



(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

86713

C (15) Patentti myönnetty
Patent meddelat 12 10 1982

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

C 07C 251/08, C 08K 5/29

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus - Patentansökning	871452
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	02.04.87
(24) Alkuperäpäivä - Löpdag	02.04.87
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	04.10.87
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.06.92
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
03.04.86 NL 8600847 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Akzo N.V., Velperweg 76, 6824 BM Arnhem, Netherlands, (NL)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Bartels, Tamme, Touwslagersdreef 47, 4691 LW Tholen, Netherlands, (NL)
2. Pilaszek, Wincenty Lambertus Stanislaw, Garnalenstraat 94, 4691 KL Tholen, Netherlands, (NL)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Väritörmät ketimiinit, niiden valmistus ja käyttö silloitusaineena
Färglösa ketiminer, deras framställning och användning som förnättningsmedel

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee väritöntä ketimiiniä tai sen yhteenliittymää, jolla on erinomainen värin stabiilisuus ja joka on käyttökelpoinen silloitusaineena kovettuvassa pinnoite-, impregnointi-, tiivistys- tai sidontakoostumuksessa, jossa ketimiini on yhteenliittymä polyamiinista, jossa on primäärinen ja sekundäärinen aminoryhmä ja joka sisältää vähintään 3 hiiliatomia lineaarisessa ketijussa molempien aminoryhmien välissä, ja ketonista, joka ei sisällä enempää kuin 8 hiiliatomia ja jolla on metyleeniryhmiä karbonylryhmän vieressä. Keksintö koskee myös menetelmää ketimiinin valmistamiseksi ja ketimiinin käyttöä kovettuvassa koostumuksessa.

Uppfinningen avser ett färglöst ketimin eller en addukt därav som uppvisar utmärkt färgstabilitet och kan användas som ett förnättningsmedel i en hårdbar överdrags-, impregnerings-, tättnings- eller bindningskomposition, varvid ketiminiet är en addukt av en polyamin med en primär och en sekundär aminogrupp och innehållande åtminstone 3 kolatomer i en linjär kedja mellan två aminogrupeer, och ett keton som innehåller högst 8 kolatomer och har metylgrupper invid karbonylgruppen. Uppfinningen avser även ett förfarande för framställning av ketiminiet och användningen av ketiminiet i en hårdbar komposition.

Väriittömät ketimiinit, niiden valmistus ja käyttö silloitusaineena

5 Keksintö koskee silloitusainetta, joka sisältää mono- tai difunktionaalista, yhden tai useamman sekundaarisen aminoryhmän sisältävää ketimiiniä tai sen adduktia ja yhdistettä, joka on reaktiivinen sekundaaristen aminoryhmien kanssa.

10 Tällaiset silloitusaineet ovat hyvin tunnettuja ja niitä käytetään kaksikomponenttikoostumuksissa, jotka ko-
vettuvat kosteuden vaikutuksesta ja joita käytetään esimerkiksi pinnoitus-, impregnointi-, tiivistys- ja sidonta-
tarkoituksissa, perustuen hartseihin, jotka sisältävät sellaisia funktionaalisia ryhmiä kuin anhydridi, epoksi,
15 isosyanaatti, asetoasetatti ja α,β -etyleenisesti tyydyttymätön karbonyyli. Kosteuden vaikutuksesta tapahtuvassa hydrolyysissä vapautuu ketoni, joka voi haihtua koostumuksesta, ja muodostuu primaarinen aminoryhmä, joka voi osallistua silloitusreaktioon funktionaalisten hartsien kanssa. Sekundaarisen aminoryhmän sisältävät ketimiinit ovat
20 tunnettuja esimerkiksi FR-patenttijulkaisusta 1 573 546 ja BE-patenttijulkaisusta 726 331.

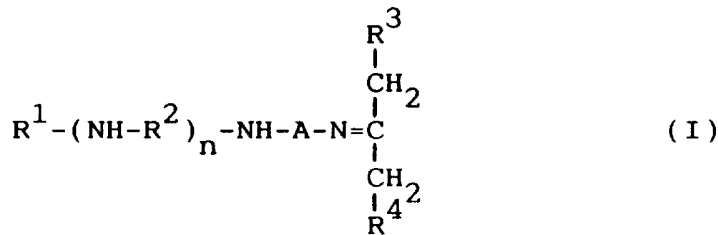
On myös tunnettua, että eräissä tapauksissa alhaisen molekyylipainon omaavien ketimiinien käyttö aiheuttaa
25 myrkyllisyyteen, hiiltymistaipumukseen ja kovetetun tuotteen ominaisuuksiin liittyviä ongelmia. Niissä tapauksissa on edullista, että mono- tai difunktionaalisen ketimiinin molekyylipainoa kasvatetaan liittämällä sekundaariseen aminoryhmään (-ryhmiin) yksi tai useampi yhdiste, joka on
30 reaktiivinen sekundaarisen aminoryhmän kanssa. Tällaisia "oligomeerisiä" ketimiinejä, joiden keskimääräinen molekyylipaino on yleensä 300 - 3 000, on kuvattu muun muassa US-patenttijulkaisuissa 3 975 251, 4 251 597, 4 503 174 ja 4 504 630.

35 Tunnettujen silloitusaineiden väri tai ainakaan värin stabiilisuus ei yleensä ole aivan tyydyttävä. Usein

tuotteen havaitaan menettävän värinsä valmistuksen aikana, kun taas muissa tapauksissa tuotteiden väri muuttuu varastoinnin aikana. Tämä ei ole suositeltavaa, jos niitä tullaan käyttämään koostumuksissa, joille väri on olennaisen tärkeä, kuten värittömissä pinnoitteissa, esim. kaksikerros-metallisysteemeissä.

Keksinnössä aikaansaadaan silloitusaineita, jotka ovat värittömiä ja joilla lisäksi on erinomainen väristäbiilisuus.

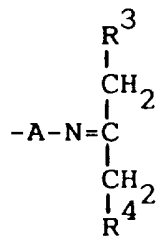
Esillä oleva keksintö koskee silloitusainetta, joka sisältää mono- tai difunktionaalista, yhden tai useamman sekundaarisen aminoryhmän sisältävää ketimiiniä tai sen adduktia ja yhdistettä, joka on reaktiivinen sekundaaristen aminoryhmien kanssa, jolloin silloitusaineelle on ominaista, että ketimiinillä on kaava



jossa

A on 3 - 12 hiiliatomia sisältävä alkyleeniryhmä,

R¹ on enintään 20 hiiliatomia sisältävä alkyyli tai sykloalkyyli tai



R² on enintään 12 hiiliatomia sisältävä alkyleeni,

R³ on 1 - 4 hiiliatomia sisältävä alkyyli,

R⁴ on 1 - 4 hiiliatomia sisältävä alkyyli,

n on 0, 1, 2 tai 3,

sillä ehdolla, etteivät R^3 ja R^4 yhdessä sisällä enempää kuin viisi hiiliatomia.

