

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Juni 2011 (16.06.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/069846 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 59/40 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/068333

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. November 2010 (26.11.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
09178262.3 8. Dezember 2009 (08.12.2009) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SIKA TECHNOLOGY AG [CH/CH]; Zugerstrasse 50, CH-6340 Baar (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BURCKHARDT, Urs [CH/CH]; Ackersteinstrasse 207, CH-8049 Zürich (CH). STADELMANN, Ursula [CH/CH]; Schürliweg 8, CH-8046 Zürich (CH). BÜTIKOFER, Pierre-André [CH/CH]; Rosenbergstrasse 7, CH-8304 Wallisellen (CH).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: LOW-VISCOSITY EPOXY RESIN COMPOSITION WITH LOW BLUSHING

(54) Bezeichnung : NIEDRIGVISKOSE EPOXIDHARZ-ZUSAMMENSETZUNG MIT GERINGEM BLUSHING

(57) Abstract: The present invention relates to two-component epoxy resin compositions consisting of a resin component K1 and a hardener component K2. The resin component K1 in these compositions comprises at least one epoxy resin and at least one aldehyde, while the hardener component K2 comprises at least one polyamine A1 having at least one primary amino group. The composition exhibits surprisingly good reduction of the blushing effect and has highly manageable viscosities, and is therefore suitable particularly for areal applications. The cured compositions feature good aesthetics and good mechanical properties.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzungen, welche aus einer Harz-Komponente K1 und einer Härter-Komponente K2 bestehen. Die Harz-Komponente K1, enthält hierbei mindestens ein Epoxidharz und mindestens einen Aldehyd, während die Härter-Komponente K2 mindestens ein Polyamin A1 mit mindestens einer primären Aminogruppe enthält. Die Zusammensetzung weist eine überraschend gute Reduktion des Blushing-Effektes und gut handhabbare Viskositäten auf und ist deshalb insbesondere für flächige Anwendungen geeignet. Die ausgehärteten Zusammensetzungen weisen eine gute Ästhetik und gute Mechanik auf.



WO 2011/069846 A1

NIEDRIGVISKOSE EPOXIDHARZ-ZUSAMMENSETZUNG MIT GERINGEM BLUSHING

Technisches Gebiet

- 5 Die Erfindung betrifft das Gebiet der Epoxidharz-Zusammensetzungen, sowie deren Verwendungen, insbesondere für Beschichtungen, Beläge und Anstriche.

Stand der Technik

- 10 Zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzungen und deren Anwendung als Beschichtungen sind bekannt. Sie bestehen üblicherweise aus einer Harz-Komponente, welche ein Epoxidharz enthält, und einer Härter-Komponente, welche mit Epoxidgruppen reaktive Verbindungen aufweist, üblicherweise vorwiegend Polyamine. Die beiden Komponenten werden zur
15 Anwendung vermischt und härten bei Umgebungstemperatur aus. Die Systeme nach dem Stand der Technik weisen einige in der Praxis nachteilige Eigenschaften auf.

- Epoxidharze, insbesondere die am weitesten verbreiteten, auf Bisphenolen beruhenden Typen, sind zähflüssige Flüssigkeiten oder Feststoffe.
20 Zur Verwendung in zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzungen für Beschichtungen werden sie üblicherweise verdünnt, um eine gute Mischbarkeit der beiden Komponenten und eine gute Verarbeitbarkeit bei Umgebungstemperaturen zu erreichen. Zur Verdünnung werden vielfach niedrigviskose Epoxide, sogenannte Epoxid-Reaktivverdünner, eingesetzt. Diese sind aber
25 kostspielig, wirken oft stark reizend und können die Festigkeit des ausgehärteten Systems in unerwünschter Weise herabsetzen. Die Epoxidharze können auch mit organischen Lösemitteln verdünnt werden. Bei diesen handelt es sich aber üblicherweise um leichtflüchtige organische Verbindungen (VOC; Volatile Organic Compound), welche während und nach
30 der Verarbeitung der Epoxidharz-Zusammensetzung durch Verdampfen in die Atmosphäre gelangen und für Mensch und Umwelt eine Gefahr darstellen, da sie oft leicht entzündlich sind, Geruchsemissionen verursachen und Übelkeit, Gesundheitsschäden und Umweltschäden hervorrufen können.

Die als Härter üblicherweise eingesetzten Polyamine weisen aufgrund ihres Gehalts an primären Aminogruppen den grossen Nachteil auf, dass sie mit Kohlendioxid-Gas (CO_2) aus der Luft in Kombination mit Feuchtigkeit stabile Carbonat- und Carbamatsalze bilden können. Härter auf Basis solcher Polyamine können deshalb meist nicht offen an der Luft gelagert werden, da sie sonst in den Gebinden Krusten bilden. Andererseits können solche Härter auch bei ihrer Anwendung in einer Beschichtung – nach dem Einmischen ins Epoxidharz und während der Aushärtung – CO_2 aufnehmen, wodurch unerwünschte Effekte auftreten, wie eine klebrige Oberfläche mit Trübungen oder Flecken bis hin zu unvollständiger Aushärtung. Diese Effekte werden vom Fachmann als „Blushing“ bezeichnet. Zur Unterdrückung von Krustenbildung und Blushing und gleichzeitig zur Verdünnung werden Epoxidharz-Zusammensetzungen oft mit erheblichen Mengen an Benzylalkohol versetzt, wodurch aber wiederum Nachteile entstehen. Benzylalkohol ist zwar vergleichsweise geruchsarm und wenig flüchtig, stellt aber trotzdem ein VOC dar, wodurch Benzylalkohol-haltige Zusammensetzungen nicht als VOC-frei deklariert werden können. Epoxidharz-Zusammensetzungen mit einem hohen Gehalt an Benzylalkohol neigen zudem zur Bildung von Blasen, insbesondere auf porösen Untergründen, haben eine verminderte Abriebfestigkeit und schneiden bei Emissions-Tests in Innenräumen schlecht ab. Zur Unterdrückung von Blushing ebenfalls eingesetzt werden Alkylphenole wie Nonylphenol, welche aber aus Toxizitätsgründen problematisch sind.

Sekundäre Aminogruppen zeigen im Allgemeinen keine spontane Reaktion mit CO_2 , bzw. ihre Carbonate und Carbamate sind nicht stabil. Polyamine mit vorwiegend sekundären Aminogruppen führen deshalb in Epoxidharz-Zusammensetzungen kaum zu Blushing. Nur sekundäre Aminogruppen aufweisende Polyamine werden jedoch selten eingesetzt, da sie meist aufwendig in der Herstellung sind und zu langen Aushärtungszeiten führen. Oft verwendet werden hingegen mit Diepoxiden adduktierte Polyamine, sowie sogenannte Polyamidoamine. Beide weisen neben vorwiegend sekundären auch primäre Aminogruppen auf und zeigen kaum Blushing; sie sind jedoch meist so hochviskos, dass sie verdünnt werden müssen, was wiederum die erwähnten Nachteile mit sich bringt.

Darstellung der Erfindung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzungen zur Verfügung zu stellen, deren Harz-Komponente eine gut handhabbare Viskosität aufweist, und die bei flächiger Anwendung kaum Blushing-Effekte zeigen und zu qualitativ guten Beschichtungen aushärten.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzungen nach Anspruch 1 diese Aufgabe lösen. Einerseits ist die Harz-Komponente überraschend niedrigviskos, da der Aldehyd überraschenderweise sehr gut verträglich ist mit dem Epoxidharz und dieses gut verdünnt, insbesondere wenn der Aldehyd bei Raumtemperatur flüssig ist. Andererseits treten mit der erfindungsgemässen Zusammensetzung auch bei flächiger Anwendung kaum Blushing-Effekte auf, da der Aldehyd den Gehalt an primären Aminogruppen beim Vermischen der Komponenten durch chemische Reaktion soweit vermindert, dass diese mit CO₂ nicht mehr merklich reagieren. Dabei wird der Aldehyd kovalent in der Zusammensetzung gebunden. Bei der Aushärtung entstehen weitgehend klare, glänzende und klebefreie Filme mit ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften. Die Erfindung ermöglicht somit insbesondere hochwertige Epoxidharz-Beschichtungen, welche keinen oder einen deutlich reduzierten Gehalt an VOC und Epoxid-Reaktivverdünnern aufweisen.

Weitere vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung sind Gegenstand von weiteren unabhängigen und abhängigen Ansprüchen.

25

Wege zur Ausführung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist eine zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung, bestehend aus

- einer Harz-Komponente **K1**, welche mindestens ein Epoxidharz und
- mindestens einen Aldehyd enthält, und
- einer Härter-Komponente **K2**, welche mindestens ein Polyamin **A1** mit mindestens einer primären Aminogruppe enthält.

Bevorzugt weist die Harz-Komponente **K1** einen Gehalt an Aldehyd von mindestens 1 Gewichts-%, bevorzugt mindestens 3 Gewichts-%, auf.

Die zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung ist insbesondere geeignet als Beschichtung.

Mit „Poly“ beginnende Substanznamen wie Polyamin, Polyol oder Polyepoxid bezeichnen im vorliegenden Dokument Substanzen, die formal zwei oder mehr der in ihrem Namen vorkommenden funktionellen Gruppen pro Molekül enthalten. Als „Diepoxid“ werden Verbindungen mit zwei Epoxidgruppen bezeichnet.

