



F1000097233B

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGNINGSSKRIFT

97233

C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 11 11 1986

(51) Kv.1k.6 - Int.cl.6

C 08K 5/06, 5/15, C 09D 201/06, C 09J 201/06

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	883006
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	22.06.88
(24) Alkupäivä - Löpdag	22.06.88
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	26.12.88
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.07.96
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
25.06.87 DE 3720984 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Hoechst Aktiengesellschaft, 6230 Frankfurt am Main 80, Germany, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Brindöpke, Gerhard, Loreleistrasse 18, 6230 Frankfurt am Main 80, Germany, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

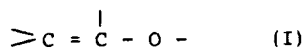
Kovettuvia seoksia ja niiden käyttö
Härdbara blandningar och användning av dem

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP A 155704 (C 08F 234/02), US A 4009129 (C 08J 9/00)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee kovettuvia seoksia, jotka perustuvat A) hydroksyyliyhmiä sisältäviin yhdisteisiin, B) kovettaviin yhdisteisiin, C) katalyytteihin ja D) mahdollisesti laimentimeen ja mahdollisesti muihin lisäaineisiin, jolloin kovettavina yhdisteinä B) käytetään yhdisteitä, joissa on vähintään kaksi enolieetteriryhmää, joiden kaava on



Keksinnön mukaiset seokset kovettuvat nopeasti matalassakin lämpötilassa ja ne ovat käyttökelpoisia erityisesti muotokappaleiden ja pinnoitteiden valmistuksessa tai lakkojen aineosana.

Uppfinningen avser härdbara blandningar på basis av A) föreningar som innehåller hydroxylgrupper, B) härdande föreningar, C) katalysatorer och D) eventuellt ett förtunningsmedel och eventuellt ytterligare tillsatsämnen, varvid som härdande föreningar B) tjänstgör sådana föreningar som innehåller åtminstone två enoletergrupper med formeln (I).



Blandningarna enligt uppfinningen härdar snabbt redan vid låga temperaturer och de lämpar sig speciellt för framställning av formkroppar, överdrag och som beståndsdel i lack.

Kovettuvia seoksia ja niiden käyttö

Suojaryhmien kemiasta on tunnettua antaa hydrok-syyli-ryhmäpitoisten yhdisteiden reagoida vinyyli- tai enolieetterien kuten tetrahydropyraanin tai 2-metoksi-pro-
5 peenin kanssa asetaaleiksi (T.W. Greene, Protective Groups in Organic Synthesis, J. Wiley & Sons, New York 1981).

Lisäksi on tunnettua käyttää kaksikomponenttilak- kana OH-ryhmäpitoista akrylaattihartsia tai ϵ -kaprolakto-
10 nilla modifioitua akrylaattihartsia seoksena polyisosya- naattien kanssa (DE-patenttijulkaisut 3 005 945, 3 027 776 ja 3 148 022). Tunnetut tuotteet ovat osittain osoittautuneet hyviksi, joskaan isosyanaattien käyttö ei ole ongelmaton.

15 Niinpä onkin pyritty valmistamaan ympäristöystä- vällisempiä tuotteita lähtemällä systeemistä, jotka ei- vät sisällä vapaata isosyanaattia.

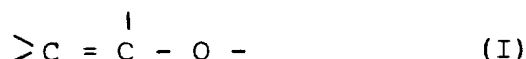
Eräässä julkaisussa kuvataankin oksatsolidiini- pitoinen akrylaattihartsi, joka kovetetaan vedellä tai
20 ilmankosteudella (EP-hakemusjulkaisu 34 720). Tämän sys- teemin haittana on se, että kovettunut pinta estää veden tunkeutumisen syvemmälle pinnoitteeseen, jolloin kerros ei kovetu koko paksuudeltaan.

Lisäksi tunnetaan myös ilman isosyanaattia rea-
25 goiva kaksikomponenttisysteemi (vrt. Coating 17 (1984), s. 21-22). Tämä muodostuu epoksidi-ryhmäpitoisesta ak- ryylihartsista, joka on kovetettavissa toisella terti- aarisia aminoryhmiä sisältävällä akrylihartsilla. Täl- lä menetelmällä valmistetun tuotteen riittämätön verkkou-
30 tumisaste on syynä epätydyttävään kemialliseen kestä- vyyteen, joten tällä systeemillä valmistetuilla pinnoit- teilla on vain rajoitettu käyttöalue.

Niinpä keksinnön tehtävänä on ollut verkkoutta- misperiaatteen kehittäminen, jonka kovetuksessa ei tar-
35 vita vapaita isosyanaatteja, ja joka siten on ympäristö-

ystävällinen, ja lisäksi kovettuvien seosten valmistaminen, jotka merkitsevät parannusta yllä mainittujen yksittäisten haittojen tai ainakin niiden yhdistelmän suhteen.

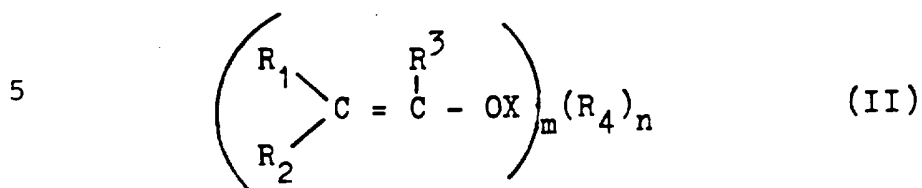
- Nyt on havaittu, että tämä tehtävä on yllättäen ratkaistavissa kovettuvilla seoksilla, jotka pohjautuvat
- A) hydroksyyli-ryhmäpitoisiin yhdisteisiin,
 - B) kovettaviin yhdisteisiin,
 - C) Brönstedt- tai Lewis-happoihin,
 - D) valinnaisesti laimentimeen ja valinnaisesti muihin
- lisäaineisiin, tunnetut siitä, että kovettavat yhdisteet B) ovat yhdisteitä, joissa on vähintään kaksi enolieetteri (vinyylieetteri) ryhmää, jotka ovat kaavaa (I)



- Keksinnön kohteena on lisäksi näiden kovettuvien seosten käyttö, erityisesti muotokappaleiden ja päällysteiden valmistamiseksi sekä aineosina lakoissa tai liimoissa.

- Keksinnön mukaisesti käytettävissä kovetteissa
- B) on vähintään kaksi, edullisesti 2-30 ja erityisesti 2-10 kaavan (I) ryhmää, jotka liittyvät suoraan toisiinsa. Epäsuoran liittymisen esimerkkinä tulee tässä yhteydessä kysymykseen tähde R_4 (ks. alla). Tämä epäsuora liittyminen voi myös käsittää osan oligomeerin ja/tai polymeerin ketjusta eli ryhmät (I) voivat olla oligomeerin tai polymeerinpääketjun sivuketjuissa tai ne voivat muodostaa mainitut sivuketjut. Jos oligomeeri tai polymeeri sisältää ryhmiä (I) ja myös kovete B) on oligomeeri tai polymeeri, ryhmien (I) määrä on yleensä niin suuri, että
- C=C -ekvivalenttipaino on 50-1800, edullisesti 200-1200. Molekyyli-paino M_w (painokeskimääräinen) ei yleensä saa olla suurempi kuin 25000 ja on edullisesti 500-20 000, erityisesti 500 - 10 000.