On edullista, että R^1 on metyyli-, lauryyli-, heksa-
5 dekyyli- tai sykloheksyyli-ryhmä. Edustavia esimerkkejä R^2 :sta ovat etylideeni, propylideeni ja heksalideeni tai niiden alkyylisubstituoidut johdannaiset.

Aivan yllättäen ilmenee, että ketimiinin erityinen
valinta johtaa siihen, että sekä ketimiini itse että edul-
10 lisesti käytetyt "oligomeeriset" adduktit ovat värittömiä jopa pitemmän varastoinnin jälkeen.

Keksinnön mukaisia mono- tai difunktionaalisia ke-
timiinejä kuvataan lisää mitä tulee amiineihin ja ketonei-
hin, joista ne voidaan valmistaa tunnetulla tavalla kon-
15 densaatioreaktiolla.

Keksinnön mukaisesti ketimiineille sopivien, sekun-
daarisia aminoryhmiä sisältävien polyamiinien on sisället-
tävä lineaarinen ketju, jossa on vähintään 3 hiiliatomia
jokaisen sekundaarisen aminoryhmän välissä. Vaihtoehtoi-
20 sesti voidaan käyttää pitempää ja/tai haarautunutta alky-
leeniketjua. On edullista, että sekundaarinen aminoryhmä
olisi liittyneet yhteen propyleeniradikaalin kautta ja
että kaavassa I A olisi $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$. Esimerkkeiksi sopivista
polyamiineista voidaan mainita N-metyyli-1,3-diaminopro-
25 paani, N-etyyli-1,3-diaminopropaani, N-sykloheksyyli-1,3-
diaminopropaani, N-metyyli-1,4-diaminobutaani, dipropylee-
nitriamiini, bis(3-aminopropaani)-1,2-diaminoetaani ja N-
etyyli-1,6-diaminoheksaani. Kaavassa I n R^2 -ryhmää ja kaksi
A-ryhmää, mikäli ne ovat mukana, voivat olla samoja tai
30 erilaisia ja ne voivat olla yllä mainitun merkityksen mu-
kaisia.

Keksinnön mukaisesti ketoneissa molemmassa α -hiili-
atomeissa on oltava kaksi vetyatomia niihin kiinnittynei-
nä. Kaavassa I R^3 ja R^4 ovat alkyyliryhmiä sillä ehdolla,
35 etteivät R^3 ja R^4 yhdessä sisällä enempää kuin viisi hiili-
atomia. Siten ketoni voi sisältää kaikkiaan 5 - 8 hiili-

atomia. On edullista, että R^3 on metyyli. Esimerkkeiksi sopivista ketoneista voidaan mainita pentan-3-oni, heksan-3-oni, heptan-3-oni, heptan-4-oni, oktan-3-oni, oktan-4-oni, 5-metyyliheptan-3-oni, 6-metyyliheptan-3-oni, 2-metyyliheptan-4-oni ja 5,5-dimetyyliheksan-3-oni. Kaavan I mukaiset difunktionaaliset ketimiinit voivat sisältää kaksi erilaista ketimiiniryhmää.

Keksinnön mukainen "oligomeerinen" ketimiini on edellä kuvatun ketimiinin ja sekundaaristen aminoryhmien kanssa reaktiivisen yhdisteen addukti. Sellaisena voidaan käyttää mitä tahansa yhdistettä, jolla on sopiva reaktiivinen funktionaalisuus, edellyttäen, ettei se sisällä häiritseviä ryhmiä, ja erityisesti, ettei sillä ole omaa luontaista väriä. Esimerkkeiksi sopivista yhdisteistä muodostamaan addukti ketimiinin kanssa voidaan mainita yhdisteet, jotka sisältävät yhden tai useamman epoksi-, isosyanaatti- tai α, β -etyleenisesti tyydyttymättömän karbonyyliiryhmän.

Esimerkkeinä sopivista epoksiyhdisteistä, joita voidaan käyttää mainittuun adduktiin, voidaan mainita syklo(alifaattisten) tai aromaattisten hydroksyyliyhdisteiden, kuten allyylialkoholin, butanolin, sykloheksanolin, fenolin, butyylifenolin, dekanolin, etyleeniglykolin, butaaniglykolin, glyserolin, sykloheksaanidiolin, mononukleaaristen di- tai polyvalenttisten fenolien, bisfenolien, kuten bisfenoli-A:n ja bisfenoli-F:n, ja polynukleaaristen fenolien glysidyylietterit; fenoliformaldehydin glysidyylietterit; novolakka; epoksoitu ja valinnaisesti hydrattu styreeni tai divinylibentseeni; esimerkiksi 6 - 24 hiiliatomia sisältävien rasvahappojen glysidyyliesterit; versatiinihapon glysidyyliesteri (saatavissa Shell-yhtiöstä kauppanimellä Cardura E); glysidyyli(met)akrylaatti; epoksiyhdisteet, jotka sisältävät isosyanuraattiryhmän; epoksoitu polyalkadieeni, kuten epoksoitu polybutadieeni; hydantoiniepoksihartsit; epoksihartsit, jotka saadaan epoksoimalla alifaattisia ja/tai sykloalifaattisia alkeeneja,

kuten dipenteeniidioksidi, disyklopentadieeniidioksidi ja
 vinyylisyklohekseniidioksidi, ja glysidyyli­ryhmän sisältä-
 vät hartsit, kuten polyesterit tai polyuretaanit, jotka
 sisältävät yhden tai useamman glysidyyli­ryhmän molekyyliä
 5 kohden, tai tässä yhteydessä aiemmin mainittujen epoksi-
 hartsien seokset. Epoksihartsit ovat alaan perehtyneille
 tunnettuja, eikä niitä tarvitse tässä enempää kuvata. Eri-
 tyisesti käytetään (syklo)alifaattista epoksiyhdistettä
 tai epoksiryhmiä sisältävien etyleenisesti tyydyttymättö-
 10 mien yhdisteiden, kuten glysidyyli(met)akrylaatin, N-gly-
 sidyyli(met)akryyliamidin ja/tai allyy­liglysidyyli­etterin
 polymeeria ja valinnaisesti yhtä tai useampaa muuta kopo-
 lymeroituva­a, etyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeria.

