diolia
 käyttämällä.

35 322 osaa metyylibutyylisekaeetteröityä metyloli-
 melamiinia, 141,1 osaa akryyliamidia, 126,2 osaa (1,4

mol) 1,3-butaanidiolia ja 0,07 osaa hydrokinonia ladataan 2 litran reaktoriin, niitä sekoitetaan ja kuumennetaan 70 °C:ssa akryyliamidin liuottamiseksi. Lisätään liuosta, jossa on 1,29 osaa metaanisulfonihappoa 1,29 osassa meta-

5 nolia. Lämmitystä vähennetään, ja reaktiolämpötila jatkaa nousua 80 - 85 °C:seen. Lämpötila pidetään 80 - 85 °C:ssa kymmenen minuuttia, ja sitten paine lasketaan arvoon -67,7 kPa pitäen samalla reaktiolämpötila 80 - 90 °C:ssa. Tislettä kerätään kuivaan, jäillä jäähdytettyyn

10 keräysastiaan. Lämpötila säädetään 90 °C:seen ja paine arvoon -98,2 kPa yhden tunnin ajaksi, ja sinä aikana kerätään 133 osaa tislettä. Vakuumi poistetaan, ja kuumaan, sulaan reaktioseokseen lisätään hitaasti 686,2 osaa asetonitriiliä sellaisella nopeudella, että hartsi liukenee

15 ilman kohtuutonta viskositeetin kasvua. Kun liuos on valmis, lisätään 76,2 osaa vettä ja 3,95 osaa 20-% kaliumhydroksidia. Reaktioseos jäähdytetään 60 °C:seen. Kiintoainepitoisuus on noin 40 prosenttia. Sitten lisätään 7,05 osaa 20-% kaliumhydroksidia pH:n nostamiseksi välil-

20 le 13 - 14. Lisätään 294,6 osaa 50-% vetyperoksidia ja 75,2 osaa 20-% kaliumhydroksidia kolmen tunnin aikana niin, että lämpötila pysyy 60 °C:ssa ja pH laskee hitaasti noin 8,1:een. Reaktio on jonkin verran eksoterminen, ja se vaatii hieman ulkoista jäähdytystä. Kun lisäykset

25 on suoritettu loppuun, lisätään 7,9 osaa 90-% muurahais-happoa pH:n säätämiseksi välille 5,6 - 6,2. Asetonitriili poistetaan vakuumitislauksella laskemalla paine hitaasti arvoon -94,8 kPa kolmen tunnin aikana ja antaen lämpötilan laskea 35 °C:seen. Vakuumi poistetaan, ja jäljelle

30 jäävään tuotteeseen lisätään 500 osaa vettä, ja seosta sekoitetaan viisitoista minuuttia 30 - 35 °C:ssa. Sekoitus lopetetaan, ja hartsin annetaan asettua viisitoista minuuttia. Vesi dekantoidaan, ja pesusykli toistetaan vielä kaksi kertaa. Kun pesumenettely on suoritettu loppuun, lisätään 500 osaa propeeniglykolimonometyyliette-

35

riä, ja seosta sekoitetaan 35 °C:ssa hartsin liuottamiseksi. Jäljellä oleva vesi poistetaan atseotrooppisella tislauksella lisäten vielä 850 osaa propeeniglykolimonometyyylieetteriä, lämpötilassa 40 °C ja -96,5 kPa:n alipaineessa yhdeksän tunnin aikana. Sitten tuotetta sisältävä liuos suodatetaan ja jäädytetään, jolloin saadaan hydroksifunktionaalinen epoksimelamiini, jossa on 53 paino-% kiinteää ainetta propeeniglykolimonometyyylieetterissä. Tuotteen saanto on noin 68 %. Sen ekvivalenttipaino epoksiryhmää kohti on 367, ja siinä on noin 2,0 hydroksyyli-
 10 ekvivalenttia triatsiinikeskusta kohti.

Esimerkki 6

Tämä esimerkki selittää sellaisen hydroksifunktionaalisen akryyliamidometyyli-
 15 melamiinin ja hydroksifunktionaalisen epoksimelamiinin valmistamisen, jolla on korkea hydroksyyli-
 20 taso ja saanto, käyttämällä hydrofobisempaa diolia kuin esimerkissä 5.

Hydroksifunktionaalinen tyydyttymätön hartsi valmistetaan esimerkin 5 menetelmällä paitsi, että metyylibutyyli-
 20 sekaeetteröidyn metylolamelamiinin annetaan reagoida 141,1 osan kanssa akryyliamidia ja 204,7 osan (1,4 mol) kanssa 2-etyyli-1,3-heksaanidiolia. Tämän aineen epoksointi samoissa olosuhteissa kuin esimerkissä 5 antaa
 25 hydroksifunktionaalisen epoksimelamiinihartsin noin 83 %:n saannolla. Sen ekvivalenttipaino epoksiryhmää kohti on 468 ja siinä on noin 2 hydroksyyli-
 30 ekvivalenttia triatsiinikeskusta kohti.