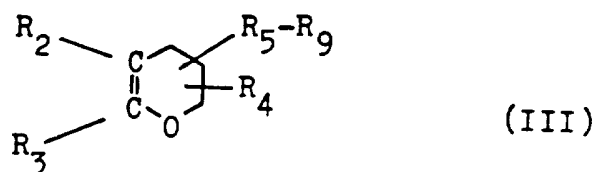
Edullisia ovat keksinnön mukaiset kovetteet B),
jotka ovat yleistä kaavaa (II)



jossa R_1 , R_2 ja R_3 ovat samoina tai erilaisina vety, hii-
10 livetytähde, edullisesti 1-10, erityisesti 1-4 hiili-
atomia sisältävä alkyyli- tai sykloalkyyli- tai 5-12, erityisesti 6-10
hiiliatomia sisältävä sykloalkyyli- tai 6-15, eri-
tyisesti 6-10 hiiliatomia sisältävä aryyli- tai jol-
loin mainitut tähteet voivat myös muodostaa osan 5- tai
15 6-jäsenisestä renkaasta, R_4 on m-arvoinen, haarautunut
tai haarautumaton, 1-50, edullisesti 2-30 hiiliatomia
sisältävä hiilivetytähde, joka valinnaisesti voi sisäl-
tää heteroatomeja ja/tai funktioryhmiä ryhmästä 0, NH-,
esteri-, amidi-, uretaani-, urea- ja eetteriryhmät, X
20 on kemiallinen sidos (kun n on 1) tai hiilivetytähde,
edullisesti 1-10, erityisesti 1-4 hiiliatomia sisältävä
alkyyli- tai 5-12, erityisesti 6-10 hiiliatomia si-
sältävä sykloalkyyli- tai 6-15, erityisesti 6-10
hiiliatomia sisältävä alkyyli- tai 25 on tähteen R_1 tai R_2 kanssa osana valinnaisesti substitu-
oidusta, edullisesti 5- tai 6-jäsenisestä renkaasta, jos-
sa tapauksessa R_4 liittyy tähän renkaaseen (kun n on 1),
m on vähintään 2, edullisesti 2-30 ja erityisesti 2-10,
n on 0 tai 1 sillä ehdolla, että kun n on 0, yhden täh-
30 teistä R_1 - R_3 on merkittävä kuten R_4 , ja kun n on 1, mi-
kään tähteistä R_1 - R_3 ei saa merkitä kuten R_4 .

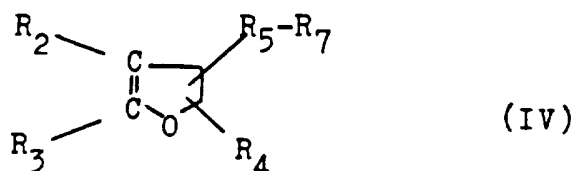
Jos tähde X muodostaa osan rengassysteemistä. Vas-
taavat kovetteet B) ovat edullisesti seuraavaa kaavaa
(III) tai (IV)

5



(III)

10



(IV)

joissa R₂, R₃ ja R₄ merkitsevät kuten yllä ja R₅-R₉ ja vastaavasti R₅-R₇ merkitsevät kuten R₁-R₃.

Oligomeeriset tai polymeeriset kovetteet B) saadaan esim. liittämällä kaavoja (II) - (IV) olevia pienimolekyyllisiä bisenoli- tai bisvinyylieettereitä OH-ryhmäpitoisiin oligomeereihin tai polymeereihin (polyoleihin). Määräsuhteet on tällöin valittava siten, että muodostuneet adduktit sisältävät vielä vapaita enolieetteri- tai vinyylieetteriryhmiä. Polyoleina tulevat tällöin periaatteessa kysymykseen samat polyolit, jotka on seuraavassa kuvattu yhdisteiden A) yhteydessä, joskin käsiteltävänä oleviin tarpeisiin käytetään tosin enimmäkseen pienimolekyyllisiä polyoleja, joiden molekyylipaino (M_w) on 1000:een saakka. Jos nämä adduktit sisältävät enoli(vinyyli)etteriryhmien lisäksi myös ylimäärin OH-ryhmiä, ne pystyvät itseverkkoutumiaan.

Sopivien kovetteiden B) esimerkkeinä mainittakoon tässä etyleeniglykolidivinyylieetteri, butaanidiolidivinyylieetteri, butaanidiolidi-isopropenyylieetteri, neopenyylliglykolidi-isopropenyylieetteri, dimeerisen akroleiinin Tischtschenko-esteri. Lisäksi tulevat oligomeerisinä tai polymeerisinä edustajina kysymykseen näiden pienimolekyylisten eetterien ja polyolien muodostamat additiotuotteet, jolloin käyttökelpoisia polyoleja ovat moniarvoiset alkoholit kuten etaanidioli, erilaiset propaani-, butaani-, pentaani-, heksaani-, oktaanidiolit tai niiden homo-

logit, vastaavat oligomeeriset eetterit, lisäksi glyseroli, trimetyloliettaani tai -propaani, heksanitrioli, pentaeryttrioli, dipentaerytritoli, sorbitoli, polyvinyylialkoholi, bisfenoli A, resorsinoli, hydrokinoni tai vastaavat, OH-ryhmäpitoiset isosyanuraatit kuten trishydroksietyyli-isosyanuraatti, OH-ryhmäpitoiset epoksihartsit, OH-ryhmäpitoiset polyeetterit, OH-ryhmäpitoiset polyesterit tai OH-ryhmäpitoiset polyakrylaatit, jolloin näiden polymeerien molekyylipaino (M_w) on edullisesti 500 - 20 000.

Lisäesimerkkeinä mainittakoon tässä myös monovinyylietterien tai asetaalien ja yllä mainittujen polyolien reaktiotuotteet, jotka saadaan antamalla polyolin reagoida ensimmäisessä vaiheessa monovinyylietterin tai asetaalin kanssa uudeksi asetaaliksi, joka toisessa vaiheessa pilkotaan polyvinyylietteriksi. Esimerkkinä mainittakoon trimetylolipropaanin trisisopropenylietteri. Sopivia ovat myös additiotuotteet, joiden muodostajina ovat hydroksiryhmäpitoiset monovinyylietterit kuten etyleeniglykoli-, 1,4-butyleeniglykolimonovinyylietteri tai metanolidihydropyraani ja polyisosyanaatit kuten tetrametyleenidi-isosyanaatti, heksametyleenidi-isosyanaatti, 2,2,4-trimetyyliheksametyleenidi-isosyanaatti, 1,12-dodekaanidi-isosyanaatti, sykloheksaani-1,3- ja 1,4-di-isosyanaatti, 1-1-isosyanato-3,3,5-trimetyyli-5-isosyanatometyylisykloheksaani (=isoforonidi-isosyanaatti, IPDI), perhydro-2,4' ja/tai -4,4'-difenyylimetaani-isosyanaatti, 1,3- ja 1,4-fenyleenidi-isosyanaatti, 2,4- ja 2,6-tolyleenidi-isosyanaatti, difenyylimetaani-2,4'- ja/tai -4,4'-di-isosyanaatti, 3,2'- ja/tai 3,4-di-isosyanato-4-metyylidifenyylimetaani, naftyleeni-1,5-di-isosyanaatti, trifenyylimetaani-4,4',4"-tri-isosyanaatti tai näiden yhdisteiden seokset.

Näiden yksinkertaisen isosyanaattien ohella sopivia ovat myös sellaiset, joiden isosyanaattiryhmät liittävässä tähteessä on heteroatomeja.

Esimerkkejä ovat tällöin karbodi-imidiryhmät, allofonaattiryhmät, isosyanuraattiryhmät, uretaaniryhmät, asyloidut urearyhmät ja polyisosyanaaatit, joissa on bi-ureettiryhmiä.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä erityisen käyt-
5 tökelpoisia ovat tunnetut isosyanaaatit, joita käytetään lähinnä lakkojen valmistuksessa, esim. yllä mainittujen yksinkertaisten polyisosyanaattien biureetti-, isosyanaatti- tai uretaaniryhmäpitoiset modifiointituotteet, erityisesti tris(6-isosyanatoheksyyli)biureetti tai
10 pienimolekyylliset, uretaaniryhmäpitoiset polyisosyanaaatit, jollaisia saadaan antamalla ylimäärin käytetyn IPDI:n reagoida yksinkertaisen, moniarvoisten, molekyyli-
painon 62 - 300 omaavien alkoholien, erityisesti trime-
tylolipropaanin kanssa. On selvää, että keksinnön mukais-
15 ten tuotteiden valmistuksessa voidaan myös käyttää mai-
nittujen polyisosyanaattien halutunlaisia seoksia.

Sopivia polyisosyanaatteja ovat lisäksi tunnetut isosyanaattipääteryhmiä sisältävät esipolymeerit, jol-
laisia saadaan erityisesti annettaessa yllä mainittujen
20 yksinkertaisten polyisosyanaattien, erityisesti di-
isosyanaattien reagoida alimäärin käytettävien orgaa-
nisten yhdisteiden kanssa, joissa on vähintään kaksi
isosyanaattiryhmien kanssa reagoivaa ryhmää. Käyttökelpo-
isia ovat eriyteisesti yhdisteet, joissa on yhteensä
25 vähintään kaksi aminoryhmää ja/tai hydroksyyli ryhmä ja
joiden molekyyli paino on alueella 300-10 000, edullisesti
400-6000. Käytetään edullisesti vastaavia polyhydroksyy-
liyhdisteitä, esim. polyuretaanikemiasta tunnettuja
hydroksipolyestereitä, hydroksipolyeettereitä ja/tai
30 hydroksyyli ryhmäpitoisia akrylaattihartseja.