Esimerkkeinä isosyanaattiyhdisteistä, joita voidaan
 15 käyttää edellä viitatu­n adduktin, voidaan mainita 7 - 21
 hiiliatomia sisältävät alkyyli-isosyanaatit tai alifaatti-
 set, sykloalifaattiset tai aromaattiset polyisosyanaatit,
 jotka voivat olla tai voivat olla olematta etyleenisesti
 tyydyttymättömiä, kuten 1,2-propyleeni­di-isosyanaatti,
 20 trimetyleenidi-isosyanaatti, tetrametyleenidi-isosyanaat-
 ti, 2,3-butyleeni­di-isosyanaatti, heksametyleenidi-isosya-
 naatti, oktametyleenidi-isosyanaatti, 2,2,4-trimetyylihek-
 sametyleenidi-isosyanaatti, 2,4,4-trimetyyliheksametylee-
 nidi-isosyanaatti, dodekametyleenidi-isosyanaatti, ω, ω' -
 25 dipropyylieetteridi-isosyanaatti, 1,3-syklopentaanidi-iso-
 syanaatti, 1,2-sykloheksaanidi-isosyanaatti, 1,4-syklohek-
 saanidi-isosyanaatti, isoforonidi-isosyanaatti, 4-metyyli-
 1,3-di-isosyanaattosykloheksaani, trans-vinylideeni­di-
 isosyanaatti, disykloheksyyli­metaani-4,4,-di-isosyanaatti,
 30 3,3'-dimetyylidisykloheksyyli­metaani-4,4'-di-isosyanaatti,
 tolueni­di-isosyanaatti, 1,3-bis(isosyanaattometyyli)-
 bentseeni, ksyyli­leenidi-isosyanaatti, 1,5-dimetyyli-2,4-
 bis(isosyanaattometyyli)bentseeni, 1,5-dimetyyli-2,4-bis-
 (2-isosyanaattoetyyli)bentseeni, 4,4'-di-isosyanaattodife-
 35 nyyli, 3,3'-dikloori-4,4'-di-isosyanaattodifenyyli, 3,3'-
 difenyyli-4,4'-di-isosyanaattodifenyyli, 3,3'-dimetoksi-

4,4'-di-isosyanaattodifenyyylimetaani, di-isosyanaattonaf-
taleeni, addukti, jossa on kaksi molekyyliä di-isosyanaat-
tia, esimerkiksi heksametyleenidi-isosyanaattia tai isofo-
ronidi-isosyanaattia, ja diolia, kuten etyleeniglykolia,
5 addukti, jossa on kolme molekyyliä heksametyleenidi-iso-
syanaattia ja yksi molekyyli vettä (saatavissa Bayer-yh-
tiöstä kauppanimellä Desmodur N), addukti, jossa on yksi
molekyyli trimetylolipropaania ja kolme molekyyliä toluee-
nidi-isosyanaattia (saatavissa Bayer-yhtiöstä kauppanimel-
10 lä Desmodur L), addukti, jossa on yksi molekyyli trimety-
lolipropaania ja kolme molekyyliä isoforonidi-isosyanaat-
tia, yhdisteet, kuten 1,3,5-tri-isosyanaattobentseeni ja
2,4,6-tri-isosyanaattotolueeni, ja addukti, jossa on yksi
molekyyli pentaerytritolia ja neljä molekyyliä tolueenidi-
15 isosyanaattia. Edullista olisi, että käytettäisiin ali-
faattista tai sykloalifaattista di- tai tri-isosyanaattia,
joka sisältää 8 - 36 hiiliatomia.

Ketimiinin kanssa additioreaktiossa käytetty α,β -
etyleenisesti tyydyttymätön karbonyyliyhdiste on edulli-
20 sesti (met)akryloyyliyhdiste; valinnaisesti voidaan käyt-
tää esimerkiksi yhtä tai useampaa α,β -etyleenisesti tyy-
dyttymätöntä dikarbonyyliyksikön sisältävää yhdistettä,
kuten maleiinihappoa tai fumaarihappoa tai niiden (di)es-
teriä. Edustavia esimerkkejä (met)akryloyyliyhdisteistä
25 ovat muun muassa (met)akryylihapojohdannaiset, erityi-
sesti mono- tai polyhydroksiyhdisteiden, mukaan lukien
polyesteripolyolit ja polyeetteripolyolit, (met)akryyli-
esterit; toisaalta hydroksyyliyhdisteen sisältävän (met)ak-
ryyliesterin adduktit toisaalta vähintään bifunktionaali-
30 seen isosyanaattiyhdisteeseen; ja (met)akryylihapon adduk-
tit vähintään bifunktionaaliseen epoksiyhdisteeseen.

Sopivia monohydroksyyliyhdisteiden (met)akryyli-
estereitä ovat esimerkiksi rasva-alkoholeihin (met)akryyli-
esterit.

35 Esimerkkeihin sopivista di-, tri- tai polyvalent-
tisten hydroksyyliyhdisteiden (met)akryyliestereistä kuu-

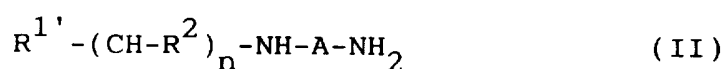
luvat etyleeniglykolin, propyleeniglykolin, dietyleenigly-
 kolin, tetrametyleenidiolin, neopentyyliglykolin, heksame-
 tyleenidiolin, sykloheksaanidiolin, bis(4-hydroksisyklo-
 heksyyli)metaanin, glyserolin, trimetyloliettaanin, trime-
 5 tylolipropaanin ja pentaerytritolin (met)akryyliesterit.
 Nämä esterit voivat valinnaisesti sisältää hydroksyyli-ryh-
 män. Tällaisia polyoleja ja muita sopivia hydroksyyliyh-
 disteitä, kuten polyesteridi- ja -polyoleja ja polyeet-
 teridi- ja -polyoleja on kuvattu muun muassa teoksessa
 10 Lackkunstharze, kirjoittaneet H. Wagner ja H.F. Sarx, 5.
 painos, 1971 (Carl Hanser Verlag, München).