Esimerkki 7

Tämä esimerkki selittää joustavamman, reaktiivisemman (vähemmän stabiili), hydroksifunktionaalisen epoksimelamiinin valmistamisen käyttämällä diprimaarista alkanidiolia hydroksifunktionaalisen akryyliamidometyyli-
 30 melamiiniväli-
 35 melamiinia, 73,3 osaa (1,0 mol) akryyliamidia ja 0,04

osaa hydrokinonia ladataan 2 litran reaktoriin, niitä sekoitetaan ja kuumennetaan 75 °C:ssa akryyliamidin liuottamiseksi. Lisätään liuosta, jossa on 0,92 osaa metaanisulfonihappoa 0,92 osassa metanolia, lämmitystä vähennetään, ja reaktiolämpötila jatkaa nousua 80 - 85 °C:seen. Lämpötila pidetään 80 - 85 °C:ssa kymmenen minuuttia, ja sitten paine lasketaan arvoon -71,1 kPa pitäen samalla reaktiolämpötila 85 - 90 °C:ssa. Lämpötila säädetään 90 °C:seen ja paine arvoon -94,8 kPa viiden-

10 toista minuutin ajaksi keräten sinä aikana 38,3 osaa tislettä. Vakuumi poistetaan, ja lisätään 29,6 osaa (0,25 mol) 1,6-heksaanidiolia, ja lämpötila pidetään 80 °C:ssa viisi minuuttia. Sen jälkeen paine lasketaan arvoon -93,2 kPa ja tislettä kerätään kaikkiaan 13,3 osaa kahdeksan

15 minuutin aikana. Vakuumi poistetaan, ja kuumaan, sulaan reaktioseokseen lisätään hitaasti 500 osaa asetoniitriiliä sellaisella nopeudella, että hartsi liukenee ilman kohutuutonta viskositeetin kasvua. Kun liuos on valmis, lisätään 68 osaa vettä ja 2,8 osaa 20-% kaliumhydroksidia.

20 Sen jälkeen reaktioseos jäähdytetään 55 °C:seen, ja lisätään 4,1 osaa 20-% kaliumhydroksidia pH:n nostamiseksi välille 13 - 14. Lisätään 170 osaa 50-% vetyperoksidia ja 73,4 osaa 20-% kaliumhydroksidia kolmen tunnin aikana niin, että lämpötila pysyy 60 °C:ssa ja pH laskee hitaasti

25 noin 8,8:een. Reaktio on jonkin verran eksoterminen, ja se vaatii hieman ulkoista jäähdytystä. Kun lisäykset on suoritettu loppuun, lisätään 10,8 osaa 90-% muurahishappoa pH:n säätämiseksi välille 5,6 - 6,2. Asetoniitriili poistetaan vakuumitislauksella laskemalla paine hitaasti

30 arvoon -97,6 kPa 95 minuutin aikana ja antaen lämpötilan laskea 30 °C:seen. Jäljelle jäävään tuotteeseen lisätään 300 osaa vettä, ja seosta sekoitetaan viisitoista minuuttia 30 - 35 °C:ssa. Sekoitus lopetetaan, ja hartsin annetaan asettua viisi minuuttia. Vesi dekantoidaan, ja

35 pesusykli toistetaan vielä kaksi kertaa. Kun pesumenette-

ly on suoritettu loppuun, lisätään 500 osaa propeeniglykolimonometyylietteriä, ja seosta sekoitetaan 30 - 35 °C:ssa hartsin liuottamiseksi. Jäljellä oleva vesi poistetaan atseotrooppisella tislauksella lisäten 300 osaa propeeniglykolimonometyylietteriä, lämpötilassa 40 - 45 °C ja paineessa -96,5 kPa neljän tunnin aikana. Tuotteena saatu liuos suodatetaan ja jäähdytetään, jolloin saadaan pidempiketjuinen hydroksifunktionaalinen epoksimelamiinituote, jossa on 55 paino-% kiinteää ainetta propeeniglykolimonometyylietterissä. Sen ekvivalenttipaino epoksiryhmää kohti on 471 Fourier-muunnos ¹³C-ydinmagneettisen resonanssin mukaan, ja siinä on noin 0,4 primaarista hydroksyyli ryhmää triatsiinikeskusta kohti.

15 Esimerkki 8

Tämä esimerkki suoritetaan menetelmällä, joka on esitetty US-patenttijulkaisun 4,582,894 esimerkissä 3, ei-hydroksifunktionaalisen polyglysidamidin saamiseksi, jotta voitaisiin verrata esimerkkien 1 - 7 hydroksifunktionaalisten polyglysidamidiesimerkkien kanssa.

20 Esimerkki 9

Tämä esimerkki kuvaa hydroksifunktionaalisen akryyliamidometyyllibentsoguanamiinin ja polyglysidamidi-epoksituotteen valmistamista. Yhden moolin täysin metyloitua metylolibentsoguanamiinihartsia annetaan reagoida 2 moolin kanssa akryyliamidia ja sen jälkeen 1 moolin kanssa 1,2-propaanidiolia, ja tuote epoksoidaan esimerkin 1 menettelytapojen mukaan.