Als „Epoxidgruppe“ oder „Epoxygruppe“ wird im vorliegenden Dokument das Strukturelement  bezeichnet.

Die gestrichelten Linien in den Formeln in diesem Dokument stellen jeweils die Bindung zwischen einem Substituenten und dem zugehörigen Molekülrest dar.

Als „Glycidylether“ wird im vorliegenden Dokument ein Ether von 2,3-Epoxy-1-propanol (Glycidol) bezeichnet.

Die Abkürzung „EEW“ steht im vorliegenden Dokument für „Epoxid-Equivalent-Gewicht“.

Als „primäre“ Aminogruppe wird im vorliegenden Dokument eine NH_2 -Gruppe bezeichnet, die an einen organischen Rest gebunden ist, und als „sekundäre“ Aminogruppe wird eine NH -Gruppe bezeichnet, die an zwei organische Reste, welche auch gemeinsam Teil eines Rings sein können, gebunden ist.

Als „Raumtemperatur“ wird im vorliegenden Dokument eine Temperatur von 23 °C bezeichnet.

Der Begriff „Verdünnen“ bezeichnet im vorliegenden Dokument die Herabsetzung der Viskosität einer Flüssigkeit.

Die fett markierten Bezeichnungen wie **K1**, **K2**, **A1**, **A2**, **ALD** oder dergleichen im vorliegenden Dokument dienen lediglich für das bessere Leseverständnis und Identifizierung.

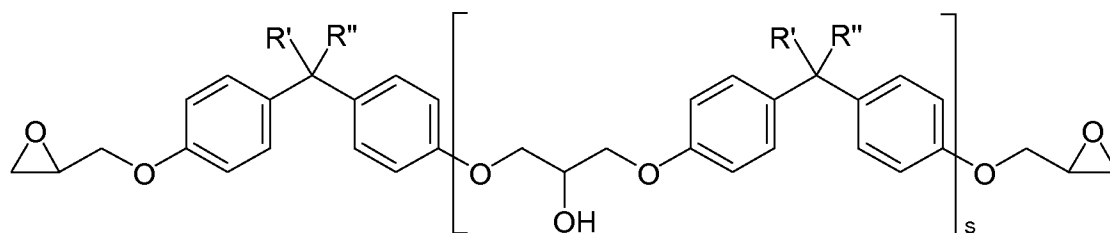
Die Harz-Komponente **K1** der zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzung enthält mindestens ein Epoxidharz.

Als Epoxidharz sind in der Epoxychemie übliche Epoxidharze geeignet. Diese werden auf bekannte Art und Weise erhalten, zum Beispiel aus der

5 Oxidation der entsprechenden Olefine oder aus der Reaktion von Epichlorhydrin mit den entsprechenden Polyolen, Polyphenolen oder Aminen.

Als Epoxidharz besonders geeignet sind sogenannte Polyepoxid-Flüssigharze, im folgenden als „Flüssigharz“ bezeichnet. Diese weisen eine Glasübergangstemperatur auf, welche üblicherweise unterhalb von 25 °C liegt, im Gegensatz zu den sogenannten Festharzen, welche eine Glasübergangs-
 10 temperatur oberhalb von 25 °C aufweisen und sich zu bei 25 °C schüttfähigen Pulvern zerkleinern lassen.

In einer Ausführungsform handelt es sich beim Flüssigharz um ein aromatisches Polyepoxid. Dafür geeignet sind beispielsweise Flüssigharze der
 15 Formel (I),



(I)

wobei R' und R'' unabhängig voneinander jeweils für ein Wasserstoffatom oder für eine Methylgruppe stehen, und s im Mittel für einen Wert von 0 bis 1 steht. Bevorzugt sind solche Flüssigharze der Formel (I), bei denen der Index s im Mittel für einen Wert von kleiner als 0.2 steht.

20 Bei den Flüssigharzen der Formel (I) handelt es sich um Diglycidyl-ether von Bisphenol-A, Bisphenol-F und Bisphenol-A/F, wobei A für Aceton und F für Formaldehyd steht, welche als Edukte zur Herstellung dieser Bisphenole dienen. Ein Bisphenol-A-Flüssigharz weist dementsprechend Methylgruppen, ein Bisphenol-F-Flüssigharz Wasserstoffatome und ein Bisphenol-A/F-
 25 Flüssigharz sowohl Methylgruppen als auch Wasserstoffatome als R' und R'' in Formel (I) auf. Im Fall von Bisphenol-F können auch Stellungsisomere vorhanden sein, insbesondere abgeleitet von 2,4'- und 2,2'-Hydroxyphenylmethan.

Weitere geeignete aromatische Flüssigharze sind die Glycidylsierungsprodukte von

- Dihydroxybenzol-Derivaten wie Resorcin, Hydrochinon und Brenzkatechin;
- weiteren Bisphenolen oder Polyphenolen wie Bis-(4-hydroxy-3-methylphenyl)-methan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3-methylphenyl)-propan (Bisphenol-C),
 5 Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan, 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3-tert.-butylphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-butan (Bisphenol-B), 3,3-Bis-(4-hydroxyphenyl)-pentan, 3,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-
 10 hexan, 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 2,4-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan (Bisphenol-Z), 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan (Bisphenol-TMC), 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-phenylethan, 1,4-Bis[2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl]-benzol (Bisphenol-P), 1,3-Bis-
 15 [2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl]-benzol (Bisphenol-M), 4,4'-Dihydroxydiphenyl (DOD), 4,4'-Dihydroxybenzophenon, Bis-(2-hydroxynaphth-1-yl)-methan, Bis-(4-hydroxynaphth-1-yl)-methan, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, Tris-(4-hydroxyphenyl)-methan, 1,1,2,2-Tetrakis-(4-hydroxyphenyl)-ethan Bis-(4-hydroxyphenyl)-ether, Bis-(4-hydroxyphenyl)sulfon;
- 20 – Kondensationsprodukten von Phenolen mit Formaldehyd, die unter sauren Bedingungen erhalten werden, wie Phenol-Novolaken oder Kresol-Novolaken, auch Bisphenol-F-Novolake genannt;
- aromatischen Aminen, wie Anilin, Toluidin, 4-Aminophenol, 4,4'-Methylen-diphenyldiamin (MDA), 4,4'-Methylen-diphenyldi-(N-methyl)-amin, 4,4'-[1,4-
 25 Phenylen-bis-(1-methyl-ethyliden)]-bis-anilin (Bisanilin-P), 4,4'-[1,3-Phenylen-bis-(1-methyl-ethyliden)]-bis-anilin (Bisanilin-M).

Als Epoxidharz eignet sich auch ein aliphatisches oder cycloaliphatisches Polyepoxid, wie beispielsweise

- 30 – ein Glycidylether eines gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten, zyklischen oder offenkettigen C₂- bis C₃₀-Diols, wie beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Hexandiol, Octan-

- diol, ein Polypropylenglykol, Dimethylolcyclohexan, Neopentylglykol oder Dibromo-neopentylglykol;
- ein Glycidylether eines tri- oder tetrafunktionellen, gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten, zyklischen oder offenkettigen
- 5 Polyols wie Rizinusöl, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrol, Sorbit oder Glycerin, sowie alkoxyliertes Glycerin oder alkoxyliertes Trimethylolpropan;
- ein hydriertes Bisphenol-A-, -F- oder -A/F-Flüssigharz, beziehungsweise die Glycidylisierungsprodukte von hydriertem Bisphenol-A, -F oder -A/F;
- 10 – ein N-Glycidylderivat von Amiden oder heterocyclischen Stickstoffbasen, wie Triglycidylcyanurat und Triglycidylisocyanurat, sowie Umsetzungsprodukte von Epichlorhydrin und Hydantoin.

Als Epoxidharz möglich sind auch ein Bisphenol-A-, -F- oder -A/F-Festharz, welches ähnlich aufgebaut ist wie die bereits genannten Flüssigharze der

15 Formel (I), aber anstelle des Index s einen Wert von 2 bis 12 aufweist, und eine Glasübergangstemperatur oberhalb von 25 °C aufweist.

Als Epoxidharz eignen sich schliesslich auch Epoxidharze aus der Oxidation von Olefinen, beispielsweise aus der Oxidation von Vinylcyclohexen, Dicyclopentadien, Cyclohexadien, Cyclododecadien, Cyclododecatrien, Iso-

20 pren, 1,5-Hexadien, Butadien, Polybutadien oder Divinylbenzol.

Als Epoxidharz bevorzugt sind Flüssigharze auf der Basis eines Bisphenols, insbesondere auf der Basis von Bisphenol-A, Bisphenol-F- oder Bisphenol-A/F, wie sie kommerziell beispielsweise von Dow, Huntsman und

25 Hexion erhältlich sind, wobei diese gegebenenfalls in Kombination mit Bisphenol A-Festharz oder Bisphenol-F-Novolak-Epoxidharz vorhanden sind.