Näissä tunnetuissa esipolymeereissä isosyanaatti-
ryhmien ja NCO:n suhteen reaktiivisten vetyatomien suhde
on 1,05-10:1, edullisesti 1,1-3;1, jolloin vetyatomit
ovat edullisesti peräisin hydroksyyli ryhmistä.

Keksinnön mukainen kovetuskomponentti B) on käsiteltävänä olevassa selityksessä kuvattu yhtenäisenä kemiallisena yksilönä. Käytännössä esiintyy lukuisia statistisia seoksia, jotka joutuvat lähtöaineiden monifunktionaalisuudesta. Tällä ei ole merkitystä keksinnön mukaisina kovetteina käytön kannalta. On selvää, että voidaan myös käyttää erilaisten enoli- tai vinyylieetterien seoksia. Monissa tapauksissa saattaa olla eduksi käyttää keksinnön mukaisia kovetteita B) yhdessä tunnettujen, edullisesti isosyanaattia sisältämättömien kovetteiden kuten vaihtoesteröintikovetteiden kanssa, mikäli ne eivät häiritse keksinnön mukaisia katalyyttejä.

Keksinnön mukaisesti käytettävissä yhdisteissä A) on hydroksyyli-ryhmiä, jotka kovetusprosessin aikana reagoivat kovetteen B) enolieetteri- tai vinyylieetteri-ryhmien kanssa. Hydroksyyli-luku on yleensä 30-250, edullisesti 45-200 ja erityisesti 50-180 mg KOH/g ja tällaisten yhdisteiden A) hydroksyyli-ekvivalenttipaino on 150-1000, edullisesti 200-500. Näissä OH-ryhmäpitoisissa yhdisteissä A) voi valinnaisesti olla muitakin funktio-ryhmiä, esim. karboksyyli-ryhmiä. Happoluku on kuitenkin tällaisessa tapauksessa yleensä alle 30, edullisesti alle 20. Näissä yhdisteissä A) voi valinnaisesti olla myös C=C -kaksoissidoksia.

Yhdisteiden A) molekyyli-paino (painokeskimääräinen, M_w) määritettynä geelikromatografisesti (polystyreenistandardi) on tavallisesti alueella n. 300 - n. 50 000, edullisesti n. 5000 - n. 20 000. Molekyyli-paino voi kuitenkin poikkeustapauksissa olla 100 000 ja enemmänkin. Polymeereinä tulevat tällöin kysymykseen polymeeraatit, polykondensaatit tai polyadditioyhdisteet.

Yhdisteiden A) esimerkkejä ovat OH-ryhmäpitoiset muovit (polyolit) kuten polyeetteripolyolit, polyasetaalipolyolit, polyesteriamidipolyolit, epoksihartsipolyolit tai niiden reaktiotuotteet CO_2 :n kanssa, fenolihartsi-

polyolit, polyureapolyolit, polyuretaanipolyolit, selluloosaesteri ja -eetteripolyolit, vinyyliesterien osaksi saippuoidut homo- ja sekapolymeraatit, osaksi asetalisoidut polyvinyylialkoholit, polyesteripolyolit tai akrylaattihartsipolyolit, josta molemmat viimeksimainitut ovat edullisia. Tällaisia polyoleja, joita myös voidaan käyttää seoksina, on kuvattu esim. DE-hakemusjulkaisussa 3 124 784.

Edullisesti käytettävät polyesteripolyolit saadaan tunnettuun tapaan antamalla moniarvoisten, edullisesti kaksiarvoisten ja valinnaisesti myös kolmiarvoisten alkoholien reagoida moniarvoisten, edullisesti kaksiarvoisten karboksyylihapojen kanssa valinnaisesti seoksena monokarboksyylihapojen kanssa. Vapaiden polykarboksyylihapojen asemasta voidaan polyesterien valmistuksessa käyttää myös vastaavia polykarboksyylihapoanhydridejä tai vastaavia yksiarvoisten, 1-6 hiiliatomia sisältävien alhoholien polykarboksyylihapoestereitä tai niiden seoksia.

Polykarboksyylihapot voivat luonteeltaan olla alifaattisia, sykloalifaattisia, aromaattisia ja/tai heterosyklisiä ja valinnaisesti substituoituja esim. halogeeniatomeilla ja/tai tyydyttymättömiä. Tällaisten karboksyylihapojen ja niiden johdannaisten esimerkkeinä mainittakoon meripihkahappo, adipiinihappo, korkkihappo, atselaiinihappo, sebasiinihappo, ftaalihappo, tereftaalihappo, isoftaalihappo, trimellitiinihappo, pyromellitiinihappo, tetrahydroftaalihappo, heksahydroftaalihappo, di- ja tetraklooriftaalihappo, endometyleenitetrahydroftaalihappo ja sen heksakloorijohdannainen, glutaarihappo, maleiinihappo, fumaarihappo tai mikäli saatavissa, niiden anhydridit, dimeeriset ja trimeeriset rasvahapot kuten öljyhappo, valinnaisesti seoksena monomeeristen rasvahapojen kanssa, tereftaalihappodimetyyliesteri, tereftaalihappobisyskloesteri, lisäksi sykliset monokar-

boksyylihapot kuten bentsoehappo, p-tert-butyylibentsoehappo tai heksahydrobentsoehappo.

Moniarvoisina alkoholeina tulevat kysymykseen esim. etyleeniglykoli, propyleeniglykoli-1,2 ja -1,3, butyleeniglykoli-1,4 ja -2,3, di- β -hydroksietyylibutaanidioli, heksaanidioli-1,6, oktaanidioli-1,8, neopen-tyyliglykoli, sykloheksaanidioli, 1,4-bis(hydroksimetyyli)-sykloheksaani, 2,2-bis(4-hydroksisykloheksyyli)propaani, 2,2-bis(4-(β -hydroksietoksi)fenyyli)propaani, 2-metyyli-1,3-propaanidioli, glyseroli, trimetylolipropaani, heksaanitrioli-1,2,6, butaanidioli-1,2,4, tri(β -hydroksietyyli)isosyanuraatti, trimetylolietaani, pentaerytritol, kinitoli, mannitoli, sorbitoli, formoosi ja niiden hydroksialkylointituotteet, lisäksi dietyleeniglykoli, trietyleeniglykoli, tetraetyleeniglykoli, polyetyleeniglykoli, dipropyleeniglykoli, tripropyleeniglykoli, polypropyleeniglykolit, dibutyleeniglykoli, polybutyleeniglykolit ja ksyleeniglykoli. Voidaan myös käyttää polyestereitä, jotka muodostuvat laktoneista kuten ϵ -kaprolaktonista tai hydroksikarboksyylihapoista kuten hydroksipivaliinihaposta, ω -hydroksidekaanihaposta, ω -hydroksikapronihaposta, tiolykolihaposta tai niiden kanssa.

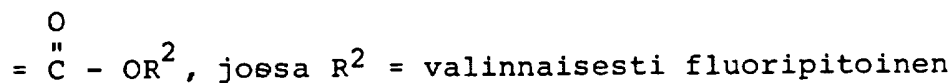
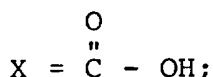
Edullisia polyestereitä ovat myös polykarboksyylihappojen ja glysidyyliyhdisteiden reaktiotuotteet, jollaisia on kuvattu esim. DE-hakemusjulkaisussa 2 410 513.