30 Esimerkki 10

Hydroksifunktionaalinen akryyliamidometyylliglykouriili ja vastaava polyglysidamidi valmistetaan esimerkin 1 menetelmien mukaan, jolloin yhden moolin täysin metyloitua metyloliglykouriilihartsia annetaan reagoida 2 moolin kanssa akryyliamidia, sen jälkeen 1 moolin kanssa 1,2-propaanidiolia ja tuote epoksoidaan.

Tämän keksinnön mukaiset polyglysidamidikoostumukset voidaan valmistaa pinnoite-, laminaatti-, kapselointi-, liima-aine-, polymeerivaaho ja muottisysteemeiksi lisäämällä mitä tahansa tavanomaista epoksi-reaktanttia kuten polyamiineja, anhydridejä, polyoleja, polykarboksylihappoja jne. Polyamiineihin kuuluvat alifaattiset amiinit kuten etyleenidiamiini, heksametyleenidiamiini, triaminononaani, metyylinonaanidiamiini, trietyleenitetra-amiini ja imino-bispropyyliamiini, sykliset alifaattiset amiinit kuten mentaanidiamiini ja N-aminoetyylipiperatsiini, aromaattiset amiinit kuten diaminobentseeni, 4,4'-diaminodifenyyylisulfoni, 4,4'-metyleenidianiliini, 4,4'-diaminodifenyylieetteri, polyeetteriamiinit kuten N-hydroksietyylidietyleenitriamiini ja N-(2-hydroksipropyyli)etyleenidiamiini ja poly(oksipropeeni)diamiini ja polyamidiamiinit kuten amidopolyamiinit, imidatsoliinipolyamiinit dimeerihappopolyamiinit ja disyandiamidi. Anhydrideihin kuuluvat meripihkahappo-, maleiinihappo-, sitrakonihappo- ja itakonihappoanhydridit ja polyanhydridit kuten pyromelliittihappodianhydridi, bentsofenonitettrakarboksyylihappodianhydridi, melliittihappotrianhydridi ja anhydridifunktionaalisuuden sisältävät oligomeerit ja polymeerit, jotka sisältävät sekapolymeroituja maleiinihappoanhydridiyksiköitä, itakonihappoanhydridiyksiköitä ja sitrakonihappoanhydridiyksiköitä. Polyoleihin kuuluvat etyleeniglykoli, propyleeniglykoli, pentaerytritoli, trimetylolietaani, trimetylolipropaani, trimetyloliononaani ja polyeetteripolyolit kuten polyetyleeniglykolit ja polypropyleeniglykolit. Polykarboksylihappoihin kuuluvat adipiini-, meripihka- ja atselaiinihapot, karboksyylipääteryhmän sisältävät polyesterit, karboksyylipääteryhmän sisältävät akryylit ja dimeeriset ja trimeeriset rasvahapot. Kun tämän keksinnön mukaiset hydroksifunktionaaliset polyglysidamidit formuloidaan anhydridiyhdisteillä, ne voidaan saada reagoimaan nopeasti huoneenlämpötilassa niin, että saadaan silloittuneita tuotteita.

Pinnoitesysteemit hydroksifunktionaalisesta polyglysidamidista ja epoksireaktanttiapuaaineista voidaan tehdä liuottamalla reaktantit liuottimiin kuten alifaattisiin estereihin ja ketoneihin tai niiden seoksiin ja seoksiin, jotka sisältävät alifaattisia hiilivetyjä. Liuoksia voidaan käyttää millä tahansa laimennuksella, joka on käytännöllinen tällaisten pinnoitekoostumusten laitos-
 5 sa substraatille. Pinnoitekoostumukset voivat sisältää korkeintaan 70 painoprosenttia tavanomaisia aromaattisia epokseja. Edullisesti pinnoitekoostumusten kiintoainepitoisuudet ovat suurempia kuin noin 40 painoprosenttia ja vielä edullisemmin ne ovat suurempia kuin noin 55 painoprosenttia. Silloittuvan aineen epoksiryhmien suhde apu-
 10 aineen epoksiryhmien kanssa reagoiviin ryhmiin on edullisesti välillä noin 0,8 - noin 2,2. Edullisemmin suhde on välillä noin 1,0 - noin 1,5. Kun pinnoitekoostumuksia käytetään huoneen lämpötilassa kuivuvina maaleina, ne ovat sopivia ulkona olevien rakenteiden ja raskaiden koneiden laitteiden maalaukseen, jotka ovat liian suuria
 15 vietäväksi kuivausuunien läpi.

Pinnoitekoostumuksissa voidaan käyttää kovettumisen kiihdyttämiä. Polyamiinisysteemeissä voidaan käyttää hydroksifunktionaalisia sisältäviä aineita kuten alkoholeja, esim. metanoli ja butanoli, ja glykolieettereitä
 25 kuten etyleeniglykolimonoetyylieetteri. Anhydridi- ja polykarboksyylihapposysteemeissä voidaan käyttää tertiäarisia amiineja kuten trietyyliamiinia, [2,2,2]-diatsabisyklo-oktaania ta tetrametyyliguanidiinia.