Das Epoxidharz kann einen Reaktivverdünner, insbesondere einen Epoxid-Reaktivverdünner, enthalten. Als Epoxid-Reaktivverdünner geeignet sind niedrigviskose Mono- und Polyepoxide, wie beispielsweise die Glycidylether von ein- oder mehrwertigen Phenolen und aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, wie insbesondere die bereits genannten Polyglycidylether von Di- oder Polyolen, sowie weiterhin insbesondere Phenylglycidylether, Kresylglycidylether, p-n-Butyl-phenylglycidylether, p-tert. Butyl-phenylglycidyl-

30

ether, Nonylphenylglycidylether, Allylglycidylether, Butylglycidylether, Hexylglycidylether, 2-Ethylhexylglycidylether, sowie Glycidylether von natürlichen Alkoholen, wie zum Beispiel C₈- bis C₁₀-Alkylglycidylether oder C₁₂- bis C₁₄-Alkylglycidylether. Die Zugabe eines Reaktivverdünners zum Epoxidharz

5 bewirkt eine Reduktion der Viskosität, sowie – im ausgehärteten Zustand der Epoxidharz-Zusammensetzung – eine Reduktion der Glasübergangstemperatur und der mechanischen Werte.

Bevorzugt enthält die Harz-Komponente **K1** nur einen geringen Gehalt an Epoxid-Reaktivverdünner, oder ist insbesondere frei von Epoxid-Reaktiv-

10 verdünner.

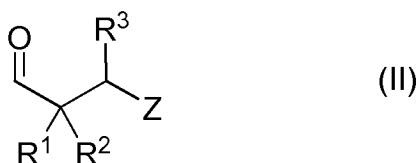
Die Harz-Komponente **K1** der zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzung enthält weiterhin mindestens einen Aldehyd.

Als Aldehyd insbesondere geeignet sind einerseits bei Raumtemperatur flüssige Aldehyde, insbesondere Propanal, 2-Methylpropanal, Butanal, 2-Methylbutanal, 2-Ethylbutanal, Pentanal, Pivalaldehyd, 2-Methylpentanal, 3-Methylpentanal, 4-Methylpentanal, 2,3-Dimethylpentanal, Hexanal, 2-Ethylhexanal, Heptanal, Octanal, Nonanal, Decanal, Undecanal, 2-Methyl-undecanal, Dodecanal, Methoxyacetaldehyd, Cyclopropancarboxaldehyd, Cyclopentancarboxaldehyd, Cyclohexancarboxaldehyd, 2,2-Dimethyl-3-phenylpropanal;

15 20 1-Naphthaldehyd, Benzaldehyd oder substituierte Benzaldehyde, insbesondere die isomeren Toluinaldehyd, Salicylaldehyd und m-Phenoxy-benzaldehyd; und Zimtaldehyd.

Als Aldehyd insbesondere geeignet sind andererseits Aldehyde der

25 Formel (II).



In der Formel (II) stehen

R¹ und R²

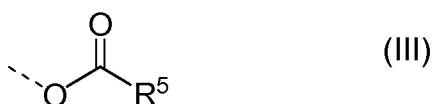
entweder unabhängig voneinander jeweils für einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 C-Atomen,

oder zusammen für einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 12 C-Atomen, der Teil eines, gegebenenfalls substituierten, carbocyclischen Rings mit 5 bis 8, bevorzugt 6, C-Atomen ist;

5 R^3 für ein Wasserstoffatom oder für eine Arylalkyl- oder Cycloalkyl- oder Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen, insbesondere für ein Wasserstoffatom; und

Z für eine Ester-, Ether-, tertiäre Amino- oder Amidogruppe mit bis zu 31 C-Atomen, wobei diese gegebenenfalls zusätzliche Ether-Sauerstoffe aufweisen.

10 Bevorzugt stehen R^1 und R^2 jeweils für einen Methylrest.
Bevorzugt steht R^3 für ein Wasserstoffatom.
Bevorzugt steht Z für einen Rest der Formel (III) oder (IV),



wobei

R^5

15 entweder für ein Wasserstoffatom steht,
oder für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 30 C-Atomen, gegebenenfalls mit cyclischen Anteilen und gegebenenfalls mit mindestens einem Heteroatom, insbesondere Sauerstoff in der Form von Ether-, Carbonyl- oder Ester-Gruppen, steht,
20 oder für einen einfach oder mehrfach ungesättigten, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 30 C-Atomen steht,
oder für einen, gegebenenfalls substituierten, aromatischen oder heteroaromatischen 5- oder 6-gliedrigen Ring steht; und

R^9 und R^{10}

25 entweder unabhängig voneinander jeweils für einen einwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen oder arylaliphatischen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, welcher gegebenenfalls Heteroatome in der Form von Ether-Sauerstoff oder tertiärem Amin-Stickstoff enthält, stehen,

oder zusammen für einen zweiwertigen aliphatischen Rest mit 3 bis 20 C-Atomen, der Teil eines, gegebenenfalls substituierten, heterocyclischen Rings mit 5 bis 8, bevorzugt 6, Ringatomen ist und neben dem Stickstoffatom gegebenenfalls weitere Heteroatome in der Form von Ether-
5 Sauerstoff oder tertiärem Amin-Stickstoff enthält, stehen.

Bevorzugt steht R^5 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 30, insbesondere mit 11 bis 30, C-Atomen, gegebenenfalls mit cyclischen Anteilen und gegebenenfalls mit mindestens einem Heteroatom, oder für einen
10 einfach oder mehrfach ungesättigten, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 30, insbesondere mit 11 bis 30, C-Atomen.

Besonders bevorzugt steht R^5 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 30, insbesondere mit 11 bis 30, C-Atomen, gegebenenfalls
15 mit cyclischen Anteilen und gegebenenfalls mit mindestens einem Heteroatom.

Bevorzugt stehen R^9 und R^{10} jeweils unabhängig voneinander für eine Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, 2-Ethylhexyl-, Cyclohexyl-, Benzyl- oder Alkoxyethyl-Gruppe, oder sie bilden zusammen – unter Einbezug
20 des Stickstoffatoms – einen Ring, insbesondere einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Morpholin- oder N-Alkylpiperazin-Ring, wobei dieser Ring gegebenenfalls substituiert ist. Besonders bevorzugt stehen R^9 und R^{10} jeweils unabhängig voneinander für eine Benzyl- oder Methoxyethyl-Gruppe, oder bilden zusammen unter Einbezug des Stickstoffatoms einen Morpholinring.

25

Bevorzugt sind Aldehyde der Formel (II), welche bei Raumtemperatur flüssig sind.

Die meisten der genannten Aldehyde sind bei Raumtemperatur flüssig. Es hat sich aber herausgestellt, dass auch bei Raumtemperatur feste Aldehyde
30 die Harz-Komponente **K1** sehr gut verdünnen, sofern diese über den Schmelzpunkt des jeweiligen Aldehyds erwärmt wird.

Aldehyde der Formel (II), welche als Rest Z einen Rest der Formel (III) aufweisen, stellen Ester von aliphatischen, cycloaliphatischen oder arylaliphatischen 2,2-disubstituierten 3-Hydroxyaldehyden, wie insbesondere 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropanal, mit geeigneten Carbonsäuren dar, wobei als

5 Carbonsäuren insbesondere die Folgenden geeignet sind: gesättigte aliphatische Carbonsäuren, wie insbesondere Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, 2-Ethylcapronsäure, Oenanthsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Undecansäure, Laurinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Pentadecansäure,

10 Palmitinsäure, Margarinsäure, Stearinsäure, Nonadecansäure, Arachinsäure; einfach ungesättigte aliphatische Carbonsäuren wie Palmitoleinsäure, Ölsäure, Erucasäure; mehrfach ungesättigte aliphatische Carbonsäuren wie Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachidonsäure; cycloaliphatische Carbonsäuren wie Cyclohexancarbonsäure; arylaliphatische Carbonsäuren wie

15 Phenylelessigsäure; aromatische Carbonsäuren wie Benzoesäure, Naphthoesäure, Toluylsäure, Anissäure; Isomere dieser Säuren; Fettsäuregemische aus der technischen Verseifung von natürlichen Ölen und Fetten wie beispielsweise Rapsöl, Sonnenblumenöl, Leinöl, Ölbaumöl, Kokosnussöl, Ölpalmkernöl und Ölpalmöl; sowie Dicarbonsäuremonoalkyl- und -arylester,

20 wie sie aus der einfachen Veresterung von Dicarbonsäuren wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, 1,12-Dodecandisäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Hexahydrophthalsäure, Hexahydroisophthalsäure, Hexahydroterephthalsäure, 3,6,9-Trioxaundecandisäure und ähnliche Derivate von Polyethylenglykol, mit

25 Alkoholen wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, höheren Homologen und Isomeren dieser Alkohole erhalten werden. Bevorzugt sind Carbonsäuren mit mindestens 7 C-Atomen, insbesondere solche mit 12 bis 31 C-Atomen, insbesondere Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure. Besonders bevorzugt ist Laurinsäure.

30

Bevorzugt ist der Aldehyd ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Ethylbutanal, Pentanal, Pivalaldehyd, 2-Methylpentanal, 3-Methylpentanal, 4-Methylpentanal, 2,3-Dimethylpentanal, Hexanal, 2-Ethylhexanal, Heptanal,

Octanal, Methoxyacetaldehyd, 2,2-Dimethyl-3-phenylpropanal, Benzaldehyd, 1-Naphthaldehyd, Salicylaldehyd und Aldehyde der Formel (II), insbesondere 3-Acetoxy-2,2-dimethylpropanal, 2,2-Dimethyl-3-lauroyloxypropanal, 2,2-Dimethyl-3-(N-morpholino)-propanal und 2,2-Dimethyl-3-bis-(methoxyethyl)-amino-propanal.