Edellämainitut adduktit voidaan tehokkaasti valmis-
 taa kaavan I mukaisen ketimiinin ja yhdisteen, joka on
 reaktiivinen sekundaaristen aminoryhmien kanssa, additio-
 15 reaktiolla. Monofunktionaaliset ketimiinit ovat edullises-
 ti additioreaktiossa sellaisten yhdisteiden kanssa, jotka
 sisältävät enemmän kuin yhden funktionaalisen ryhmän, joka
 on reaktiivinen sekundaarisen aminoryhmän kanssa, jolloin
 muodostuu addukti polyketimiinin funktionaalisuuden kans-
 20 sa. Kaavan I mukaiset difunktionaaliset ketimiinit voidaan
 saattaa reagoimaan monofunktionaalisten, reaktiivisten
 yhdisteiden kanssa. Valinnaisesti voidaan ensin suorittaa
 additioreaktio lähtöainepolyamiinien aminoryhmään ja sen
 jälkeen jäljelle jäävät primaariset aminoryhmät voidaan
 25 peittää mainituilla ketoneilla.

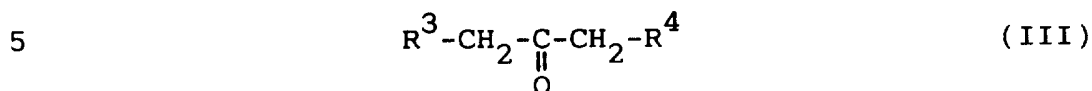
Ketimiinien valmistus on sinänsä tunnettua ja si-
 sältää primaarisen aminoryhmän kondensaatioreaktion keto-
 nin kanssa, jolloin vettä poistuu, ja reaktiota voidaan
 nopeuttaa käyttämällä tunnettuja katalyyttejä, kuten or-
 30 gaanisia tai epäorgaanisia happoja, amiinihalogenideja,
 happosuoloja tai metallikarboksylaatteja.

Esillä olevan keksinnön mukaisesti uudet kaavan I
 mukaiset ketimiinit valmistetaan saattamalla amiini, jolla
 on kaava

35



jossa A, R² ja n ovat edellä määriteltyjä ja R^{1'}:lla on edellä R¹:lle määritelty merkitys tai R^{1'} on -A-NH₂, reagoimaan ketonin kanssa, jolla on kaava



10 jossa R³ ja R⁴ ovat edellä määriteltyjä. Edullisesti reaktio suoritetaan katalyytin läsnä ollessa, jolloin edullinen katalyytti on sinkkiasetaatti, joka johtaa tuotteeseen, jolla on parempi haju kuin tuotteella, joka on saatu käyttämällä happokatalyyttiä.

15 Keksinnön mukaisia silloitusaineita voidaan käyttää tavanomaisina määrinä kaikissa kovettuvissa pinnoite-, impregnointi-, tiivistys- ja sidontakoostumuksissa, joissa tunnettuja ketimiinisilloitusaineita jo käytettiin tai voitaisiin käyttää, jolloin mainittu koostumus sisältää funktionaalisen hartsin, jossa on funktionaalisina ryhminä esimerkiksi anhydridi-, epoksi-, isosyanaatti-, asetoasettaatti- ja α,β-etyleenisesti tyydyttymättömiä karbonyyli-ryhmiä. On edullista, että mainittu koostumus sisältää keksinnön mukaista silloitusainetta sellaisen määrän, että 20 1/4 - 4 ekvivalenttia primaarisia (ketiminoituja) aminoryhmiä on läsnä yhtä ekvivalenttia kohden funktionaalisen hartsin funktionaalisia ryhmiä. Lisäksi nämä koostumukset voivat vielä sisältää orgaanisia liuottimia, joita tavallisesti käytetään maaliteollisuudessa, kuten alifaattisia tai aromaattisia hiilivetyjä, estereitä, eettereitä, alkoholeja, ketoneja ja eetteriasetaatteja ja/tai tavallisia 30 lisäaineita, kuten pigmenttejä, täyteaineita, tasoitusaineita, vaahdon madallutusaineita, reologiaa sääteleviä aineita, katalyyttejä, kuten orgaanisia karboksyylihappoja, antioksidantteja, UV-stabilisaattoreita ja taipumisen säätöaineita. Näissä koostumuksissa keksinnön mukaisilla 35 silloitusaineilla on samanlaisia kovettumisominaisuuksia kuin tunnetuilla ketimiineillä, mutta ne ovat parempia

tunnettuihin ketimiineihin verrattuna siinä, että niillä on alempi Gardner-väriarvo, joka säilyy varastoinnin aikana.

5 Keksintöä kuvataan edelleen seuraavissa esimerkeissä. Niissä ketimiinit on arvioitu väritään Gardner 1933 asteikolla.

Esimerkki I

10 a) Typpi-ilmakehässä 1,5 moolia dipropyleenitriamiinia, 3,3 moolia pentan-3-onia, 113 g tolueenia ja 2 paino-% (amiinista laskettuna) sinkkiasetaattia pantiin reaktoriin, kuumennettiin kiehumispisteeseen ja kehittynyt vesi poistettiin atseotrooppisella tislauksella. Noin 10 tunnin kuluttua 53,9 g vettä (99,8 % teoreettisesta määrästä) oli kerätty. Tuloksena saatu liuos jäähdytettiin 15 60 °C:seen ja suodatettiin.

20 b) - g) Samaa menettelyä käytettiin diketimiinien valmistamiseksi dipropyleenitriamiinista ja vastaavasti heptan-3-onista ja 5-metyyliheptan-3-onista, diketimiinien valmistamiseksi N,N'-bis(3-aminopropyli)-1,2-diamino-etaanista ja vastaavasti 5-metyyliheptan-3-onista ja pentan-3-onista, ketamiinin valmistamiseksi N-metyyli-1,3-diaminopropaanista ja 5-metyyliheptan-3-onista ja ketimiinin valmistamiseksi N-sykloheksyyli-1,3-diaminopropaanista ja oktan-3-onista.

25 Välittömästi valmistuksen jälkeen esillä olevan keksinnön mukaisten ketimiinien värit arvioitiin Gardner-asteikolla. Näytteitä (100 ml) kustakin ketimiinistä säilytettiin suljetuissa astioissa 6 viikkoa 50 °C:ssa, minkä jälkeen niiden väri arvioitiin uudelleen. Tulosten yhteenveto on esitetty taulukossa I.

30

Esimerkki II (vertailuesimerkki)

35 Esimerkin Ia menettely toistettiin keksinnön suoja-
piirin ulkopuolelle jäävien taulukossa II mainittujen ketimiinien valmistamiseksi. Väri määritettiin sekä välittömästi valmistuksen jälkeen sekä kuuden viikon 50 °C:ssa varastoinnin jälkeen.