Polyglysidamideja sisältävät kovettuvat koostumukset voidaan modifioida lisäämällä pigmenttejä, pehmittimiä, väriaineita, värejä, pigmentin dispergointiaineita, valuvuudensäätöaineita, stabilisaattoreita ja muita sellaisia.

Esimerkki 11

35 Pinnoitekoostumus valmistetaan esimerkin 1 hydroksifunktionaalisesta polyglysidamidiliuoksesta liuottamal-

la 63,6 osaa polyglysidamidiliuosta ja 65,1 osaa 63,7 %
 kiinteää ainetta sisältävää liuosta, jossa butyyliase-
 taatti/ksyleeniseoksessa on akrylaatti-itakonihapoanhyd-
 ridisekapolymeeria, jonka ekvivalenttipaino anhydridiryh-
 5 mää kohti on 415, 6:een osaan butyyliasetaattia ja 5:een
 osaan isopropanolia. Liuokseen lisätään 14,8 osaa
 [2,2,2]-diatsabisyklo-oktaania glysidamidi- ja anhydri-
 diryhmiä reaktion katalysoimiseksi. Liuoksella pinnoite-
 taan fosfonaatilla pohjakäsitellyt teräspaneelit niin,
 10 että saadaan kuivattuja pinnoitteita, joiden paksuus on
 välillä 38 - 50 mikronia. Pinnoitteiden annetaan kovettua
 huoneen lämpötilassa, tai ne kovetetaan termisesti pitä-
 mällä niitä lämpötilassa 82 °C 30 minuuttia. Sitten nii-
 den liuottimenkestävyys ja Tukon-kovuus testataan ASTM D-
 15 1474:n mukaan.

Esimerkit 12 - 17

Samanlaiset pinnoitekoostumukset valmistetaan esi-
 merkeistä 3 - 8 ja niitä merkitään vastaavasti esimerkke-
 keinä 12 - 17. Esimerkki 17 käsittää ei-hydroksifunktio-
 20 naalisen polyglysidamidin käytön vertailuun. Tulokset
 esitetään taulukossa 1.

Taulukko I

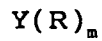
Kovetettujen pinnoitteiden liuottimen kestävyys ja kovuus

	Liuottimen kestävyys				Kovuus		
	MEK (kaksoishankaukset)				päivää		
	24 t/ 7 päivää/				24 t/ 7 päivää/		
	Esim.	25°C	25°C	30'/82°	25°C	25°C	30'/82°
25	11	15	100	75	4,4	9,0	8,9
	12	40	100	100	4,2	11,0	11,3
30	13	45	100	100	4,7	11,1	10,3
	14	10	100	100	4,1	5,0	6,1
	15	40	100	100	4,5	9,2	8,5
	16	50	100	100	4,5	9,5	11,5
	17	6	16	35	2,4	4,1	4,0

Patenttivaatimukset:

1. Hydroksifunktionaalinen akryyliamidoaminohartsikoostumus, jolla on kaava

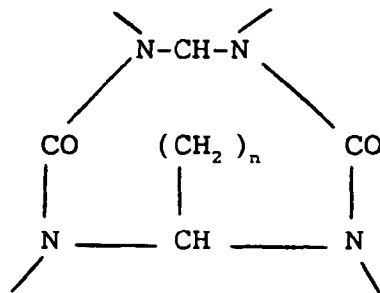
5



t u n n e t t u siitä, että Y on ryhmä, joka on valittu seuraavista:

(a)

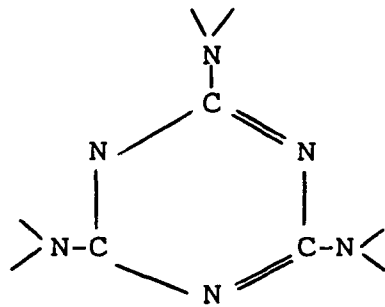
10



15

(b)

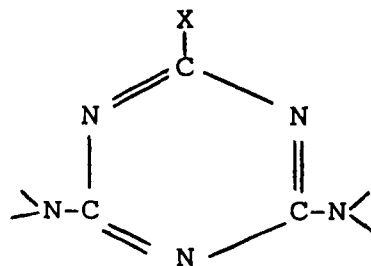
20



25

(c)

30

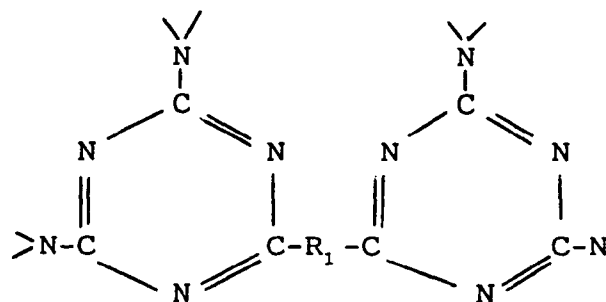


35

ja

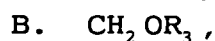
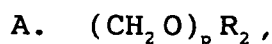
(d)

5

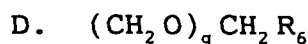
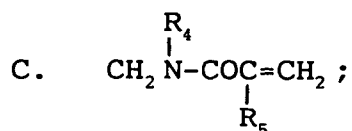


R on valittu ryhmästä, joka käsittää seuraavat:

10



15



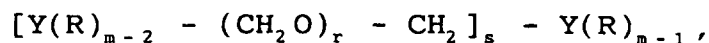
joissa R_1 on lineaarinen tai haarautunut tai syklinen, tyydyttynyt tai tyydyttymätön divalenttinen C_1 - C_{10} -hiilivetyradikaali,

joissa R_2 on H tai lineaarinen tai haarautunut tai syklinen, tyydyttynyt tai tyydyttymätön, alifaattinen tai aromaattinen monovalenttinen C_1 - C_{10} -hiilivetyradikaali, mutta Y-ryhmää kohti enintään yksi R_2 on H,

joissa R_3 on lineaarinen tai haarautunut tai syklinen C_2 - C_{10} -hiilivetyradikaali, joka on substituoitu vähintään yhdellä hydroksilla,

joissa R_4 ja R_5 kumpikin erikseen on vety tai metyyli,

joissa R_6 on



joissa X on lineaarinen tai haarautunut tai syklinen, tyydyttynyt tai tyydyttymätön, alifaattinen tai aromaattinen monovalenttinen C_1 - C_{10} -hiilivetyradikaali,

jossa m on sama kuin Y-keskuksen valenssi ja se on välillä 4 - 12,

jossa n, p, q ja r kukin erikseen on valittu siten, että se on välillä 0 - 1,

- 5 jossa keskimääräinen s on välillä 0 - 2,
jolloin A-ryhmien keskimääräinen lukumäärä Y-keskusta kohti on välillä 0 - 3, B-ryhmien keskimääräinen lukumäärä on sellainen, että saadaan 0,3 - 10 hydroksisubstituenttia molekyyliä kohti, C-ryhmien keskimääräinen lukumäärä on välillä 2 - 10 molekyyliä kohti ja jolloin Y-keskusten keskimääräinen lukumäärä molekyyliä kohti on välillä noin 1 - noin 4.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus,
t u n n e t t u siitä, että R_2 on C_1 - C_4 -alkyyli-ryhmä,
15 R_4 ja R_5 ovat vetyjä, ja jossa B-ryhmien keskimääräinen lukumäärä on sellainen, että saadaan 1-3 hydroksisubstituenttia molekyyliä kohti ja C-ryhmien keskimääräinen lukumäärä on välillä 2 - 6 molekyyliä kohti.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus,
20 t u n n e t t u siitä, että Y on melamiinikeskus, R_2 on C_1 - C_4 -alkyyli-ryhmä, R_3 on C_2 - C_{10} -alkyyli- tai sykloalkyyli-
radikaali, joka on substituoitu sekundaarisella hydroksilla, R_4 ja R_5 ovat vetyjä ja melamiinikeskusten keskimääräinen lukumäärä molekyyliä kohti on välillä 1 - 3 ja
25 siinä on 0,4 - 4 hydroksiryhmää molekyyliä kohti ja 2-6 akryyliamidometyyli-ryhmää molekyyliä kohti.

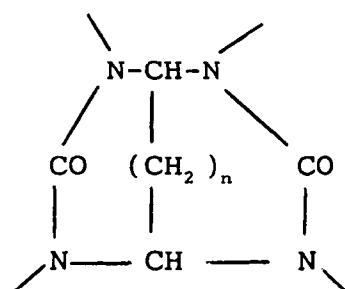
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus,
t u n n e t t u siitä, että R_2 on valittu ryhmästä, johon kuuluu metyyli, butyyli, isobutyyli ja 2-etyyliheksyyli,
30 B-ryhmä on C_3 - C_{10} -hiilivetyradikaali ja hydroksisubstituentti on pääasiassa sekundaarinen ja että Y-keskusten keskimääräinen lukumäärä molekyyliä kohti on välillä 1 - 3.

5. Menetelmä sellaisen hydroksifunktionaalisen
35 akryyliamidoaminohartsikoostumuksen valmistamiseksi, jonka kaava on $Y(R)_m$, jossa Y on ryhmä, joka on valittu seu-

raavista:

(a)

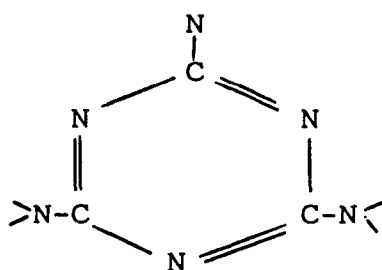
5



10

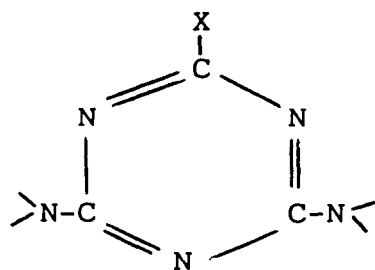
(b)

15



(c)

20

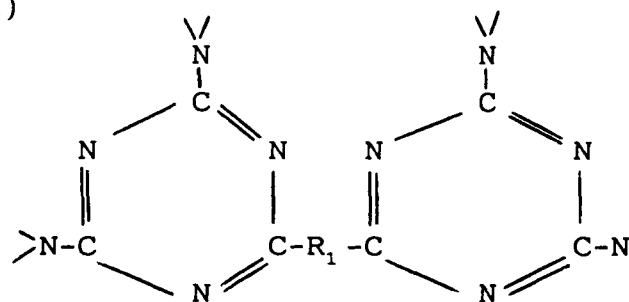


25

ja

(d)