Besonders bevorzugt ist der Aldehyd ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzaldehyd, Salicylaldehyd, 2,2-Dimethyl-3-phenylpropanal, 3-Acetoxy-2,2-dimethylpropanal, 2,2-Dimethyl-3-lauroyloxypropanal und 2,2-Dimethyl-3-(N-morpholino)-propanal.

Als Aldehyd speziell bevorzugt sind Aldehyde der Formel (II), welche als Rest Z einen Rest der Formel (III) aufweisen, worin R⁵ 11 bis 30 C-Atome, insbesondere 11 bis 20 C-Atome, aufweist. Solche Aldehyde werden im Folgenden auch Aldehyde **ALD** genannt. Bei den Aldehyden **ALD** handelt es sich um geruchsfreie Substanzen. Unter einer „geruchsfreien“ Substanz wird eine Substanz verstanden, die für die meisten menschlichen Individuen nicht riechbar ist, die also keinen wahrnehmbaren Geruch aufweist. Beim Einsatz derartiger Aldehyde **ALD** sind Harz-Komponenten **K1** zugänglich, welche geruchsfrei und VOC-frei sind.

Als Aldehyd **ALD** bevorzugt ist 2,2-Dimethyl-3-lauroyloxypropanal.

Die Härter-Komponente **K2** der zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzung enthält mindestens ein Polyamin **A1** mit mindestens einer primären Aminogruppe.

Geeignet als Polyamin **A1** sind insbesondere die folgenden Polyamine:

- aliphatische, cycloaliphatische oder arylaliphatische primäre Diamine, beispielsweise Ethylendiamin, 1,2-Propandiamin, 1,3-Propandiamin, 2-Methyl-1,2-propandiamin, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiamin, 1,3-Butandiamin, 1,4-Butandiamin, 1,3-Pentandiamin (DAMP), 1,5-Pentandiamin, 1,5-Diamino-2-methylpentan (MPMD), 2-Butyl-2-ethyl-1,5-pentandiamin (C11-Neodiamin), 1,6-Hexandiamin, 2,5-Dimethyl-1,6-hexandiamin, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin (TMD), 1,7-Heptandiamin, 1,8-Octandiamin, 1,9-No-

- nandiamin, 1,10-Decandiamin, 1,11-Undecandiamin, 1,12-Dodecandiamin, 1,2-, 1,3- und 1,4-Diaminocyclohexan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan (H₁₂-MDA), Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3-ethylcyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3,5-dimethylcyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3-ethyl-5-methylcyclohexyl)-methan (M-MECA), 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (= Isophorondiamin oder IPDA), 2- und 4-Methyl-1,3-diaminocyclohexan und Mischungen davon, 1,3- und 1,4-Bis-(aminomethyl)cyclohexan, 2,5(2,6)-Bis-(aminomethyl)-bicyclo[2.2.1]heptan (NBDA), 3(4),8(9)-Bis-(aminomethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan, 1,4-Diamino-2,2,6-trimethylcyclohexan (TMCD), 1,8-Menthandiamin, 3,9-Bis-(3-aminopropyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecan sowie 1,3- und 1,4-Xylylendiamin;
- Ethergruppen-haltige aliphatische primäre Diamine, beispielsweise Bis-(2-aminoethyl)ether, 3,6-Dioxaoctan-1,8-diamin, 4,7-Dioxadecan-1,10-diamin, 4,7-Dioxadecan-2,9-diamin, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin, 5,8-Dioxadodecan-3,10-diamin, 4,7,10-Trioxatridecan-1,13-diamin und höhere Oligomere dieser Diamine, Bis-(3-aminopropyl)polytetrahydrofurane und andere Polytetrahydrofuran-diamine mit Molekulargewichten im Bereich von beispielsweise 350 bis 2000, sowie Polyoxyalkylen-Diamine. Letztere stellen typischerweise Produkte aus der Aminierung von Polyoxyalkylen-Diolen dar und sind beispielsweise erhältlich unter dem Namen Jeffamine[®] (von Huntsman), unter dem Namen Polyetheramin (von BASF) oder unter dem Namen PC Amine[®] (von Nitroil). Insbesondere geeignete Polyoxyalkylen-Diamine sind Jeffamine[®] D-230, Jeffamine[®] D-400, Jeffamine[®] D-2000, Jeffamine[®] XTJ-511, Jeffamine[®] ED-600, Jeffamine[®] ED-900, Jeffamine[®] ED-2003, Jeffamine[®] XTJ-568, Jeffamine[®] XTJ-569, Jeffamine[®] XTJ-523, Jeffamine[®] XTJ-536, Jeffamine[®] XTJ-542, Jeffamine[®] XTJ-559, Jeffamine[®] EDR-104, Jeffamine[®] EDR-148, Jeffamine[®] EDR-176; Polyetheramin D 230, Polyetheramin D 400 und Polyetheramin D 2000, PC Amine[®] DA 250, PC Amine[®] DA 400, PC Amine[®] DA 650 und PC Amine[®] DA 2000;
- aliphatische, cycloaliphatische oder arylaliphatische primäre Triamine wie 4-Aminomethyl-1,8-octandiamin, 1,3,5-Tris-(aminomethyl)-benzol, 1,3,5-Tris-(aminomethyl)-cyclohexan, Tris-(2-aminoethyl)-amin, Tris-(2-aminopropyl)-amin, Tris-(3-aminopropyl)-amin;

- primäre Polyoxyalkylen-Triamine, welche typischerweise Produkte aus der Aminierung von Polyoxyalkylen-Triolen darstellen und beispielsweise erhältlich sind unter dem Handelsnamen Jeffamine[®] (von Huntsman), unter dem Namen Polyetheramin (von BASF) oder unter dem Namen PC Amine[®] (von Nitroil), wie zum Beispiel Jeffamine[®] T-403, Jeffamine[®] T-3000, Polyetheramin T403 und PC Amine[®] TA 403;
- tertiäre Aminogruppen aufweisende Polyamine, wie beispielsweise N,N'-Bis-(aminopropyl)-piperazin, N,N-Bis-(3-aminopropyl)methylamin, N,N-Bis-(3-aminopropyl)ethylamin, N,N-Bis-(3-aminopropyl)propylamin, N,N-Bis-(3-aminopropyl)cyclohexylamin, N,N-Bis-(3-aminopropyl)-2-ethyl-hexylamin, sowie die Produkte aus der doppelten Cyanoethylierung und nachfolgender Reduktion von Fettaminen, welche abgeleitet sind von natürlichen Fettsäuren, wie N,N-Bis-(3-aminopropyl)-dodecylamin und N,N-Bis-(3-aminopropyl)-talgalkylamin, erhältlich als Triameen[®] Y12D und Triameen[®] YT (von Akzo Nobel);
- sekundäre Aminogruppen aufweisende Polyamine, wie beispielsweise Diethylentriamin (DETA), Dipropylentriamin (DPTA), Bis-hexamethylentriamin (BHMT), 3-(2-Aminoethyl)aminopropylamin, N3-(3-Aminopentyl)-1,3-pentandiamin, N5-(3-Aminopropyl)-2-methyl-1,5-pentandiamin, N5-(3-Amino-1-ethylpropyl)-2-methyl-1,5-pentandiamin, N,N'-Dibutylethylendiamin; N,N'-Di-tert.butyl-ethylendiamin, N,N'-Diethyl-1,6-hexandiamin, 1-(1-Methylethyl-amino)-3-(1-methylethyl-aminomethyl)-3,5,5-trimethylcyclohexan (Jefflink[®] 754 von Huntsman), N4-Cyclohexyl-2-methyl-N2-(2-methylpropyl)-2,4-pentandiamin, N,N'-Dialkyl-1,3-xylylendiamin, Bis-(4-(N-alkylamino)-cyclohexyl)-methan, 4,4'-Trimethylen-dipiperidin, N-alkylierte Polyetheramine, beispielsweise die Jeffamine[®]-Typen SD-231, SD-401, SD-404 und SD-2001 (von Huntsman);
- Amin/Polyepoxid-Addukte, insbesondere Addukte aus den genannten Polyaminen mit Diepoxiden im Molverhältnis von mindestens 2/1, insbesondere im Molverhältnis von 2/1 bis 6/1;
- sowie Polyamidoamine, welche Umsetzungsprodukte aus einer ein- oder mehrwertigen Carbonsäure, beziehungsweise deren Ester oder Anhydride, insbesondere einer Dimerfettsäure, und einem im stöchiometrischen Überschuss eingesetzten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen

Polyamin, insbesondere einem Polyalkylenamin wie beispielsweise DETA oder Triethylentetramin (TETA), darstellen, insbesondere die kommerziell erhältlichen Polyamidoamine Versamid[®] 100, 125, 140 und 150 (von Cognis), Aradur[®] 223, 250 und 848 (von Huntsman), Euretek[®] 3607, 5 Euretek[®] 530 (von Huntsman), Beckopox[®] EH 651, EH 654, EH 655, EH 661 und EH 663 (von Cytec);

- Polyamine **A2** mit mindestens einer primären und mindestens zwei sekundären Aminogruppen.