Esimerkit II a - c osoittavat, että yhdistelmänä samojen ketonien kanssa, joita käytettiin esimerkissä I, polyamiinit, joilla on etyleenisilta primaaristen ja sekundaaristen aminoryhmien välillä, johtavat värillisiin ketimiineihin, joilla on rajoitettu värin stabiilisuus.

Esimerkki III (vertailuesimerkki)

Esimerkin Ia menettely toistettiin keksinnön suoja-
piirin ulkopuolle jäävien taulukossa II mainittujen keti-
miinien, valmistamiseksi ja niiden väri määritettiin. Esi-
merkit III a-h osoittavat, että ketonit, jotka eivät ole
kaavan III mukaisia, johtavat värillisiin ja väriltään
epästabiileihin ketimiineihin.

Esimerkki IV

a) 708,4 grammaan diketimiiniä, joka oli valmis-
tettu esimerkin Ia mukaisesti, lisättiin liuosta, jossa
oli 162,0 grammassa toluenia 378 g bisfenoli A:n digly-
sidiyylieetteriä (saatavissa kauppanimellä Epikote 828
Shell Chemical-yhtiöstä) kahden tunnin aikana 80 °C:ssa.
Tätä reaktioseosta pidettiin 100 °C:n lämpötilassa kolmen
tunnin ajan. Seuraavaksi lisättiin 272,5 g n-butanolia ja
seos jäädytettiin ja varastoitiin. Sekä alunperin ja kuu-
den viikon 50 °C:ssa varastoinnin jälkeen lopputuotteen
väri oli < 1 Gardner-asteikolla.

b) 930,5 g diketimiiniä, joka oli valmistettu esi-
merkin Ic mukaan, lisättiin 282 grammaan butaanidioli-1,4-
glysidyylietteriä (saatavissa kauppanimellä Grilonit RV
1806 yhtiöstä EMS-Chemie AG). Tätä reaktioseosta pidettiin
100 °C:ssa kolmen tunnin ajan. Seuraavaksi lisättiin
193,3 g n-butanolia ja seos jäädytettiin ja varastoitiin.
Sekä alunperin ja kuuden viikon 50 °C:ssa varastoinnin jäl-
keen lopputuotteen väri oli < 1 Gardner-asteikolla.

c) 275,4 grammaan diketimiiniä, joka oli valmis-
tettu esimerkin Ia mukaan, lisättiin kolmen tunnin aikana
stökiometrinen määrä epoksiryhmiä sisältävää hartsia 60
painoprosenttisena liuoksena seoksessa, jossa on ekviva-
lentit paino-osat ksyleeniä ja n-butanolia. Epoksiryhmiä

sisältävä hartsi, jonka lukukeskimääräinen molekyylipaino oli 3 000, muodostettiin glysidyylimetakrylaatista, styreenistä ja butyyliakrylaatista painosuhteessa 15:59,8:25,2. Sitten seosta kuumennettiin kaksi tuntia
5 80 °C:ssa, minkä jälkeen se jäähdytettiin, suodatettiin ja varastoitiin. Sekä alunperin että kuuden viikon varastoinnin jälkeen lopputuotteen väri oli < 1 Gardnerin asteikolla.

d) Reaktorissa kuumennettiin 444 g isoforonidi-isosyanaattia ja 0,2 g dibutyylitinadilauraattia 40 °C:n lämpötilaan, minkä jälkeen liuos, jossa oli 118,0 g heksaani-1,6-diolia 177,0 grammassa tolueenia, lisättiin kahden tunnin aikana. Yhden tunnin kuluttua saatiin tuote, jonka isosyanaattipitoisuus oli 11,5 paino-%. Seuraavaksi
10 930,5 g esimerkissä Ic valmistettua ketimiiniä lisättiin vielä yhden tunnin aikana 60 - 80 °C:n lämpötilassa ja reaktioseosta pidettiin 80 °C:ssa yhden tunnin ajan, kunnes kaikki isosyanaattiryhmät oli saatettu reagoimaan. Lisättiin 167,2 g tolueenia. Jäähdytyksen ja suodatuksen jälkeen lopputuotteen väri oli < 1 Gardner-asteikolla. Kuuden
15 20 viikon 50 °C:ssa varastoinnin jälkeen ei väri ollut muuttunut.

e) Reaktoriin, jossa oli 444 g isoforonidi-isosyanaattia ja 0,2 g dibutyylitinadilauraattia, lisättiin kahden tunnin aikana 40 °C:ssa liuos, jossa oli 300 g butyyliasettaattia ja 200 g polyetyleeniglykolia (molekyylipaino 200). Yhden tunnin kuluttua tuotteen isosyanaattipitoisuus oli 8,9 paino-%.

Seuraavaksi 708,4 g esimerkissä Ia valmistettua diketimiiniä lisättiin 90 minuutin aikana 60 - 80 °C:ssa. Jatkettaessa kuumennusta yhden tunnin ajan seoksen isosyanaattipitoisuus pieneni nolnaan, minkä jälkeen 77,9 g butyyliasettaattia lisättiin. Jäähdytetyn ja suodatetun tuotteen väri oli sekä alunperin että kuuden viikon 50 °C:ssa säilytyksen jälkeen < 1 Gardner-asteikolla.
30 35

f) 1 114 grammaan esimerkin Id mukaan valmistettua diketimiiniä lisättiin yhden tunnin aikana 1 018 grammaa lauryylimetakrylaattia typpi-ilmakehässä ja 80 °C:ssa. Tätä reaktioseosta pidettiin 100 °C:n lämpötilassa kolme tun-
5 tia. Seuraavaksi lisättiin 880 grammaa ksyleeniä ja tulok-
sena saatu seos jäädytettiin ja varastoitiin. Lopputuot-
teen väri oli sekä alunperin että kuuden viikon 50 °C:ssa
varastoinnin jälkeen < 1 Gardner-asteikolla.

g) 1 230 grammaan esimerkin Ic mukaan valmistettua
10 diketimiiniä lisättiin 104 grammassa n-butanolia 260 gram-
maa heksaanidiolidiakrylaattia yhden tunnin aikana typpi-
ilmakehässä ja 80 °C:ssa ja seokseen lisättiin 60 g n-buta-
nolia, minkä jälkeen seosta pidettiin 100 °C:ssa 90 minuut-
tin ajan. Seuraavaksi seos laimennettiin 60 painoprosen-
15 tin kiintoainepitoisuuteen, jäädytettiin ja varastoitiin.
Lopputuotteen väri oli sekä alunperin että kuuden viikon
50 °C:ssa varastoinnin jälkeen < 1 Gardner-asteikolla.