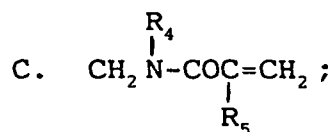
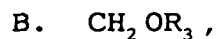
30



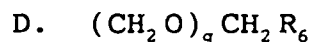
35

ja jossa R on valittu ryhmästä, joka käsittää seuraavat:

A. $(\text{CH}_2\text{O})_p\text{R}_2$,



5



joissa R_1 on lineaarinen tai haarautunut tai syklinen,
 tyydyttynyt tai tyydyttymätön divalenttinen C_1-C_{10} -hiilivetyradikaali,

joissa R_2 on H tai lineaarinen tai haarautunut tai syklinen,
 tyydyttynyt tai tyydyttymätön, alifaattinen tai aromaattinen monovalenttinen C_1-C_{10} -hiilivetyradikaali,
 mutta Y-ryhmää kohti enintään yksi R_2 on H,

joissa R_3 on lineaarinen tai haarautunut tai syklinen C_2-C_{10} -hiilivetyradikaali, joka on substituoitu vähintään yhdellä hydroksilla,

joissa R_4 ja R_5 kumpikin erikseen on vety tai metyyli,
 joissa R_6 on

20



joissa X on lineaarinen tai haarautunut tai syklinen,
 tyydyttynyt tai tyydyttymätön tai epoksoitu, alifaattinen
 tai aromaattinen monovalenttinen $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ -hiilivetyradikaali,

joissa m on sama kuin Y-keskuksen valenssi, ja se on välillä 4 - 12,

jossa n, p, q ja r kukin erikseen on valittu siten, että
 se on välillä 0 - 1,

joissa keskimääräinen s on välillä 0 - 2,

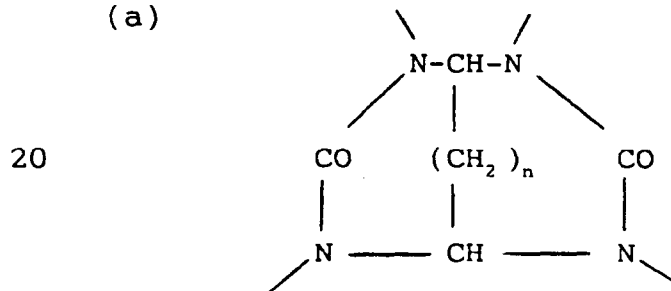
joissa A-ryhmien keskimääräinen lukumäärä Y-keskusta kohti on välillä 0 - 3, B-ryhmien keskimääräinen lukumäärä on sellainen, että saadaan 0,3 - 10 hydroksisubstituenttia
 molekyyliä kohti, C-ryhmien keskimääräinen lukumäärä on
 välillä 2 - 10 molekyyliä kohti ja jossa Y-keskusten kes-

kimääräinen lukumäärä molekyyliä kohti on välillä noin 1 - noin 4, t u n n e t t u siitä, että menetelmä käsit-
 tää syklisen urean tai aminotriatsiinin metyloinnin
 formaldehydillä, metyloloidun tuotteen eetteröinnin C_1 -
 5 C_{10} -alkoholilla alkoksimetyloidun tuotteen valmistamiseksi,
 alkoksimetyloidun tuotteen transeetteriamidoinnin
 akryyliamidilla niin, että osa alkoksimetyyliryhmistä
 korvautuu akryyliamidometyyliryhmillä, ja transeetteröin-
 nin polyolilla niin, että jälleen osa alkoksimetyyliryh-
 10 mistä korvautuu (hydroksisubstituoitu-alkoksi)metyyliryh-
 millä.

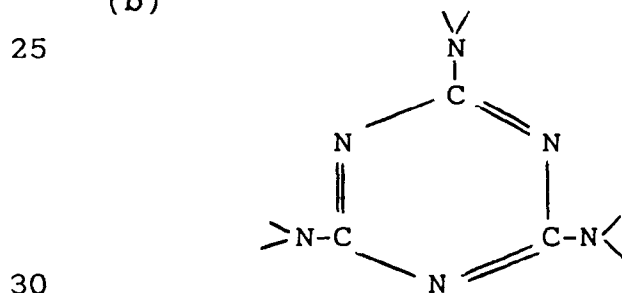
6. Hydroksipolyglysidamidikoostumus, jonka kaava
 on

$Y(R)_m$
 15 t u n n e t t u siitä, että Y on ryhmä, joka on valit-
 tu seuraavasti:

(a)

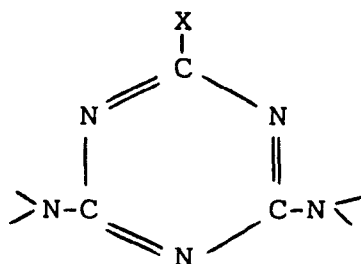


(b)