Als Polyamin **A2** sind insbesondere die Folgenden geeignet:

- 10 – zwei primäre und mindestens zwei sekundäre Aminogruppen aufweisende aliphatische Polyamine, beispielsweise sogenannte Polyalkylenamine wie Triethylentetramin (TETA), Tetraethylenpentamin (TEPA), Pentaethylenhexamin (PEHA), Polyethylenpolyamin mit 5 bis 7 Ethylenamin-Einheiten (sogenanntes „higher ethylenepolyamine“, HEPA) und N,N'-Bis(3-amino-15 propyl)ethyldiamin. Solche Polyalkylenamine werden beispielsweise hergestellt aus 1,2-Dichlorethan und Ammoniak, oder aus der Cyanoethylierung oder Cyanobutylierung und anschließender Hydrierung von primären Polyaminen;
- sogenannte Polyethylenimine (PEI); dabei handelt es sich um verzweigte polymere Amine aus der Polymerisation von Ethylenimin. Ein geeignetes 20 Polyethylenimin weist typischerweise ein mittleres Molekulargewicht im Bereich von 250 bis 25'000 g/mol auf und enthält tertiäre, sekundäre und primäre Aminogruppen. Polyethylenimine sind beispielsweise erhältlich unter dem Handelsnamen Lupasol[®] (von BASF), zum Beispiel die Typen 25 Lupasol[®] FG, Lupasol[®] G20 und Lupasol[®] PR 8515;
- Amin/Polyepoxid-Addukte, welche mindestens eine primäre und mindestens zwei sekundäre Aminogruppen aufweisen, insbesondere die Addukte aus Polyalkylenaminen mit Diepoxiden im Molverhältnis von mindestens 2/1, insbesondere im Molverhältnis von 2/1 bis 6/1, wobei als Polyalkylenamin insbesondere 30 DETA, DPTA, BHMT, 3-(2-Aminoethyl)aminopropylamin, N3-(3-Aminopentyl)-1,3-pentandiamin, N5-(3-Aminopropyl)-2-methyl-1,5-pentandiamin, N5-(3-Amino-1-ethylpropyl)-2-methyl-1,5-pentandiamin, TETA, TEPA, PEHA, HEPA und N,N'-Bis(3-aminopropyl)ethyldiamin geeignet sind;

- Polyamidoamine, welche mindestens eine primäre und mindestens zwei sekundäre Aminogruppen aufweisen, wie beispielsweise das Reaktionsprodukt aus einer ein- oder mehrwertigen Carbonsäure, beziehungsweise deren Ester oder Anhydride, und einem Polyalkylenamin wie beispielsweise DETA oder TETA.

Bevorzugt als Polyamin **A1** sind die Polyamine **A2** sowie 1,5-Diamino-2-methylpentan (MPMD), 2-Butyl-2-ethyl-1,5-pentandiamin (C11-Neodiamin), 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin (TMD), Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-methan, 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (= Isophorondiamin oder IPDA), 1,3-Bis-(aminomethyl)cyclohexan, 3(4),8(9)-Bis-(aminomethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan, 1,3-Xylyldiamin und Ethergruppenhaltige Di- und Triamine aus der Aminierung von Polyoxyalkylen-Di- und Triolen mit einem Molekulargewicht unter 500 g/mol, insbesondere die kommerziellen Typen Jeffamine[®] D-230, Jeffamine[®] D-400 und Jeffamine[®] T-403 (von Huntsman).

Besonders bevorzugt ist das Polyamin **A1** ein Polyamin **A2** mit mindestens einer primären und mindestens zwei sekundären Aminogruppen.

Bevorzugt ist das Polyamin **A2** ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus TETA, TEPA, PEHA, HEPA, N,N'-Bis(3-aminopropyl)ethylendiamin; Addukten von DETA, DPTA, BHMT, TETA, TEPA, PEHA, HEPA oder N,N'-Bis(3-aminopropyl)ethylendiamin mit einem Diglycidylether, insbesondere einem Diglycidylether von Bisphenol-A, Bisphenol-F, Bisphenol-A/F, Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Hexandiol, Octandiol oder einem Polypropylenglykol; und Polyamidoaminen.

Als Polyamin **A1** sind auch Mischungen verschiedener Polyamine geeignet, insbesondere Mischungen aus mindestens einem Polyamin **A2** und mindestens einem weiteren Polyamin mit mindestens einer primären Aminogruppe.

Bevorzugt liegt das Verhältnis der Anzahl Aldehydgruppen in der Harz-Komponente **K1** in Bezug auf die Anzahl primäre Aminogruppen in der Härter-Komponente **K2** im Bereich von 0.1 bis 1.1.

Für den Fall, dass das Polyamin **A1** nur eine oder gar keine sekundäre Aminogruppe aufweist, liegt das Verhältnis der Anzahl Aldehydgruppen in der Harz-Komponente **K1** in Bezug auf die Anzahl primäre Aminogruppen in der Härter-Komponente **K2** bevorzugt im Bereich von 0.1 bis 0.5.

Für den Fall, dass das Polyamin **A1** mindestens zwei sekundäre Aminogruppen aufweist – also in Form eines Polyamins **A2** vorliegt –, liegt das Verhältnis der Anzahl Aldehydgruppen in der Harz-Komponente **K1** in Bezug auf die Anzahl primäre Aminogruppen dieses Polyamins **A2** in der Härter-Komponente **K2** bevorzugt im Bereich von 0.5 bis 1.0, insbesondere im Bereich von 0.8 bis 1.0.

Die Härter-Komponente **K2** der zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzung kann neben dem Polyamin **A1** weitere gegenüber Epoxidgruppen reaktive Verbindungen enthalten, insbesondere Mercaptogruppen aufweisende Verbindungen, wie insbesondere

- flüssige Mercaptan-terminierte Polysulfid-Polymere, bekannt unter dem Markennamen Thiokol[®] (von Morton Thiokol; beispielsweise erhältlich von SPI Supplies, oder von Toray Fine Chemicals), insbesondere die Typen LP-3, LP-33, LP-980, LP-23, LP-55, LP-56, LP-12, LP-31, LP-32 und LP-2; sowie weiterhin bekannt unter dem Markennamen Thioplast[®] (von Akzo Nobel), insbesondere die Typen G 10, G 112, G 131, G 1, G 12, G 21, G 22, G 44 und G 4;
- Mercaptan-terminierte Polyoxyalkylen-Ether, erhältlich beispielsweise durch Umsetzung von Polyoxyalkylendi- und triolen entweder mit Epichlorhydrin oder mit einem Alkylenoxid, gefolgt von Natriumhydrogensulfid;
- Mercaptan-terminierte Epoxy-Härter in Form von Polyoxyalkylen-Derivaten, bekannt unter dem Markennamen Capcure[®] (von Cognis), insbesondere die Typen WR-8, LOF und 3-800;
- Polyester von Thiocarbonsäuren, beispielsweise Pentaerythritoltetramercaptoacetat, Trimethylolpropantrimercaptoacetat, Glykoldimercaptoacetat, Pen-

- taerythritoltetra-(3-mercaptopropionat), Trimethylolpropantri-(3-mercaptopropionat) und Glykoldi-(3-mercaptopropionat), sowie die Veresterungsprodukte von Polyoxyalkylendiolen und -triolen, ethoxyliertem Trimethylolpropan und Polyester-Diolen mit Thiocarbonsäuren wie Thioglykolsäure und
- 5 2- oder 3-Mercaptopropionsäure;
- weitere Mercaptogruppen aufweisende Verbindungen, wie insbesondere 2,4,6-Trimercapto-1,3,5-triazin, 2,2'-(Ethylendioxy)-diethanthiol (Triethylenglykol-dimercaptan) und Ethandithiol.
- 10 Sowohl die Harz-Komponente **K1** als auch die Härter-Komponente **K2** können weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, wie beispielsweise:
- Lösemittel, Filmbildehilfsmittel oder Extender, wie Toluol, Xylol, Methylethylketon, 2-Ethoxyethanol, 2-Ethoxy-ethylacetat, Benzylalkohol, Ethylenglykol, Diethylenglykolbutylether, Dipropylenglykolbutylether, Ethylenglykolbutylether,
 - 15 Ethylenglykolphenylether, N-Methylpyrrolidon, Propylenglykolbutylether, Propylenglykolphenylether, Diphenylmethan, Diisopropylnaphthalin, Erdölfraktionen wie zum Beispiel Solvesso-Typen (von Exxon), aromatische Kohlenwasserstoffharze, insbesondere Phenolgruppen-haltige Typen, Sebacate, Phthalate, organische Phosphor- und Sulfonsäureester und Sulfonamide;
 - 20 – Reaktivverdünner, beispielsweise Epoxid-Reaktivverdünner, wie sie vorgängig bereits erwähnt wurden, epoxidiertes Sojaöl oder Leinöl, Acetoacetatgruppen aufweisende Verbindungen, insbesondere acetoacetylierte Polyole, Butyrolakton, sowie weiterhin Isocyanate und Reaktivgruppen-aufweisende Silikone;
 - 25 – Polymere, wie beispielsweise Polyamide, Polysulfide, Polyvinylformal (PVF), Polyvinylbutyral (PVB), Polyurethane (PUR), Polymere mit Carboxylgruppen, Polyamide, Butadien-Acrylnitril-Copolymere, Styrol-Acrylnitril-Copolymere, Butadien-Styrol-Copolymere, Homo- oder Copolymere von ungesättigten Monomeren, insbesondere aus der Gruppe umfassend Ethylen, Propylen,
 - 30 Butylen, Isobutylen, Isopren, Vinylacetat und Alkyl(meth)acrylate, insbesondere chloresulfonierte Polyethylene und Fluor-haltige Polymere, Sulfonamid-modifizierte Melamine und gereinigte Montan-Wachse;