h) 548,8 grammaan esimerkin Ic mukaan valmistettua
diketimiiniä lisättiin yhden tunnin aikana 254 g lauryyli-
20 metakrylaattia typpi-ilmakehässä ja 80 °C:ssa. Tätä reak-
tioseosta pidettiin 100 °C:ssa 90 minuutin ajan. Siihen
lisättiin 542 g n-butanolia ja tuloksena saatu seos jääh-
dytettiin ja varastoitiin. Lopputuotteen väri oli sekä
alunperin että kuuden viikon 50 °C:ssa varastoinnin jäl-
25 keen < 1 Gardner-asteikolla.

i) Typpi-ilmakehässä 2 moolia dipropyleenitriami-
nia, 4,8 moolia 5-metyyliheptan-3-onia, 292 g ksyleeniä ja
1 paino-% sinkkiasetaattia (amiiniin perustuen) vietiin
reaktioastiaan, seos kuumennettiin kiehumispisteeseen ja
30 muodostunut reaktiovesi poistettiin atseotrooppisella tis-
lauksella. Kuuden tunnin kuluttua 99 % teoreettisesta ve-
den määrästä oli kerätty. Tuloksena saatu seos jäädytet-
tiin 140 °C:een ja seuraavaksi 2,6 grammaa di-butyyli-
dilaauraattia lisättiin. Tähän liuokseen lisättiin yhden
35 tunnin aikana 140 °C:ssa kaksi moolia ε-kaprolaktaamia ja
seuraavaksi 50 g ksyleeniä, minkä jälkeen tuloksena saatua

seosta pidettiin 140 °C:ssa kolmen tunnin ajan. Sitten liuos jäädytettiin 80 °C:een, jossa lämpötilassa lisättiin 1 mooli heksametyleenidi-isosyanaattia 60 - 90 minuutin aikana ja seuraavaksi lisättiin 50 g ksyleeniä ja tulokse-
 5 na saatua seosta pidettiin 80 °C:ssa, kunnes NCO-pitoisuus oli pienentynyt nolnaan. Sen jälkeen lisättiin 849 g n-butanolia. Jäädytetyn ja suodatetun tuotteen väri oli sekä alunperin että kuuden viikon 50 °C:ssa varastoinnin jälkeen < 1 Gardner-asteikolla.

10 Esimerkki V

Esimerkki esillä olevan keksinnön mukaisen ketimiinin käytöstä pigmentoimattomassa, värittömässä pinnoitekoostumuksessa.

Stökiometrinen määrä esimerkin IVD mukaista oligomeeristä ketimiiniä sekoitettiin akryloyyliryhmiä sisältävään hartsiin. Tämä hartsi oli valmistettu saattamalla stökiometrinen määrä akryylihappoa reagoimaan epoksiryhmiä sisältävän hartsin kanssa, jonka lukukeskimääräinen molekyylipaino on 3 500 ja joka on muodostettu glysidyyliet-
 15 akrylaatista, styreenistä ja butyyliakrylaatista painosuhteessa 25:61,5:13,5, 50-painoprosenttisenä liuoksena ksyleenissä.

Kun tämä koostumus oli levitetty teräslevylle 40 µm:n paksuisena pinnoitteena (mitattuna kuivauksen jäl-
 25 keen), tuloksena saatua pinnoitetta kuivattiin viikon ajan 21 °C:ssa.

Ominaisuudet olivat seuraavat:

käyttöstabiilisuus: 4 tuntia

tarttumattomuusaika: 30 minuuttia

30 kuiva-kova-aika: 2 tuntia


Persoz-kovuus: 194 sekuntia

bensiinin kestävyys: erinomainen

Esimerkin I ja esimerkin IV a - c + e - i mukaisten ketimiinien käyttö esimerkin IVD mukaisen ketimiinin si-
 35 jasta tässä edellä kuvatussa koostumuksessa antoi samantlaiset tulokset.

Taulukko I

Ketimiinit, joilla on kaava $R^1 - (NH - R^2)_n - NH - A - N = C - CH_2 - R^3$
 |
 $CH_2 - R^4$

Esi- merk- ki	A	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	0	Gardner-väri	
							Valmistuk- sen jäl- keen	Varas- toinin jälkeen
Ia	- CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	- A - N = C - C - R ³ CH ₂ R ⁴	-	metyyli	metyyli	0	< 1	< 1
Ib	- CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	sama	-	metyyli	n-propyyli	0	< 1	< 1
Ic	- CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	sama	-	metyyli	sek-butyyli	0	< 1	< 1
Id	- CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	sama	- CH ₂ CH ₂ -	metyyli	sek-butyyli	1	< 1	< 1
Ie	- CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	sama	- CH ₂ CH ₂ -	metyyli	metyyli	1	< 1	< 1
If	- CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	CH ₃	-	metyyli	sek-butyyli	0	< 1	< 1
Ig	- CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		-	metyyli	n-butyyli	0	< 1	< 1

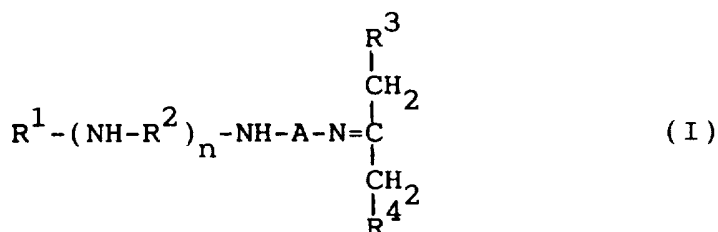
Taulukko II

Keksinnön ulkopuoliset ketimiinit

5	Esi- merk- ki	lähtöaine- polyamiini	lähtöaine- ketoni	Gardner-väri	
				valmistuk- sen jälkeen	varastoin- nin jälkeen
10	IIa	dietyleenii- triamiini	5-metyyli- heptan-3-oni	3	5
	IIb	sama	pentan-3-oni	4	6
	IIc	N(2-amino- etyyli)-1,3- diaminopro- paani	5-metyyli- heptan-3-oni	4	8
15	IIIa	dipropylee- nitriamiini	pentan-2-oni	5	8
	IIIb	sama	4-metyylipen- tan-2-oni	2	5
20	IIIc	sama	heptan-2-oni	3	5
	IIId	sama	sykloheksa- noni	7	10
	IIIe	sama	3,3,5-tri- metyylisyk- loheksanoni	10	17
25	IIIf	sama	2,4-dimetyy- lipentan-3- oni	4	-
30	IIIg	N,N'-bis(3- aminopro- pyyli)-1,2- diamino- etaani	4-metyyli- pentan-2-oni	2	5
35	IIIh	sama	sykloheksa- noni	11	-