(c)

5

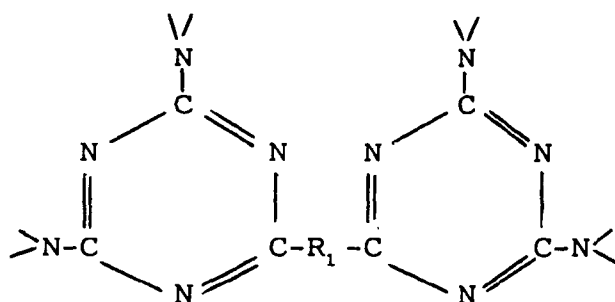


ja

10

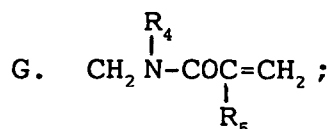
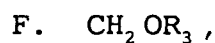
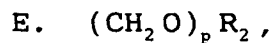
(d)

15

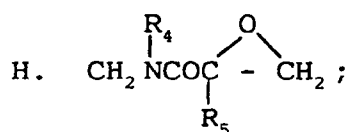


R on valittu ryhmästä, joka käsittää seuraavat:

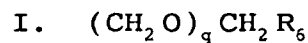
20



25



30



joissa R_1 on lineaarinen tai haarautunut tai syklinen, tyydyttynyt tai tyydyttymätön tai epoksoitu, divalenttinen C_1 - C_{10} -hiilivetyradikaali,

joissa R_2 on H tai lineaarinen tai haarautunut tai syklinen, tyydyttynyt tai tyydyttymätön tai epoksoitu, ali-

faattinen tai aromaattinen monovalenttinen C_1 - C_{10} -hiilivetyradikaali, mutta Y-ryhmää kohti enintään yksi R_2 on H,

joissa R_3 on lineaarinen tai haarautunut tai syklinen
 5 C_2 - C_{10} -hiilivetyradikaali, joka on substituoitu vähintään yhdellä hydroksilla,
 joissa R_4 ja R_5 kumpikin erikseen on vety tai metyyli,
 joissa R_6 on

$$10 \quad [Y(R)_{m-2} - (CH_2O)_r - CH_2]_s - Y(R)_{m-1},$$

joissa X on lineaarinen tai haarautunut tai syklinen, tyydyttynyt tai tyydyttymätön tai epoksoitu, alifaattinen tai aromaattinen monovalenttinen C_1 - C_{10} -hiilivetyradi-
 15 kaali,

joissa m on sama kuin Y-keskuksen valenssi, ja se on välillä 4 - 12,

jossa n, p, q ja r kukin erikseen on valittu siten, että se on välillä 0 - 1,

20 joissa keskimääräinen s on välillä 0 - 2,

jossa E-ryhmien ja G-ryhmien keskimääräinen lukumäärä Y-keskusta kohti kumpikin toisistaan riippumatta on välillä 0 - 3, F-ryhmien keskimääräinen lukumäärä on sellainen, että saadaan 0,3 - 10 hydroksisubstituenttia molekyyliä
 25 kohti, H-ryhmien keskimääräinen lukumäärä on välillä 2-10 molekyyliä kohti ja jossa Y-keskusten keskimääräinen lukumäärä molekyyliä kohti on välillä noin 1 - noin 4.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen polyglysidamidi-koostumus, t u n n e t t u siitä, että R_2 on C_1 - C_4 -alkyyli-ryhmä, R_4 ja R_5 ovat vetyjä ja jossa F-ryhmien kes-
 30 kimääräinen lukumäärä on sellainen, että saadaan 1 - 3 hydroksisubstituenttia molekyyliä kohti ja H-ryhmien keskimääräinen lukumäärä on välillä 2 - 6 molekyyliä kohti.

8. Patenttivaatimuksen 6 mukainen polyglysidamidi-
 35 dikoostumus, t u n n e t t u siitä, että Y on melamiini-

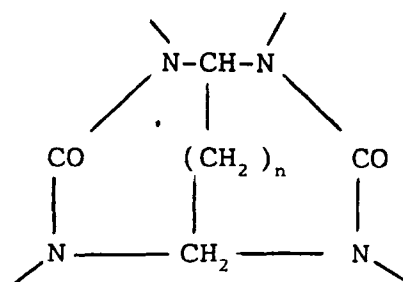
keskus, R_2 on C_1 - C_4 -alkyyli-ryhmä, R_3 on C_2 - C_{10} -alkyyli- tai sykloalkyyli- radikaali, joka on substituoitu sekundaarisella hydroksilla, R_4 ja R_5 ovat vetyjä ja melamiini- keskusten keskimääräinen lukumäärä molekyyliä kohti on
 5 välillä 1 - 3 ja siinä on 0,4 - 4 hydroksiryhmää molekyyliä kohti ja 2 - 6 glysidamidiryhmää molekyyliä kohti.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polyglysidamidi- dikoostumus, t u n n e t t u siitä, että R_2 on valittu ryhmästä, johon kuuluu metyyli, butyyli, isobutyyli ja
 10 2-etyyliheksyyli, F-ryhmä on C_3 - C_{10} -hiilivetyradikaali ja hydroksisubstituentti on pääasiassa sekundaarinen ja Y-keskusten keskimääräinen lukumäärä molekyyliä kohti on välillä 1 - 3.