- anorganische und organische Füllstoffe, zum Beispiel gemahlene oder gefällte Calciumcarbonate, welche gegebenenfalls mit Fettsäuren, insbesondere Stearaten, beschichtet sind, Baryt (Schwerspat), Talke, Quarzmehle, Quarzsand, Dolomite, Wollastonite, Kaoline, Mica (Kalium-Aluminium-Silikat), Molekularsiebe, Aluminiumoxide, Aluminiumhydroxide, Kieselsäuren, Zemente, Gipse, Flugaschen, Russ, Graphit, Metall-Pulver wie Aluminium, Kupfer, Eisen, Silber oder Stahl, PVC-Pulver oder Hohlkugeln;
- Fasern, beispielsweise aus Kunststoff oder Glas;
- Pigmente, beispielsweise Titandioxid und Eisenoxide;
- 10 – Beschleuniger, welche die Reaktion zwischen Aminogruppen und Epoxidgruppen beschleunigen, beispielsweise Säuren oder zu Säuren hydrolysierbare Verbindungen, beispielsweise organische Carbonsäuren wie Essigsäure, Benzoesäure, Salicylsäure, 2-Nitrobenzoesäure, Milchsäure, organische Sulfonsäuren wie Methansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure oder 15 4-Dodecylbenzolsulfonsäure, Sulfonsäureester, andere organische oder anorganische Säuren wie beispielsweise Phosphorsäure, oder Mischungen der vorgenannten Säuren und Säureester; weiterhin tertiäre Amine wie 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, Benzyl dimethylamin, α -Methylbenzyl dimethylamin, Triethanolamin, Dimethyl-aminopropylamin, Salze solcher tertiärer Amine, 20 quaternäre Ammoniumsalze, wie beispielsweise Benzyl-trimethylammoniumchlorid, Phenole, insbesondere Bisphenole, Phenol-Harze und Mannich-Basen wie beispielsweise 2-(Dimethylaminomethyl)-phenol und 2,4,6-Tris-(dimethylaminomethyl)-phenol, Phosphite wie beispielsweise Di- und Triphenylphosphite, sowie Mercaptogruppen aufweisende Verbindungen, wie sie bereits vorgängig genannt wurden;
- 25 – Rheologie-Modifizierer, wie insbesondere Verdickungsmittel, zum Beispiel Schichtsilikate wie Bentonite, Derivate von Rizinusöl, hydriertes Rizinusöl, Polyamide, Polyurethane, Harnstoffverbindungen, pyrogene Kieselsäuren, Celluloseether und hydrophob modifizierte Polyoxyethylene;
- 30 – Haftverbesserer, beispielsweise Organoalkoxysilane wie 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl-trimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-N'-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylen-diamin, 3-Ureidopropyltrimethoxysilan, 3-Chloropropyltrimethoxysilan, Vinyl-

trimethoxysilan, oder die entsprechenden Organosilane mit Ethoxygruppen anstelle der Methoxygruppen;

– Stabilisatoren gegen Oxidation, Wärme, Licht und UV-Strahlung;

– flammhemmende Substanzen, insbesondere Verbindungen wie Alumi-

5 niumhydroxid ($\text{Al}(\text{OH})_3$; auch ATH für „Aluminiumtrihydrat“ genannt), Magnesiumhydroxid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$; auch MDH für „Magnesiumdihydrat“ genannt),

Ammoniumsulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), Borsäure ($\text{B}(\text{OH})_3$), Zinkborat, Melaminborat

und Melamincyanurat; Phosphor-haltige Verbindungen wie Ammonium-

phosphat ($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$), Ammoniumpolyphosphat, Melaminphosphat, Mela-

10 minpyrophosphat, Triphenylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Trikresyl-

phosphat, Triethylphosphat, Tris-(2-ethylhexyl)phosphat, Trioctylphosphat,

Mono-, Bis- und Tris-(isopropylphenyl)phosphat, Resorcinol-bis(diphenyl-

phosphat), Resorcinol-diphosphat-Oligomer, Tetraphenyl-resorcinol-diphos-

15 phorit, Ethylendiamin-diphosphat und Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat);

Halogen-haltige Verbindungen wie Chloroalkylphosphate, insbesondere Tris-

(chloroethyl)phosphat, Tris-(chloropropyl)phosphat und Tris-(dichloro-

isopropyl)phosphat, polybromierte Diphenylether, insbesondere Decabrom-

diphenylether, polybromiertes Diphenyloxid, Tris-[3-Bromo-2,2-bis(bromo-

20 methyl)propyl]phosphat, Tetrabromo-Bisphenol-A, Bis-(2,3-dibromopropyl-

ether) von Bisphenol A, bromierte Epoxidharze, Ethylen-bis(tetrabromo-

phtalimid), Ethylen-bis(dibromo-norbornandicarboximid), 1,2-Bis-(tribromo-

phenoxy)ethan, Tris-(2,3-dibromopropyl)isocyanurat, Tribromophenol, Hexa-

25 bromocyclododecan, Bis-(hexachlorocyclopentadieno)cyclooctan und Chlor-

paraffine; sowie Kombinationen aus einer Halogen-haltigen Verbindung und

Antimontrioxid (Sb_2O_3) oder Antimonpentoxid (Sb_2O_5);

– oberflächenaktive Substanzen wie beispielsweise Netzmittel, Verlaufsmittel,

Entlüftungsmittel oder Entschäumer;

– Biozide wie beispielsweise Algizide, Fungizide oder das Pilzwachstum

hemmende Substanzen.

30

Bevorzugt enthält die zweikomponentige Epoxidharz-Zusammen-

setzung weitere Hilfs- und Zusatzstoffe, insbesondere Netzmittel,

Verlaufsmittel, Entschäumer, Stabilisatoren, Pigmente und Beschleuniger, insbesondere Salicylsäure oder 2,4,6-Tris-(dimethylaminomethyl)-phenol.

Bevorzugt weist die zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung
5 weniger als 10 Gewichts-%, bevorzugt weniger als 5 Gewichts-%, an Benzyl-
alkohol auf. Insbesondere ist die zweikomponentige Epoxidharz-Zusammen-
setzung frei von Benzylalkohol.

Die Harz-Komponente **K1** und die Härter-Komponente **K2** können je-
weils in einer geeigneten Verpackung oder Anordnung, wie beispielsweise
10 einem Fass, einem Hobbock, einem Beutel, einem Eimer, einer Büchse, einer
Kartusche oder einer Tube, vor ihrer Anwendung während mehreren Monaten
bis zu einem Jahr und länger aufbewahrt werden, ohne dass sie sich in ihren
jeweiligen Eigenschaften in einem für ihren Gebrauch relevanten Ausmass ver-
ändern.

15 Zur Anwendung der zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammenset-
zung werden die Harz-Komponente **K1** und die Härter-Komponente **K2** mitei-
nander vermischt. Das Mischungsverhältnis zwischen der Harz-Komponente
K1 und der Härter-Komponente **K2** wird bevorzugt so gewählt, dass die gegen-
über Epoxidgruppen reaktiven Gruppen in der Härter-Komponente **K2** in einem
20 geeigneten Verhältnis zu den Epoxidgruppen in der Harz-Komponente **K1**
stehen.

Geeigneterweise liegt das Verhältnis der Anzahl von gegenüber
Epoxidgruppen reaktiven Gruppen in der Härter-Komponente **K2** gegenüber
der Anzahl Epoxidgruppen in der Harz-Komponente **K1** im Bereich von 0.5 bis
25 1.5, insbesondere 0.8 bis 1.2, wobei so viele primäre Aminogruppen nicht zu
den gegenüber Epoxidgruppen reaktiven Gruppen gezählt werden, wie in der
Harz-Komponente **K1** Aldehydgruppen vorhanden sind.