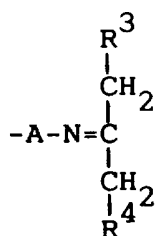
Patenttivaatimukset

1. Silloitusaine, joka sisältää mono- tai difunktionaalista, yhden tai useamman sekundaarisen aminoryhmän sisältävää ketimiiniä tai sen adduktia ja yhdistettä, joka on reaktiivinen sekundaaristen aminoryhmien kanssa, t u n n e t t u siitä, että ketimiinillä on kaava



jossa

A on 3 - 12 hiiliatomia sisältävä alkyleeniryhmä,
 R^1 on enintään 20 hiiliatomia sisältävä alkyyli tai sykloalkyyli tai



R^2 on enintään 12 hiiliatomia sisältävä alkyleeni,

R^3 on 1 - 4 hiiliatomia sisältävä alkyyli,

R^4 on 1 - 4 hiiliatomia sisältävä alkyyli,

n on 0, 1, 2 tai 3,

sillä ehdolla, etteivät R^3 ja R^4 yhdessä sisällä enempää kuin viisi hiiliatomia.

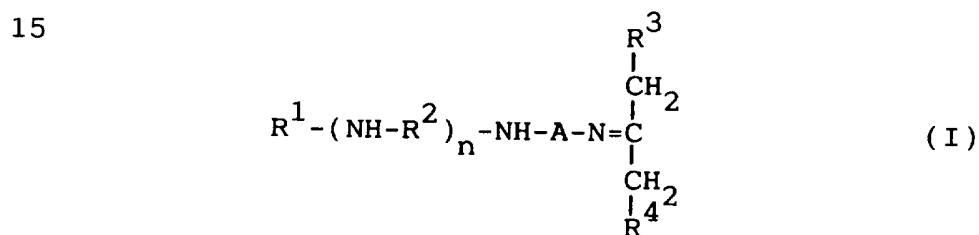
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen silloitusaine, t u n n e t t u siitä, että ketimiiniaddukti on kaavan I mukaisen ketimiinin ja yhden tai useamman mono- tai polyfunktionaalisen epoksiyhdisteen, mono- tai polyfunktio-

naalisen isosyanaattiyhdisteen tai mono- tai polyfunktio-
naalisen, α, β -etyleenisesti tyydyttymättömän karbonyyliyh-
disteen addukti, jonka molekyylipaino on 300 - 3 000.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaisen silloitus-
5 aineen käyttö kovettuvassa pinnoitus-, impregnointi-, tii-
viste- tai sidontakoostumuksessa.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen käyttö koostumuk-
sessa, joka perustuu funktionaalisia ryhmiä sisältävään
yhteen tai useampaan hartsiin, jolloin funktionaaliset
10 ryhmät ovat anhydridi-, epoksi-, isosyanaatti-, asetoase-
taatti- tai α, β -tyydyttymättömiä karbonyyliryhmiä.

5. Ketimiini, t u n n e t t u siitä, että sillä on
kaava



jossa

A on 3 - 12 hiiliatomia sisältävä alkyleeniryhmä,

25 R^1 on enintään 20 hiiliatomia sisältävä alkyyli tai syklo-
alkyyli tai



R^2 on enintään 12 hiiliatomia sisältävä alkyleeni,

R^3 on 1 - 4 hiiliatomia sisältävä alkyyli,

35 R^4 on 1 - 4 hiiliatomia sisältävä alkyyli,

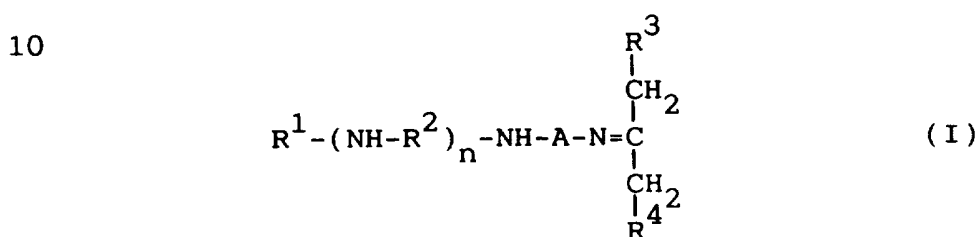
n on 0, 1, 2 tai 3,

sillä ehdolla, etteivät R^3 ja R^4 yhdessä sisällä enempää kuin viisi hiiliatomia.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen ketimiini, t u n n e t t u siitä, että A on $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

5 7. Patenttivaatimuksen 5 tai 6 mukainen ketimiini, t u n n e t t u siitä, että R^3 on metyyli.

8. Menetelmä ketimiinin valmistamiseksi, jolla on kaava



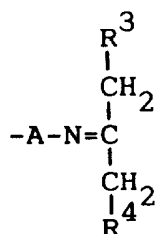
15

jossa

A on 3- 12 hiiliatomia sisältävä alkyleeniryhmä,

R^1 on enintään 20 hiiliatomia sisältävä alkyyli tai sykloalkyyli tai

20



25

R^2 on enintään 12 hiiliatomia sisältävä alkyleeni,

R^3 on 1 - 4 hiiliatomia sisältävä alkyyli,

R^4 on 1 - 4 hiiliatomia sisältävä alkyyli,

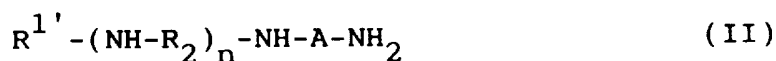
30

n on 0, 1, 2 tai 3,

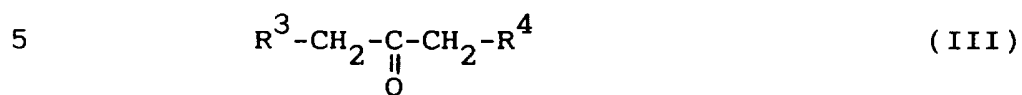
sillä ehdolla, etteivät R^3 ja R^4 yhdessä sisällä enempää kuin viisi hiiliatomia,

t u n n e t t u siitä, että amiini, jolla on kaava

35



jossa A, R² ja n ovat edellä määriteltyjä ja R^{1'}:lla on edellä R¹:lle määritelty merkitys tai R^{1'} on -A-NH₂, saate-
taan reagoimaan ketonin kanssa, jolla on kaava