Keksinnön mukaiset polyesterit valmistetaan tunnettuun tapaan menetelmin, jotka on kuvattu yksityiskohtaisesti esim. teoksissa "Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie", Verlag Chemie Weinheim, 4. painos (1980), osa 19, s. 61 ja seuraavat, tai H. Wagner ja H.F. Sarx, "Lackkunstharze", Carl Hander Verlag, München (1971), s. 86-152. Esteröinti tapahtuu valinnaisesti tavanomaisen esteröintikatalyytin kuten happojen, emästen tai siirtymämetalliyhdisteiden, esim. titaanitetrabutyy-

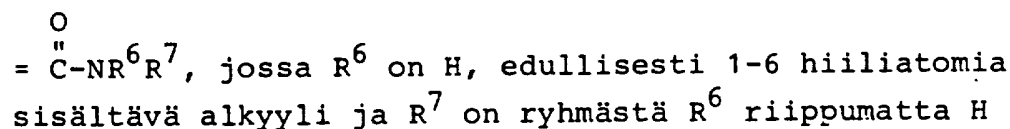
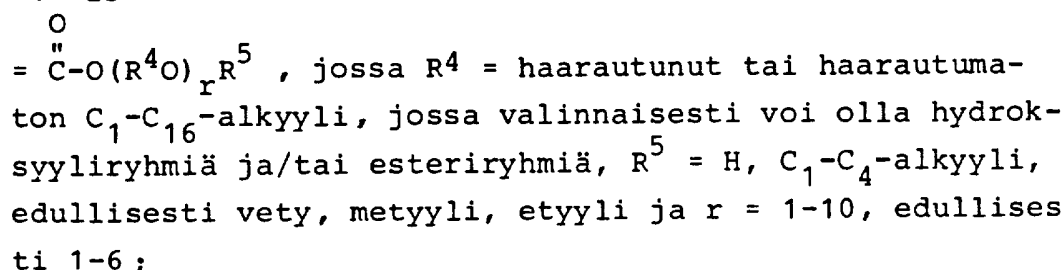
5 Komponenttina A) käytettävät edulliset akrylaattihartsipolyolit ovat homo- tai sekapolymeraatteja. Nämä ovat johdettavissa esim. alla mainituista monomeereistä (b_1), jolloin valinnaisesti voidaan käyttää muitakin monomeerejä (b_2) - (b_7):

$$\text{CH}_2 = \overset{\text{R}^1}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{X} \quad (1)$$

15 $R^1 = H$, metyyli;



20 C₁-C₂₅-alkyyli- tai -aldehydi, edullisesti C₁-C₁₈-alkyyli-



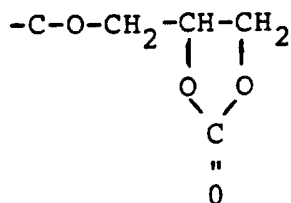
30 tai edullisesti 1-6 hiiliaotmia sisältävä alkyyli;



= glysidyyliyhäpöinen, edullisesti 1-6 hiiliatomia sisältävä asyyliyhäpö, erityisesti tähde



= karbonaattiryhmäpitoinen, edullisesti 1-6 hiiliatomia sisältävä asyyliühde, erityisesti tähde



5

- Näiden monomeerien (b_1) edustajia ovat esim. akryyli- tai metakryylihappo (= (met)akryylihappo), fumaari-, maleiini- tai itakonihappo, joista edullinen on (met)akryylihappo. Esimerkkejä tässä yhteydessä ovat näiden happojen ja etyleeniglykolin, propyleeniglykolin-1,2 tai -1,3, butyleeniglykolin-1,4, trimetylolipropaanin, glyserolin jne. muodostamat esterit, lisäksi näiden happojen ja pääte-epoksidien kuten heksenoksidin tai dodekenoksidin muodostamat reaktiotuotteet sekä näiden happojen ja glysidyyliesterien, edullisesti α -asemassa haarautuneiden, tyydyttyneiden, 8-14 hiiliatomia sisältävien monokarboksyylihappojen muodostamat reaktiotuotteet, esim. Cardura E $10^{\wedge}$ ("versatiinihapon" glysidyyliesteri). Mikäli käytetään vastaavia tyydyttymättömien dikarboksyylihappojen estereitä, näissä saa olla vain yksi C=C -kaksoissidos. Edullisia ovat hydroksietyyli- tai hydroksipropyli(met)akrylaatti.
- Erityisen hyviä elastisia ominaisuuksia saavutetaan käyttämällä hydroksialkyli (met)akryylihapon ja ϵ -kaprolaktonin reaktiotuotetta. Muina funktionaalisina estereinä voidaan käyttää glysidyyli(met)akrylaattia sekä siitä hiilidioksidiadditiolla saatua syklistä karbonaattia.
- (b_2) olefiinit kuten etyleeni, propyleeni;
 (b_3) vinyyliaromaattiset hiilivedyt kuten styreeni tai substituoidut styreenit kuten α -metyylistyreeni ja p-metyylistyreeni;
 (b_4) tyydyttymättömien mono- tai dikarboksyylihappojen esterit, hapot, amidit tai nitrilit. Esterit ovat tällöin

35

- edullisia. Happoina tulevat kysymykseen yllä kohdassa (b₁) mainitut hapot. Esterien alkoholikomponentti sisältää yleensä 1-18, edullisesti 1-13 hiiliatomia. Esimerkkejä ovat (met)akryylihapon metyyli-, etyyli-, butyyli-,
5 2-etyyliheksyyli-, lauryyli- tai stearyyliesteri. Sopivia alkoholikomponentteja ovat myös rasva-alkoholit, sykloalkoholit, etyleeni- tai propyleeniglykolien monoalkyylietterit sekä versatiinialkoholi. Happoina tulevat kysymykseen esim. akryyli-, metakryyli-, maleiini-,
10 fumaari- tai itakoni happo sekä 2-akryyliamido-2-metyyli-propaanisulfonihappo. Näiden lisäksi ovat sopivia myös näiden happojen substituoidut tai substituoimattomat amidit. Substituoituina amideina voivat olla mono- ja dialkyyliamidit, joiden alkyyliitähteessä on 1-10 hiili-
15 atomia, eetteröidyt ja eetteröimättömät hydroksialkyyliamidit, joiden alkyyli- ja eetteriosassa on 1-6 hiiliatomia, mono- ja dialkyyliaminoalkyyliamidit, joiden alkyyliitähteessä on 1-6 hiiliatomia. Yksilöiden mainittakoon tässä (met)akryylihappoamidi, hydroksietyyli- tai hydroksiopropyli(met)akryyliamidi. Nitriileistä mainittakoon esim. (met)akryliinitriili;
20 (b₅) edullisesti α -asemassa haarautuneen alifaattisen, tyydyttyneen monokarboksyylihapon tyydyttymättömät esterit, esim. 2-20, edullisesti 2-6 hiiliatomia sisältävien karboksyylihappojen vinyyliesterit kuten vinyyliasetaatti, vinyylipropionaatti, vinyylilinolaatti.
25 Edullisia ovat kuitenkin α -asemassa haarautuneiden, 8-14 hiiliatomia sisältävien karboksyylihappojen, erityisesti α -monoalkaani- tai α -dialkaanimonokarboksyylihappojen, esim. ns. "versatiinihappojen" vinyyliesterit (vinyyliversataatti);
30 (b₆) vinyyliyhdisteet (muut kuin vinyyliesterit) kuten vinylietterit, esim. metyyli-, etyyli- tai alkyyli-vinylietterit, joiden alkyyliitähteissä on 3-6 hiiliatomia, allylietterit kuten allyyliglysidyylietteri,
35 N-vinyylipyrrolidoni;

(b₇) uretaaniryhmiä sisältävät monomeerit, esim. vinyyliuretaanit, jotka saadaan vinyyli-isosyanaatin ja tavanomaisten päättämisaineiden reaktiossa; jälkimmäisen ryhmän esimerkkejä ovat N-vinyylikarbamiinihappo-tert-butyyliesteri, N-vinyylikarbamiinihapposykloheksyyliesteri, N-vinyylikarbamiinihappo- β -kaprolaktaamiaddukti.

Yllä mainittujen ryhmien (b₁) - (b₇) puitteissa voidaan myös käyttää yksittäisten edustajien seoksia.