10. Menetelmä sellaisen hydroksifunktionaalisen
 15 polyglysidamidikoostumuksen valmistamiseksi, jota esite- tään kaavalla $Y(R)_m$, jossa Y on ryhmä, joka on valittu seuraavista:

(a)

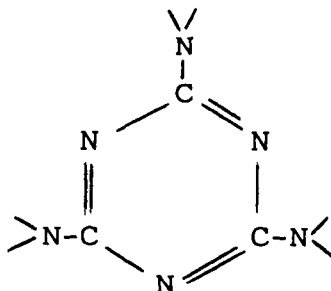
20



25

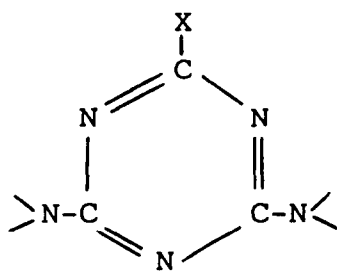
(b)

30



(c)

5

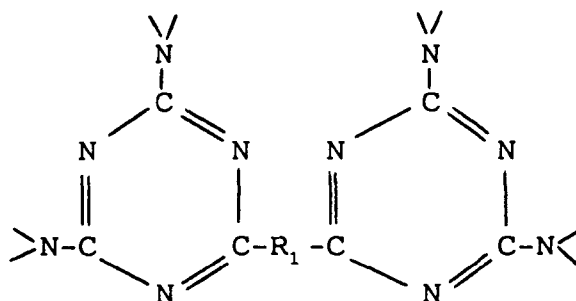


ja

10

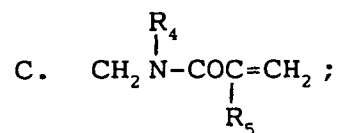
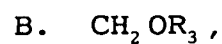
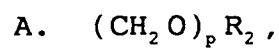
(d)

15

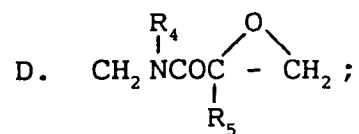


ja jossa R on valittu ryhmästä, joka käsittää seuraavat:

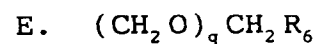
20



25



30



joissa R_1 on lineaarinen tai haarautunut tai syklinen, tyydyttynyt tai tyydyttymätön tai epoksoitu divalenttinen C_1-C_{10} -hiilivetyradikaali,

35

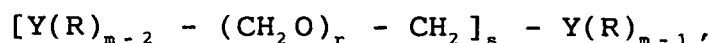
joissa R_2 on H tai lineaarinen tai haarautunut tai syk-

linen, tyydyttynyt tai tyydyttymätön tai epoksoitu, alifaattinen tai aromaattinen monovalenttinen C_1 - C_{10} -hiilivetyradikaali, mutta Y-ryhmää kohti enintään yksi R_2 on H,

5 joissa R_3 on lineaarinen tai haarautunut tai syklinen C_2 - C_{10} -hiilivetyradikaali, joka on substituoitu vähintään yhdellä hydroksilla,

joissa R_4 ja R_5 kumpikin erikseen on vety tai metyyli, joissa R_6 on

10



joissa X on lineaarinen tai haarautunut tai syklinen, tyydyttynyt tai tyydyttymätön tai epoksoitu, alifaattinen
15 tai aromaattinen monovalenttinen C_1 - C_{10} -hiilivetyradikaali,

joissa m on sama kuin Y-keskuksen valenssi, ja se on välillä 4 - 12,

joissa n, p, q ja r kukin erikseen on valittu siten, että
20 se on välillä 0 - 1,

joissa keskimääräinen s on välillä 0 - 2,

jossa A-ryhmien ja C-ryhmien keskimääräinen lukumäärä Y-keskusta kohti kumpikin erikseen on välillä 0 - 3, B-ryhmien keskimääräinen lukumäärä on sellainen, että saadaan

25 0,3 - 10 hydroksisubstituenttia molekyyliä kohti, D-ryhmien keskimääräinen lukumäärä molekyyliä kohti on välillä 2 - 10 ja jossa Y-keskusten keskimääräinen lukumäärä molekyyliä kohti on välillä noin 1 - noin 4, t u n n e t -

t u siitä, että menetelmä käsittää syklisen urean tai
30 aminotriatsiinin metyloinnin formaldehydillä, metyloidun tuotteen eetteröinnin C_1 - C_{10} -alkoholilla alkoksimetyloidun tuotteen valmistamiseksi, alkoksimetyloidun tuotteen transeetteriamidoinnin akryyliamidilla niin, että osa alkoksimetyyliryhmistä korvautuu akryyliamido-
35 metyyliryhmillä, transeetteröinnin polyolilla niin, että

jälleen osa alkoksimetyyliryhmistä korvautuu (hydroksi-substituoitu-alkoksi)metyyliryhmillä ja akryyliamidometyyliryhmien epoksoinnin epoksointiaineella.