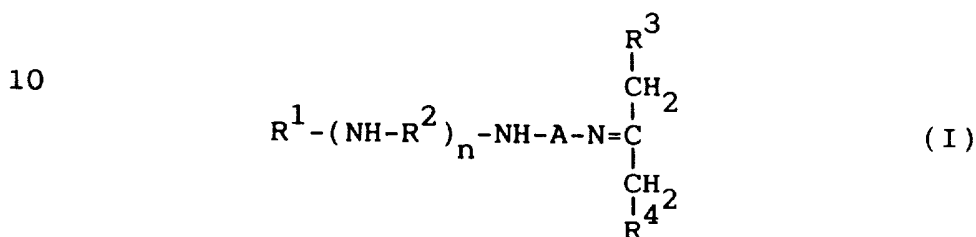


jossa R³ ja R⁴ ovat edellä määriteltyjä.

10 9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n-
n e t t u siitä, että reaktio suoritetaan sinkkiasetaa-
tin ollessa mukana katalyyttinä.

Patentkrav

1. Förnättningsmedel, som innehåller ett mono- eller difunktionellt ketimin, vilket innehåller en eller flera sekundära aminogrunder, eller en addukt därav, och en förening, som är reaktiv med sekundära aminogrunder, k ä n n e t e c k n a t därav, att ketiminet har formeln



15 i vilken A är en alkylengrupp med 3 - 12 kolatomer, R¹ är en alkyl eller cykloalkyl med högst 20 kolatomer eller



25 R² är en alkylen med högst 12 kolatomer, R³ är en alkyl med 1 - 4 kolatomer, R⁴ är en alkyl med 1 - 4 kolatomer, n är 0, 1, 2 eller 3, förutsatt, att R³ och R⁴ tillsammans inte innehåller flera än fem kolatomer.

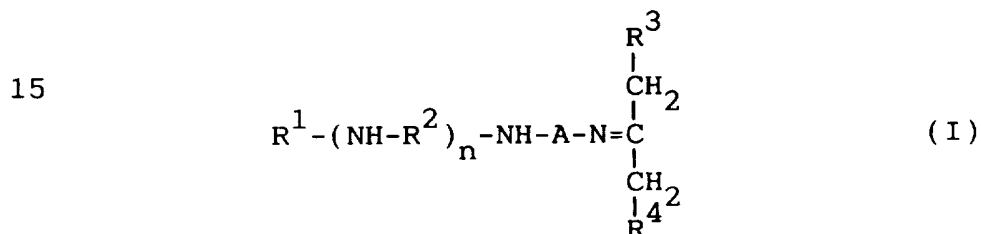
35 2. Förnättningsmedel enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att ketiminaddukten är en addukt, som har en molekylvikt av 300 - 3 000, av ett ketimin enligt formeln I och en eller flera mono- eller polyfunktionella epoxiföreningar, mono- eller polyfunktionella

isocyanatföreningar eller mono- eller polyfunktionella, α,β -etyleniskt omättade karbonylföreningar.

3. Användning av ett förnättningsmedel enligt patentkravet 1 eller 2 i en hårdbar överdrags-, impregnerings-, tättnings- eller bindningskomposition.

4. Användning enligt patentkravet 3 i en komposition, som baserar sig på ett eller flera hartser, som innehåller funktionella grupper, varvid de funktionella grupperna är anhydrid-, epoxi-, isocyanat-, acetoacetat- eller α,β -omättade karbonylgrupper.

5. Ketimin, k ä n n e t e c k n a t därav, att det har formeln



i vilken A är en alkylengrupp med 3 - 12 kolatomer, R^1 är en alkyl eller cykloalkyl med högst 20 kolatomer eller



R^2 är en alkylen med högst 12 kolatomer,

R^3 är en alkyl med 1 - 4 kolatomer,

R^4 är en alkyl med 1 - 4 kolatomer,

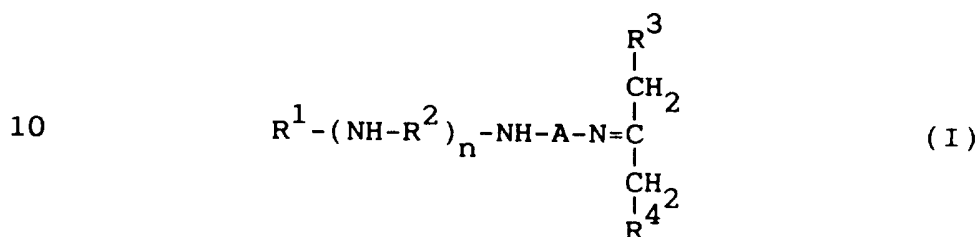
n är 0, 1, 2 eller 3,

förutsatt, att R^3 och R^4 tillsammans inte innehåller flera än fem kolatomer.

6. Ketimin enligt patentkravet 5, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att A är $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

7. Ketimin enligt patentkravet 5 eller 6, k ä n -
n e t e c k n a t därav, att R^3 är metyl.

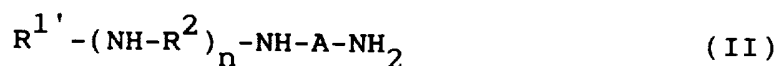
5 8. Förfarande för framställning av ett ketimin med
formeln



15 i vilken A är en alkylengrupp med 3 - 12 kolatomer,
 R^1 är en alkyl eller cykloalkyl med högst 20 kolatomer el-
ler



25 R^2 är en alkylen med högst 12 kolatomer,
 R^3 är en alkyl med 1 - 4 kolatomer,
 R^4 är en alkyl med 1 - 4 kolatomer,
 n är 0, 1, 2 eller 3,
förutsatt, att R^3 och R^4 tillsammans inte innehåller flera
än fem kolatomer,
30 k ä n n e t e c k n a t därav, att en amin med formeln



35 i vilken A, R^2 och n är ovan definierade och $\text{R}^{1'}$ har den för
 R^1 ovan definierade betydelsen eller $\text{R}^{1'}$ är $-\text{A} - \text{NH}_2$, bringas
att reagera med en keton med formeln



5 i vilken R³ och R⁴ är ovan definierade.

9. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att reaktionen utförs i närvaro av
sinkacetat som katalysator.