Nämä akrylaattihartsipolyolit valmistetaan tavalliseen tapaan, edullisesti radikaaliketjuperiaatteella ja tavanomaisten oksas-, liuos-, saostus-, dispersio-, emulsio- tai helmipolymerointimenetelmien avulla. Oksas-, liuos- tai emulsiopolymerointi ovat edullisia. Polymerointi käynnistetään tavanomaisilla radikaalinmuodostajainitiatoreilla. Sopivia initiaattoreita ovat esim. vetyperoksidi, orgaaniset hydroperoksidit ja peroksidit kuten di-tert-butyyliperoksidi, tert-butyyliperbentsoaatti, dikumyyliperoksidi, p-mentaanihydroperoksidi, tert-butyylihydroperoksidi, kumolihydroperoksidi, meripihkahappoperoxidi, lisäksi alifaattiset atsoyhdisteet, jotka hajoavat radikaaleiksi polymerointiololoissa, esim. 2,2-atsobis-2,4-dimetyylivaleronitriili, 2,2-atsobisisobutyronitriili ja vastaavat atsonitriilit. Initiaattorien käyttömäärä on yleensä 0,05-5 paino-%, edullisesti 0,1-3,0 paino-% monomeerien määrästä laskettuna. Optimimäärä ja optimaalisesti tehokas initiaattori löydetään helposti kokeiden avulla.

Määrätyissä tapauksissa saattaa olla toivottavaa lisätä polymerointiseokseen muitakin ketjunpituutta modifioivia aineita (sääteläyaineita) kuten merkaptaneja, dimeroitua α -metyylistyreeniä ja vastaavia. Näiden yhdisteiden käyttömäärä on yleensä 0,1-5,0 paino-%, edullisesti 0,1-3,0 paino-% monomeerien kokonaismäärästä laskettuna.

Jos liuos polymeroidaan, tulevat polymeroinnissa kysymykseen tavanomaiset, polymerointioloissa inertit orgaaniset liuottimet kuten halogenoidut hiilivedyt, eetterit kuten dietyylieetteri, dietyleeniglykolidimetyylieetteri, tetrahydrofuraani tai dioksaani, ketonit kuten metyylietyyliketoni, asetoni, sykloheksanoni jne. esterit kuten butyyliasetaatti, etyyliglykooliasetaatti, metyyliglykooliasetaatti, metoksipropyyliasetaatti, alifaattiset tai aromaattiset hiilivedyt kuten heksaani, heptaani, sykloheksaani, bentseeni, ksyleeni ja tolueeni. Liuottimia voidaan tällöin käyttää yksinään tai seoksina.

Keksinnön mukaisiin tarkoituksiin sopivat edelleen akrylaattihartsipolyolit, jotka on kuvattu esim. DE-patenttihakemuksessa P 36 44 372.7 ja EP-patenttihakemuksessa 86.117 167.6.

Komponenttien A) ja B) keskinäiset määräsuhteet riippuvat yhdisteen A) sisältämien hydroksyyli ryhmien lukumäärästä ja yhdisteen B) sisältämien kaksoissidosten summasta. Riittävän verkkoutumistiheyden saavuttamiseksi yhdisteen A) sisältämien aktiivisten H-atomien (hydroksyyli ryhmien) ja yhdisteen B) sisältämien kaksoissidosten suhde on yleensä n. 2:1...1:2, edullisesti n. (0,8...1,2):1... n. 1:(0,8...1,2).

Sopivia komponentteja C) (katalyyttejä) ovat Lewis- ja Brönstedt-hapot, edullisesti viimeksimainitut. Esimerkkejä ovat rikkihappo, sulfonihapot kuten p-tolueenisulfonappo, metaanisulfonihappo, bentseenisulfonihappo, dodekyylibentseenisulfonihappo, alkyylisyleenisulfonihapot, dinonyylinaftaleenisulfonihappo, kamferisulfonihappo, naftaleenidisulfonihappo ja dinonyylinaftaleenidisulfonihappo sekä niiden pyridiinin kanssa muodostuvat suolat; lisäksi voidaan tässä mainita booritrifluori ja sen eetterien ja/tai alkoholien kanssa muodostuvat kompleksit. Katalyytin määrä on yleensä 0,01-5, edullisesti 0,02-2 paino-% komponenttien A) ja B) summasta lasket-

tuna. Määrä voi vaihdella yhdisteiden A) ja B) reaktiivisuudesta, kulloisenkin liuottimen luonteesta, katalyytin tehokkuudesta ja menetelmän aiotusta toteuttamistavasta riippuen.

5 Laimentimien, joita keksinnön mukaiset kovettuvat seokset voivat valinnaisesti sisältää komponenttina D), on oltava inerttejä seoskomponenttien suhteen. Tähän tarkoitukseen sopivia ovat tavanomaiset orgaaniset liuottimet kuten halogenoidut hiilivedyt, eetterit kuten dietyylieetteri, dimetyylidiglykoli, tetrahydrofuraa-
10 ni tai dioksaani, ketonit kuten metyylietyyliketoni, asetonit, sykloheksanoni ja vastaavat, esterit kuten butyyliasetatti, etyyli glykolia setatti, metyyli glykolia setatti, metoksi propyyliasetatti, alifaattiset ja/tai
15 aromaattiset hiilivedyt kuten heksaani, heptaani, sykloheksaani, bentseeni, ksyleeni, tolueeni sekä aromaattiset liuottimet, joiden kiehumisalue on n. 150-180°C (korkealla kiehuvat maaöljyjakeet, esim. Solvesso^R). Liuottimia voidaan tällöin käyttää yksinään tai seoksina ja erityisesti seoksina silloin, kun yksittäisen liuottimen liuotuskyky on liian pieni ko. olosuhteissa liian pienen pölyn vuoksi.

 Keksinnön mukaiset seokset voivat komponenttina D) käsittää myös tavanomaisia lisäaineita kuten väriaineita,
25 pigmenttejä, pigmenttitahnoja, täyteaineita, pehmitteitä, antioksidantteja, stabilointiaineita, tensidejä, juoksevuus- ja sakeuttamisaineita, reaktiivisuutta jarruttavia aineita ja neutraloivia aineita. Nämä lisäaineet, joiden käyttömäärät ovat tavanomaisia, voidaan lisätä
30 keksinnön mukaisiin seoksiin valinnaisesti vasta välittömästi ennen työstöä.

 Väriaineista tai pigmenteistä, jotka voivat olla epäorgaanisia tai orgaanisia, mainittakoon esim. titaanidioksidi, grafiitti, noki, sinkkikromaatti, strontiumkromaatti, bariumkromaatti, lyijykromaatti, lyijysyane-

35

amidi, lyijysilikokromaatti, kalsiummolybdaatti, mangaanifosfaatti, sinkkioksidi, sinkkisulfidi, kadmiumsulfidi, kromioksidi, nikkelititaanikelta, kromititaanikelta, rautaoksidipuna, rautaoksidimusta, ultramariinisini, ftalotsyaniinikompleksit, naftaalipuna ja vastaavat.

Sopivia täyteaineita ovat esim. talkki, kiille, kaoliini, liitu, kvartsijauhe, asbestijauhe, liuskejauhe, bariumsulfaatti, erilaiset piihapot, silikaatit ja vastaavat.

Keksinnön mukaiset kovettuvat seokset valmistetaan sekoittamalla komponentit A), B) ja C) sekä valinnaisesti D). Pienen viskositeetin omaavat komponentit voidaan sekoittaa sellaisinaan, valinnaisesti lämmittäen kohotetussa lämpötilassa. Suuren viskositeetin omaavat tuotteet, mikäli kovettuvia seoksia ei käytetä jauhelakana, liuotetaan tai dispergoidaan mainittuihin laimentimiin ennen sekoittamista.

Keksinnön mukaisten seosten kovettuminen tapahtuu kovetustuskatalyyttien läsnä ollessa hyvin nopeasti ja yleensä kovetus tapahtuu lämpötilassa $-10 - 180^{\circ}\text{C}$, edullisesti $0-100^{\circ}\text{C}$ ja erityisesti $20-80^{\circ}\text{C}$. Hyvin kovettuneita tuotteita saadaan esim. jo huoneen lämpötilassa ajassa 2-24 tuntia tai 60°C :ssa ajassa 10-40 minuuttia.

Koska lähdetään edullisesti oligomeerisistä ja/tai polymeerisistä yhdisteistä A) ja B), saadaan oligomeerisiä ja/tai polymeerisiä, verkkoutuneita reaktiotuotteita.