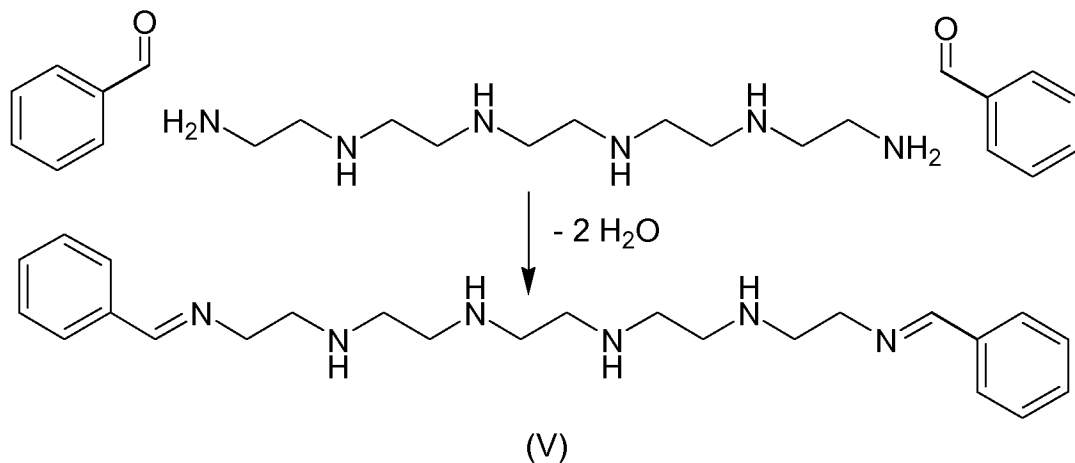
Dem Fachmann ist bekannt, dass primäre Aminogruppen gegenüber
Epoxidgruppen difunktionell sind, und eine primäre Aminogruppe somit als
30 zwei gegenüber Epoxidgruppen reaktive Gruppen zählt.

In Gewichtsteilen liegt das Mischungsverhältnis zwischen der Harz-
Komponente **K1** und der Härter-Komponente **K2** üblicherweise im Bereich von
1:10 bis 10:1.

Die Vermischung der beiden Komponenten erfolgt mittels eines geeigneten Verfahrens; sie kann kontinuierlich oder batchweise erfolgen. Falls das Vermischen vor der Applikation erfolgt, muss darauf geachtet werden, dass zwischen dem Vermischen der Komponenten und der Applikation nicht zuviel Zeit vergeht, da es dadurch zu Störungen, wie beispielsweise einem verlangsamten oder unvollständigen Aufbau der Haftung zum Substrat, kommen kann. Die Vermischung erfolgt insbesondere bei Umgebungstemperatur, welche typischerweise im Bereich von etwa 5 bis 50 °C, bevorzugt bei etwa 10 bis 30 °C, liegt.

10 Mit der Vermischung der beiden Komponenten beginnt die Aushärtung der beschriebenen Epoxidharz-Zusammensetzung durch chemische Reaktion.

Dabei reagieren in der vermischten Zusammensetzung zum einen die Aldehydgruppen des Aldehyds aus der Harz-Komponente **K1** schnell mit primären Aminogruppen des Polyamins **A1** aus der Härter-Komponente **K2** unter Ausbildung von Aldiminogruppen und Wasser (Kondensationsreaktion). Auf diese Weise umgesetzte primäre Aminogruppen des Polyamins **A1** stehen anschliessend für eine Reaktion mit Epoxidgruppen bei den gegebenen Reaktionsbedingungen deshalb weitgehend nicht mehr zur Verfügung. Zur Illustration sei hier beispielhaft die Reaktion von Benzaldehyd mit PEHA im Molverhältnis 2:1 im nachfolgenden Formelschema (V) dargestellt.



Hierbei wird nach der Umsetzung formal ein Härter mit vier sekundären Aminogruppen gebildet, welcher frei ist von primären Aminogruppen. Das bei der Kondensationsreaktion entstehende Wasser verbleibt in der vermischten Zusammensetzung und kann dort bei der Aushärtung unter Umständen einen

beschleunigenden Einfluss ausüben. Abhängig von der Umgebungsfeuchte und der Temperatur verdunstet das Wasser mehr oder weniger rasch aus der Zusammensetzung.

Zum anderen beginnen die in der vermischten Zusammensetzung
5 vorhandenen NH-Wasserstoffe und gegebenenfalls vorhandene weitere gegenüber Epoxidgruppen reaktive Gruppen mit Epoxidgruppen unter deren Ringöffnung zu reagieren (Additionsreaktion). Als Ergebnis dieser Reaktionen polymerisiert die Zusammensetzung und härtet damit aus. Es wird beobachtet, dass die beschriebene zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung trotz
10 dem verringerten Gehalt an primären Aminogruppen erstaunlich rasch aushärtet, auch bei relativ tiefen Temperaturen im Bereich von 5 bis 10 °C.

Die Aushärtung erfolgt insbesondere bei Umgebungstemperatur, welche typischerweise im Bereich von etwa 5 bis 50 °C, bevorzugt bei etwa 10 bis 30 °C, liegt.

15 Die Aushärtung erstreckt sich typischerweise über einige Tage bis Wochen, bis sie unter den gegebenen Bedingungen weitgehend abgeschlossen ist. Die Dauer hängt unter anderem von der Temperatur, der Reaktivität der Bestandteile und deren Stöchiometrie sowie der Gegenwart von Beschleunigern ab.

20

Somit beschreibt die vorliegende Erfindung auch eine ausgehärtete Zusammensetzung, welche durch das Vermischen der Harz-Komponente **K1** und der Härter-Komponente **K2** einer zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzung, wie sie vorgängig beschrieben wurde, erhalten wird.

25 Ein deutlicher Hinweis darauf, dass der Aldehyd bei der Aushärtung der zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzung über Aldiminogruppen kovalent ans ausgehärtete Polymer gebunden wird, ergibt sich aus der Beobachtung, dass in erfindungsgemässen zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzungen kurz nach dem Vermischen der beiden Komponenten im
30 IR-Spektrum die für die jeweilige Aldehydgruppe typische Bande im Bereich von 1750 bis 1650 cm⁻¹ nicht mehr nachweisbar ist, während im Bereich von 1680 bis 1620 cm⁻¹ die für die jeweilige entsprechende Aldiminogruppe typische Bande deutlich detektierbar und eindeutig ist.

Wird die beschriebene Epoxidharz-Zusammensetzung flächig, das heisst als dünner Film mit einer Schichtdicke von typischerweise etwa 50 µm bis etwa 5 mm, auf einem Substrat appliziert, entsteht bei der Aushärtung ein weitgehend klarer, glänzender und klebefreier Film, welcher bezüglich Härte und Zähigkeit sowie Haftung zum Untergrund von hervorragender Qualität ist. Im Gegensatz dazu härten entsprechende Zusammensetzungen des Standes der Technik, welche keinen Aldehyd in der Harz-Komponente **K1** enthalten, zu Filmen mit Blushing-bedingten Oberflächendefekten wie Rauheit, Fleckigkeit, Trübheit und Klebrigkeit.

10

Die Applikation der beschriebenen Epoxidharz-Zusammensetzung erfolgt auf mindestens ein Substrat, wobei als Substrat die Folgenden besonders geeignet sind:

- Glas, Glaskeramik, Beton, Mörtel, Backstein, Ziegel, Gips und Natursteine wie Granit oder Marmor;
- Metalle oder Legierungen wie Aluminium, Stahl, Eisen, Buntmetalle, verzinkte Metalle;
- Leder, Textilien, Papier, Holz, mit Harz gebundene Holzwerkstoffe, Harz-Textil-Verbundwerkstoffe und weitere sogenannte Polymer-Composites;
- Kunststoffe wie Polyvinylchlorid (Hart- und Weich-PVC), Acrylonitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS), SMC (Sheet Moulding Compounds), Polycarbonat (PC), Polyamid (PA), Polyester, Poly(methylmethacrylat) (PMMA), Polyester, Epoxidharze, Polyurethane (PUR), Polyoxymethylen (POM), Polyolefine (PO), Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP), Ethylen/Propylen-Copolymere (EPM) und Ethylen/Propylen/Dien-Terpolymere (EPDM), wobei die Kunststoffe bevorzugt mittels Plasma, Corona oder Flammen oberflächenbehandelt sein können;
- beschichtete Substrate wie pulverbeschichtete Metalle oder Legierungen; sowie Farben und Lacke.

30

Die Substrate können bei Bedarf vor dem Applizieren der Epoxidharz-Zusammensetzung vorbehandelt werden. Derartige Vorbehandlungen umfassen insbesondere physikalische und/oder chemische Reinigungsverfahren,

beispielsweise Schleifen, Sandstrahlen, Kugelstrahlen, Bürsten oder dergleichen, wobei dabei entstehende Stäube vorteilhaft abgesaugt werden, sowie weiterhin Behandeln mit Reinigern oder Lösemitteln oder das Aufbringen eines Haftvermittlers, einer Haftvermittlerlösung oder eines Primers.

5

Die zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung ist speziell geeignet für flächige Applikationen.

Die beschriebene Epoxidharz-Zusammensetzung kann insbesondere verwendet werden als Beschichtung, Bodenbelag, Anstrich, Lack, Primer oder
10 Grundierung, sowie als Klebstoff, Dichtstoff oder Vergussmasse. Bei diesen Verwendungen kommen ihre ausgezeichneten Eigenschaften wie Wasserdichtigkeit, Korrosionsschutz, Haftung, Chemikalienbeständigkeit und/oder Härte und Zähigkeit zum Tragen. Ihre Verwendung kann beispielsweise im Hoch- oder Tiefbau erfolgen, beispielsweise als Bodenbelag oder Beschich-
15 tung entweder für Innenräume wie Büros, Industriehallen, Turnhallen oder Kühlräume, oder im Aussenbereich für Balkone, Terrassen, Parkdecks, Brücken oder Dächer, sowie als Schutzbeschichtung für Beton oder Metalle, insbesondere als Schutzanstrich gegen Korrosion. Weiterhin kann sie verwendet werden für die Fertigung oder Reparatur von industriellen Gütern
20 oder Konsumgütern.