Kovetusreaktio on toteutettavissa yhdessä vaiheessa toimimalla esim. ekvivalenttimäärillä komponentteja A) ja B). Tuotteen käyttöaika ja ominaisuudet riippuvat puolestaan menetelmäoloista eli lähtöaineiden luonteesta ja määrästä, katalyytin annostuksesta ja käytetystä lämpötilasta. Esim. verkkoutuneen tuotteen elastisuus voidaan pitää määrätyissä rajoissa esim. komponentteina A) ja B) käytettyjen oligomeerien ja/tai polymeerien

ketjunpituuden säädöllä. Joskin kovetus tapahtuu säännön-
mukaisesti panoksittain, keksinnön puitteissa on myös mah-
dollista suorittaa komponenttien sekoitus ja reaktio jat-
kuvatoimimisesta esim. automaattisella lakkauslaitteella.

5 Keksinnön mukaisten seosten käyttöajat vaihtelevat yhdisteiden A) ja B) valinnasta ja katalyytin tai katalyyttiyhdistelmän luonteesta ja määrästä riippuen 5 minuutista n. 12 tuntiin. Tämä mahdollistaa laajan työstettävyyssvaran. Tuotteen tästä edullisesta ominai-
10 suudesta johtuen ja samalla sen huoneen lämpötilassa tai kohotetussa lämpötilassa tapahtuvasta nopeasta ja varmasta kovettumisesta ja sen kemiallisesta kestävydestä johtuen se sopii erinomaisesti lakkojen sideaineeksi.

15 Edullisten ominaisuuksiensa ansiosta keksinnön mukaisilla seoksilla on monipuolinen käyttö esim. valmistettaessa muotokappaleita (valuhartseja) esim. työkalujen valmistuksessa tai pinnoitteiden ja/tai välipäällysteiden valmistuksessa mitä erilaisimmille
20 alustoille, esim. orgaanisille tai epäorgaanisille alustoille, jollaisia ovat puu, puukuituaineet (puun liimaus), luonnon tai synteettiset tekstiilit, muovit, lasi, keramiikka, rakennusaineet kuten betoni, kuitulevyt, tekokivet, erityisesti kuitenkin metallit. Keksinnön
25 mukaiset seokset voivat lisäksi olla aineosana liimoissa, kiteissä, laminointahartseissa, muovisementteissä ja erityisesti aineosana maaleissa ja lakoissa teollisten esineiden, kotitalouslaitteiden ja huonekalujen pinnoittamiseksi sekä rakennusteollisuudessa, joka käsittää
30 esim. jääkaapit, pesukoneet, sähkölaitteet, ikkunat ja ovat. Levittäminen voi tapahtua sivelemällä, ruiskuttamalla, kastamalla tai sähköstaattisesti.

 Keksinnön mukaisten seosten edullisena käyttöalueena on autolakkojen (pohja- ja/tai pintalakkojen) erityisesti autonkorjauslakkojen valmistus. Tärkeintä on
35

tällöin ksyleeninkestävyys ja samalla myös hyvä super-
bensiinin kestävyys. Koska keksinnön edullisen toteutta-
mismuodon keksinnön mukaiset seokset pystyvät itsestään
5 kovettumaan huoneen lämpötilassa suhteellisen lyhyessä
ajassa ilman ympäristöä kuormittavien aineiden vapautumis-
ta, käytöllä autonkorjauslakkana on käytännössä huomattava merkitys.

Seuraavissa ohjeissa ja esimerkeissä prosentti-
arvot ovat aina painoprosentteja ja osat ovat paino-
10 osia. Vakuumilla tarkoitetaan aina vesisuihkupumpulla
saavutettavaa vakuumia.

Esimerkit

a) Kovetuskomponentin B) valmistus

1) Suspendoitiin 12,3 osaa trimetylolipropaania
15 ja 66,7 osaa 3,4-dihydro-2H-pyran-2-yylimetyyli-3,4-di-
hydro-2H-pyraani-2-karboksylaattia (seuraavassa lyhen-
teenä DHPDHPC) 34 osaan butyyliasetaattia, lisättiin
0,1 osaa dodekyylibentseenisulfonihappoa ja sekoitettiin
24 tuntia huoneen lämpötilassa. Suodattamisen jälkeen
20 saatiin väritön hartsiliuos. Ekvivalenttipaino 380, kiinto-
aineepitoisuus 70 %.

2) Suspendoitiin 24,2 osaa trishydroksietyyli-
isosyanuraattia ja 55,8 osaa DHPDHPC:stä 33 osaan bu-
tyyliasetaattia, lisättiin 0,1 osaa dodekyylibentseeni-
25 sulfonihappoa ja sekoitettiin huoneen lämpötilassa sakan
liukenemiseen saakka. Suodatuksen jälkeen saatiin kir-
kas hartsiliuos. Ekvivalenttipaino 718, kiintoaineepitoi-
suus 71 %.

3) Suspendoitiin 14,3 osaa trimetylolipropaania
30 ja 65,7 osaa DHPDHPC:tä 36 osaan butyyliasetaattia,
lisättiin 0,15 osaa kamferisulfonihappoa ja sekoitettiin
huoneen lämpötilassa. Suodatettiin 24 tunnin kuluttua.
Saatiin väritön hartsiliuos. Ekvivalenttipaino 435,
kiintoaineepitoisuus 69 %.

4) Liuotettiin 191 osaa syanuraattiryhmäpitoista polyisosyanaattia, joka pohjautui heksametyleenidi-isosyanaattiin (Desmodur^R N 3300) ja 19 osaa trimetyyliheksametyleenidi-isosyanaattia 149 osaan propyleeniglykolimonometyylietteriasetaattia, lisättiin 0,1 osaa dibutyylitinadilauraattia 40 minuutin aikana 50°C:ssa ja lisättiin seos, jossa oli 137 osaa 1,4-butyleeniglykolimonovinyylietteriä ja 0,35 osaa hydrokinonimonometyylietteriä. Lopuksi jälkisekoitettiin isosyanaattipitoisuuteen alle 0,1 % saakka. Saatiin kirkkaankeltainen hartsiliuos. Ekvivalenttipaino 420, kiintoainepitoisuus 70 %.

5) Liuotettiin 245 osaa syanuraattiryhmäpitoista polyisosyanaattia, joka pohjautui isofooronidi-isosyanaattiin (N=C=O -pitoisuus 17,1 %), 241 osaan butyyliasettaattia, lisättiin 0,1 osaa dibutyylitinadilauraattia 60 minuutin aikana 50°C:ssa ja lisättiin seos, jossa oli 116 osaa 1,4-butyleeniglykolimonovinyylietteriä ja 0,5 osaa hydroksikinonimonometyylietteriä. Tämän jälkeen jälkisekoitettiin isosyanaattipitoisuuteen alle 0,1 % saakka. Saatiin lievästi kellertävä hartsiliuos. Ekvivalenttipaino 600, kiintoainepitoisuus 60 %.

b) Kovettuvan seoksen valmistus ja kovetustuotteen käyttötekniikka koetus

25 Sideaineena (komponenttina A)) käytettiin seuraavia liuotettuja, OH-ryhmäpitoisia hartseja.

nro	Nimi	Koostumus	OH-luku	Kiintoaine- pitoisuus paino-%
5	1 Synthacryl ^R	hydroksyylliryh- mäpit.akrylaat- tiharts	78 ¹⁾	65 ²⁾
	2 Macrynal ^R SM 510 n	hydroksyylliryh- mäpit. akrylaat- tiharts	n. 160 ¹⁾	60 ³⁾
10	3 Macrynal ^R VSM 2155	hydroksyylliryh- mäpit. akrylaat- tiharts	n. 200 ¹⁾	60 ⁴⁾
	4 Alftalat ^R AN 950	hydroksyylliryh- mäpit. polyes- teriharts	95 ¹⁾	70 ⁵⁾

1) määritetty DIN 53783 mukaan kiinteästä hartsista laskettuna

2) liuotettu butyyliasetaattiin

3) liuotettu ksyleeni-etyyliglykoliaseattiin (2:1)

4) liuotettu etyyliglykoliaseattiin

5) liuotettu ksyleeniin

20 Katalyyttinä (=komponenttina C) käytettiin seuraavia yhdisteitä vastaavien liuosten muodossa:

nro	Rakenne	Liuotin	Kiintoaine- pitoisuus paino-%
25	1 p-tolueenisulfonihappo	diglykolidime- tyylieetteri	10
	2 dodekyylibentseenisul- foni happo	butyyliasetaatti	10
30	3 kamferisulfonihappo	diglykolidimetyy- lieetteri	10
	4 dinonyyliinaftaleenidi- sulfonihappo	butyyliasetaatti	10
	5 dinonyyliinaftaleenimo- nosulfonihappo	butyyliasetaatti	10

Kovettuvien seosten valmistamiseksi sekoitettiin seuraavassa taulukossa mainitut painomäärät sideaineita ja kovetteita ja seokset laimennettiin butyyliasetaatilla kiintoainepitoisuuteen 50 %. Kun pinnoitus-

5 materiaaliin oli sekoitettu taulukossa mainittu katalyytti, materiaali levitettiin päällystysterällä 100 μ m:n paksuisena märkäkalvona lasilevyille ja kovetettiin huoneen lämpötilassa tai 60°C:ssa (45 min).

Seuraavassa taulukossa käytetyt lyhenteet:

10 HH = lämpökovetus = 45 minuuttia 60°C:ssa, RT = huoneen lämpötila, i.O. = lakkakalvosta ei todettu vaurioita, DHPDHPC = 3,4-dihydro-2H-pyran-2-yyylimetyyli-3,4-dihydro-2H-pyraani-2-karboksylaatti, 1. Anl. = kalvopin-

nan lievää irtoamista, Anl. = kalvopinta irronnut.

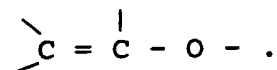
Taulukko

Läpinäkyvä lakkakalvo (märkäkalvo 100 _u)										Heilurikovuus		Kestävyys (10 vrk)	
Esim.	Sideaine (komp. A)) Tyyppi	Määrä	Tyyppi	Kovete (komp. B)) Määrä	Katalyytti (komp. C) Tyyppi	Määrä	Kovetus- lämpötila	1 vrk kulutt.	10 vrk kulutt.	Königin mukaan (S)	Kuluttua superbensii- niä vastaan	Kuluttua superbensii- niä vastaan	Vastaan
1	1	66,3	2	29,3	1	0,13	HH	132	158	1. Anl.	1. Anl.	Anl.	Anl.
2	2	46,8	1	25,6	1	0,30	RT	106	163	1. O.	1. O.	Anl.	Anl.
3	2	46,8	2	39,0	1	0,40	RT	95	152	1. O.	1. O.	1. Anl.	1. Anl.
4	2	46,8	DHPDHP	8,3	1	0,31	RT	112	174	1. O.	1. O.	1. Anl.	1. Anl.
5	2	46,8	3	32,7	4	0,20	RT	115	168	1. O.	1. O.	1. Anl.	1. Anl.
6	2	46,8	2	37,0	3	0,30	HH	147	187	1. O.	1. O.	i. O.	i. O.
7	2	46,8	2	38,5	2	0,40	HH	143	175	1. O.	1. O.	i. O.	i. O.
8	3	46,7	2	48,8	1	0,20	RT	94	150	1. O.	1. O.	i. O.	i. O.
9	3	46,7	DHPDHP	10,9	4	0,10	RT	101	153	1. O.	1. O.	i. O.	i. O.
10	4	50,7	2	30,0	2	0,35	HH	93	145	1. Anl.	1. Anl.	Anl.	Anl.
11	4	50,7	1	20,5	1	0,50	HH	100	147	Anl.	Anl.	Anl.	Anl.
12	2	59,0	5	42,0	4	0,70	HH	92	148	1. O.	1. O.	1. Anl.	1. Anl.
13	3	47,0	5	42,0	5	0,90	HH	100	164	1. O.	1. O.	1. O.	1. O.
14	2	59,0	6	60,0	4	0,80	HH	94	158	1. O.	1. O.	1. O.	1. O.
15	3	47,0	6	60,0	4	0,70	HH	105	172	1. O.	1. O.	1. O.	1. O.

Patenttivaatimukset

1. Kovettuvat seokset, jotka ovat käyttökelpoisia lakkojen tai liimojen aineosana sekä muotokappaleiden ja pinnoitteiden valmistuksessa ja jotka pohjautuvat
- 5 A) hydroksyyliiryhmiä sisältäviin yhdisteisiin, jotka on valittu hydroksyyliiryhmäpitoisista polyestereistä, polyeettereistä, polyasetaaaleista, polyeetteriamideista, epoksihartseista, fenoliformaldehydihartseista, polyuretaaneista, polyureoista, selluloosaestereistä, selluloosa-
- 10 eettereistä, akrylaattihartseista, vinyyliesterien osaksi saippuoiduista homo- tai sekapolymerisaateista ja osaksi asetalisoiduista polyvinyylialkoholeista,
- B) kovettaviin yhdisteisiin,
- 15 C) Brönstedt- tai Lewis-happoihin,
- D) valinnaisesti laimentimeen ja valinnaisesti muihin lisäaineisiin, t u n n e t u t siitä, että kovettavina yhdisteinä B) käytetään yhdisteitä, joissa on vähintään kaksi enolieetteriryhmää, joilla on kaava (I)

20

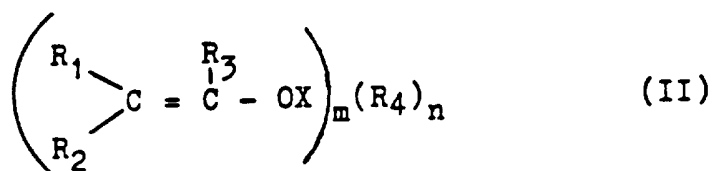


25

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset kovettuvat seokset, t u n n e t u t siitä, että kovettavat yhdisteet B) sisältävät 2 - 30 kaavan (I) mukaista ryhmää.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaiset kovettuvat seokset, t u n n e t u t siitä, että kovettavilla yhdisteillä B) on seuraava kaava (II)

30

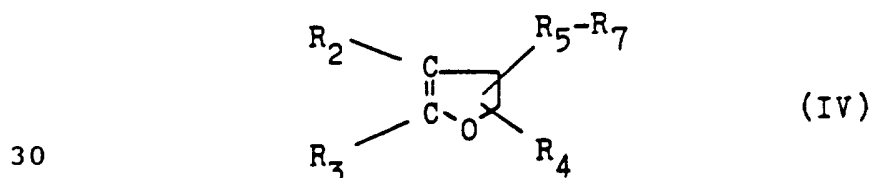
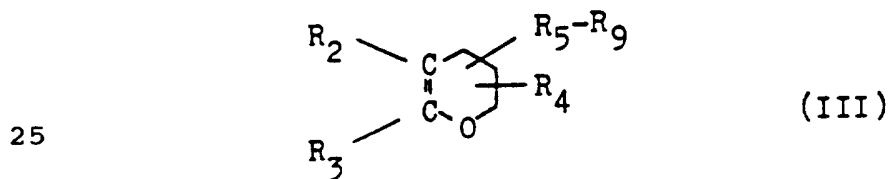


35

- jossa R_1 , R_2 ja R_3 ovat samat tai erilaiset ja tarkoittavat vetyä, hiilivetyryhmää, edullisesti 1 - 10 hiiliatomia

sisältävää alkyyliryhmää, 5 - 12 hiiliatomia sisältävää sykloalkyyliiryhmää tai 6 - 15 hiiliatomia sisältävää aryyliiryhmää, jolloin mainitut ryhmät $R_1 - R_3$ voivat myös muodostaa osan edullisesti 5- tai 6-jäsenisestä renkaasta, R_4 on m-arvoinen, haarautunut tai haarautumaton, 1 - 50 hiiliatomia sisältävä hiilivetyryhmä, joka valinnaisesti voi sisältää heteroatomeja ja/tai funktionaalisia ryhmiä ryhmästä O, NH-, ester-, amidi-, uretaani-, urea- ja eetteriryhmät, X on kemiallinen sidos ($n = 1$) tai 1 - 10 hiiliatomia sisältävä hiilivetyryhmä, 5 - 12 hiiliatomia sisältävä sykloalkyyliiryhmä tai 6 - 15 hiilitomia sisältävä aryyliiryhmä ($n = 0$) tai on yhdessä ryhmän R_1 tai R_2 kanssa mahdollisesti substituoidun 5- tai 6-jäsenisen renkaan osana, jossa tapauksessa R_4 liittyy tähän renkaaseen ($n = 1$), m on vähintään 2, n on 0 tai 1 sillä ehdolla, että kun n on 0, niin yhdellä ryhmistä $R_1 - R_3$ täytyy olla R_4 :n merkitys, ja kun n on 1, niin millään ryhmistä $R_1 - R_3$ ei saa olla R_4 :n merkitystä.

4. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 3 mukainen kovettuva seos, t u n n e t t u siitä, että kovettavalla yhdisteellä B) on kaava (III) tai (IV)



joissa R_2 , R_3 ja R_4 merkitsevät samaa kuin edellä ja $R_5 - R_9$ ja vastaavasti $R_5 - R_7$ merkitsevät samaa kuin $R_1 - R_3$.

5. Yhden patenttivaatimuksista 1 - 4 mukaiset kovettuvat seokset, t u n n e t t u siitä, että yhdisteet

5 B) ovat yhdisteitä ryhmästä etyleeniglykolidivinyylietteri, butaanidiolidivinyylietteri, butaanidiolidi-isopropenylietteri, neopentyyliglykolidi-isopropenylietteri, dimeerisen akroleiinin Tischtschenko-esteri tai näiden
5 pienimolekyylisten eetterien ja polyolien muodostamat additiotuotteet.

6. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 4 mukaiset kovettuvat seokset, t u n n e t u t siitä, että yhdisteet
10 B) ovat hydroksiryhmäpitoisten monovinyylietterien ja polyisosyanaattien muodostamia additiotuotteita.

7. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 6 mukaiset kovettuvat seokset, t u n n e t u t siitä, että yhdisteen
A) aktiivisten H-atomien ja yhdisteen B) kaksoissidosten
15 suhde on 2:1 - 1:2.

8. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 7 mukaiset kovettuvat seokset, t u n n e t u t siitä, että yhdisteen
15 A) hydroksyylliluku on 30 - 200.

9. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 8 mukaisten seosten käyttö muotokappaleiden tai pinnoitteiden valmis-
20 tamiseksi.

10. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 9 mukaisten seosten käyttö lakkojen tai liimojen aineosana.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen käyttö,
t u n n e t t u siitä, että lakat ovat autolakkoja tai
25 autonkorjauslakkoja.

Patentkrav

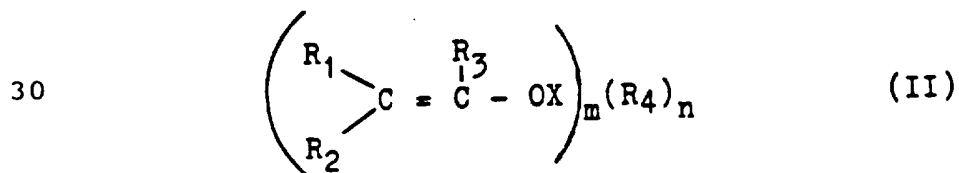
1. Härdbara blandningar vilka är användbara som beståndsdel i lack eller lim samt vid framställning av formkroppar och överdrag och vilka baserar sig på

- 5 A) föreningar som innehåller hydroxylgrupper och valts bland hydroxylgrupphaltiga polyestrar, polyetrar, polyacetaler, polyeteramider, epoxidhartser, fenolformaldehyd-
10 hartser, polyuretaner, polyureor, cellulosaestrar, cellu-
losaetrar, akrylathartser, partiellt förtvålade homo- el-
ler sampolymerisat av vinylestrar och partiellt acetalise-
rade polyvinylalkoholer,
B) härdande föreningar,
C) Brönstedt- eller Lewissyror,
15 D) eventuellt ett utspädningsmedel och eventuellt andra tillsatsmedel, k ä n n e t e c k n a d e av att som här-
dande föreningar B) används föreningar med åtminstone två enoletergrupper med formeln (I)



2. Härdbara blandningar enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d e av att de härdande föreningarna B) innehåller 2 - 30 grupper med formeln (I).

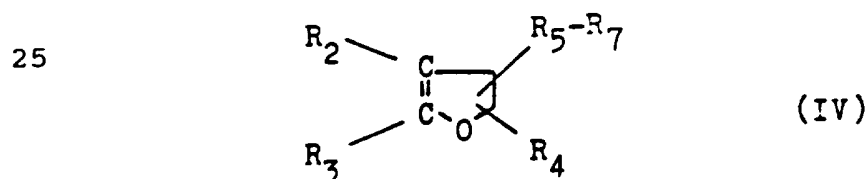
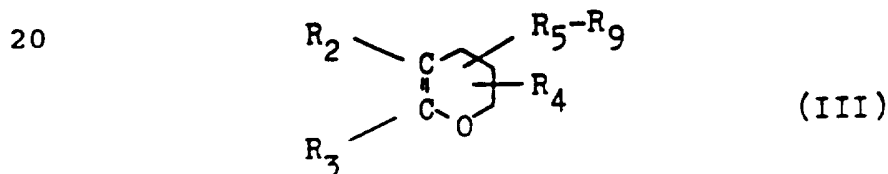
25 3. Härdbara blandningar enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d e av att de härdande förenin-
garna B) har följande formel (II)



i vilken R_1 , R_2 och R_3 är lika eller olika och betecknar väte, en kolvätegrupp, företrädesvis en alkylgrupp med 1 -
35 10 kolatomer, en cykloalkylgrupp med 5 - 12 kolatomer el-

ler en arylgrupp med 6 - 15 kolatomer, varvid grupperna R_1 - R_3 även kan bilda en del av en ring med företrädesvis 5 eller 6 medlemmar, R_4 är en m-värd, förgrenad eller oförgrenad kolvätegrupp med 1 - 50 kolatomer, vilken grupp
 5 eventuellt kan innehålla heteroatomer och/eller funktionella grupper ur gruppen O, NH-, ester-, amid-, uretan-, urea- och etergrupper, X är en kemisk bindning ($n = 1$) eller en kolvätegrupp med 1 - 10 kolatomer, en cykloalkylgrupp med 5 - 12 kolatomer eller en arylgrupp med 6 - 15
 10 kolatomer ($n = 0$) eller är tillsammans med gruppen R_1 eller R_2 en del av en eventuellt substituerad ring med 5 eller 6 medlemmar, varvid R_4 är ansluten till denna ring ($n = 1$), m är åtminstone 2, n är 0 eller 1 förutsatt att då n är 0, anger en av grupperna R_1 - R_3 gruppen R_4 , och då n är 1, får
 15 ingen av grupperna R_1 - R_3 ange R_4 .

4. Härdbar blandning enligt något av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a d av att den härdande föreningen (B) har formeln (III) eller (IV)



i vilka R_2 , R_3 och R_4 betecknar samma som ovan och R_5 - R_9 respektive R_5 - R_7 betecknar samma som R_1 - R_3 .

5. Härdbara blandningar enligt något av patentkraven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a d e av att föreningarna B) är föreningar ur gruppen etylenglykoldivinyleter, butandioldivinyleter, butandioldiisopropenyleter, neopentylglykoldiisopropenyleter, Tischtschenkoester av dimert ak-
 35

rolein eller additionsprodukter av dessa lågmolekylära etrar och polyoler.

5 6. Härdbara blandningar enligt något av patentkraven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a d e av att föreningarna B) är additionsprodukter bildade av hydroxigrupphaltiga monovinyletrar och polyisocyanater.

10 7. Härdbara blandningar enligt något av patentkraven 1 - 6, k ä n n e t e c k n a d e av att förhållandet mellan föreningens A) aktiva H-atomer och föreningens B) dubbelbindningar är 2:1 - 1:2.

8. Härdbara blandningar enligt något av patentkraven 1 - 7, k ä n n e t e c k n a d e av att föreningens A) hydroxyltal är 30 - 200.

15 9. Användning av blandningar enligt något av patentkraven 1 - 8 vid framställning av formkroppar eller överdrag.

10. Användning av blandningar enligt något av patentkraven 1 - 9 som beståndsdel i lack eller lim.

20 11. Användning enligt patentkrav 10, k ä n n e t e c k n a d av att lacken är billack eller bilreparationslack.