Die beschriebene zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung weist verschiedene Vorteile auf.

Einerseits ist die Harz-Komponente **K1** relativ niedrigviskos, da das
25 Epoxidharz durch den Aldehyd überraschend gut verdünnt wird, insbesondere wenn dieser bei Raumtemperatur flüssig ist. Für eine Beschichtung ist eine tiefe Grundviskosität eine wichtige Voraussetzung, um ein gutes Fließverhalten und somit eine gute Applizierbarkeit zu gewährleisten. Diepoxid-Flüssigharze weisen typischerweise eine eher hohe Viskosität auf und müssen für
30 eine Anwendung in Beschichtungen üblicherweise verdünnt werden. Die zur Verdünnung im Stand der Technik üblicherweise eingesetzten Epoxid-Reaktivverdünner sind kostspielig, wirken oft stark reizend und können Allergien auslösen. Die Verdünnungswirkung des Aldehyds ermöglicht es, weitgehend

oder ganz auf den Einsatz von Epoxid-Reaktivverdünnern oder insbesondere Lösemittel zu verzichten. Weiterhin ist es wesentlich einfacher, die Harz-Komponente **K1** falls gewünscht zu pigmentieren, wenn diese niedrigviskos ist.

Die Anwesenheit des Aldehyds in der Harz-Komponente **K1** sowie ein
5 allfälliges Pigmentieren der Harz-Komponente **K1** bewirken überdies eine Erhöhung des Volumens derselben, was für das Einstellen eines für die Praxis geeigneten Mischungsverhältnisses ein grosser Vorteil sein kann. Für eine Applikation als Beschichtung wird die Härter-Komponente oft ins Gebinde der Harz-Komponente umgegossen und die beiden Komponenten darin vermischt
10 und daraus appliziert. Bei einer solchen Anwendung ist es vorteilhaft, wenn das Mischungsverhältnis so eingestellt ist, dass die Harz-Komponente ein eher grosses Volumen und die Härter-Komponente ein eher kleines Volumen aufweist, da sonst die Harz-Komponente in ein Gebinde mit relativ viel Leerraum verpackt werden muss, was hohe Gebindekosten und einen hohen
15 Platzverbrauch bei der Lagerung und beim Transport zur Folge hat.

Der Einsatz der beschriebenen geruchsfreien Aldehyde **ALD** weist zusätzliche Vorteile auf. Es handelt es sich dabei um geruchsfreie Substanzen mit einem relativ hohen Molekulargewicht und einer überraschend guten Verdünnungswirkung, welche nicht als VOC gelten. Dadurch sind Harz-
20 Komponenten **K1** zugänglich, welche geruchsfrei und VOC-frei sind, und bei welchen unter Umständen auf einen Epoxid-Reaktivverdünner ganz verzichtet werden kann.

Andererseits treten mit der beschriebenen Zusammensetzung,
25 insbesondere bei flächiger Anwendung, kaum Blushing-Effekte auf. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass der Aldehyd den Gehalt an primären Aminogruppen beim Vermischen der Komponenten durch die beschriebene chemische Reaktion soweit vermindert, dass diese mit CO₂ nicht mehr merklich reagieren. Überraschenderweise scheint diese Reaktion trotz
30 ausbleibender Entfernung des Kondensationswassers und damit fehlendem Druck auf das Reaktionsgleichgewicht rasch und in einem solchen Ausmass stattzufinden, dass die zum Aldehyd stöchiometrisch vorhandenen primären Aminogruppen nicht ausreichend Zeit haben, mit CO₂ zu reagieren. Dies gilt

auch unter ungünstigen, das heisst das Blushing begünstigenden, Reaktionsbedingungen, nämlich bei tiefer Aushärtungstemperatur und hoher Luftfeuchtigkeit. Es ist deshalb möglich, weitgehend oder ganz auf den Zusatz von das Blushing vermindernenden Zusätzen des Standes der Technik, welche
5 bei der Aushärtung nicht kovalent in der Zusammensetzung gebunden werden und als VOC ausgasen, wie insbesondere Benzylalkohol, zu verzichten.

Im Gegensatz dazu wird der Aldehyd bei der Reaktion mit den primären Aminogruppen kovalent gebunden und verbleibt damit dauerhaft in der ausgehärteten Zusammensetzung, auch in Anwesenheit von Wasser. Es
10 kommt somit kaum zu einer Ausgasung des Aldehyds aus der aushärtenden, beziehungsweise ausgehärteten, Zusammensetzung, was sich sehr günstig auf die Emissionswerte sowie auf die Abriebfestigkeit der ausgehärteten Zusammensetzung auswirkt. Die beschriebene Zusammensetzung lässt sich somit besonders vorteilhaft auch in Innenräumen anwenden.

15 Das bei der Reaktion zwischen Aldehyd und primären Aminogruppen gebildete Wasser kann die Aushärtung beschleunigen.

Bei der Aushärtung der beschriebenen Zusammensetzung entstehen weitgehend klare, glänzende oder leicht opake und klebefreie Filme, welche ausgezeichnete mechanische Eigenschaften, wie hohe Härte, gute
20 Kratzfestigkeit und Zähigkeit sowie eine gute Haftung zu verschiedensten Substraten aufweisen.

Mit der beschriebenen Zusammensetzung sind somit hochwertige zweikomponentige Epoxidharz-Systeme erhältlich, welche nach ihrer Aushärtung nur einen geringen Gehalt an flüchtigen organischen
25 Verbindungen (VOC) aufweisen oder VOC-frei sind.

Es ist ein wesentlicher Aspekt der Erfindung, dass der Aldehyd ein Bestandteil der Harz-Komponente **K1** und nicht der Härter-Komponente **K2** ist. Würde nämlich der Aldehyd als Bestandteil der Härter-Komponente **K2** eingesetzt, so entfielen zum einen dessen Verdünnungswirkung in der Harz-
30 Komponente; zum anderen entstehen bei der flächigen Anwendung einer solchen, nicht erfindungsgemässen Epoxidharz-Zusammensetzung qualitativ deutlich schlechtere Filme.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines Aldehyds zur Verdünnung eines Epoxidharzes oder einer Epoxidharz-Zusammensetzung. Als Aldehyd insbesondere geeignet sind die vorgängig beschriebenen Aldehyde, insbesondere Benzaldehyd oder ein

5 Aldehyd der Formel (II).

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Verringerung von Blushing-Effekten bei der Aushärtung einer zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzung, deren Härter-Komponente mindestens ein Polyamin mit mindestens einer primären Aminogruppe enthält, indem

10 der Harz-Komponente ein Aldehyd zugegeben wird. Als Polyamin mit mindestens einer primären Aminogruppe sind die vorgängig beschriebenen Polyamine **A1** geeignet, insbesondere die vorgängig beschriebenen Polyamine **A2** mit mindestens einer primären und mindestens zwei sekundären Aminogruppen. Als Aldehyd insbesondere geeignet sind die vorgängig beschriebenen

15 Aldehyde, insbesondere Benzaldehyd oder ein Aldehyd der Formel (II).

Beispiele

1. Beschreibung der Messmethoden

20 Die **Viskosität** wurde auf einem Kegel-Platten-Viskosimeter Rheotec RC30 (Kegeldurchmesser 50 mm, Kegelwinkel 1°, Kegelspitze-Platten-Abstand 0.05 mm, Scherrate 10–100 s⁻¹) gemessen.

2. verwendete Rohmaterialien

Araldite® GY 250 (Huntsman)	Bisphenol-A-Diglycidylether, EEW ca. 187.5 g/Eq
Araldite® DY-E (Huntsman)	Monoglycidylether eines C ₁₂ - bis C ₁₄ -Alkohols, EEW ca. 290 g/Eq
Araldite® HY-960 (Huntsman)	2,4,6-Tris-(dimethylaminomethyl)-phenol
Jeffamine® D-230 (Huntsman)	Polypropylenglykol-Diamin, mittleres Molekulargewicht ca. 240 g/mol
Pentaethylenhexamin (Delamine) („PEHA“)	technisch, Molekulargewicht ca. 232 g/mol, Aminzahl ca. 1220 mg KOH/g
Tetraethylenpentamin	technisch, Molekulargewicht ca. 189 g/mol,

(Delamine) („TEPA“)	Aminzahl ca. 1350 mg KOH/g
N4-Amin (BASF) („N4-Amin“)	N,N'-Bis(3-aminopropyl)ethylendiamin, Molekulargewicht 174 g/mol
Diethylentriamin (Delamine) („DETA“)	technisch, Molekulargewicht ca. 103 g/mol
Isophorondiamin (Evonik) („IPDA“)	1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclo- hexan, Molekulargewicht 170 g/mol
meta-Xylylendiamin (Mitsubishi Gas Chem.) („MXDA“)	1,3-Bis(aminomethyl)-benzol, Molekulargewicht 136 g/mol
„AP-Ald“	3-Acetoxy-2,2-dimethylpropanal
„EH-Ald“	2-Ethyl-hexanal
„LP-Ald“	2,2-Dimethyl-3-lauroyloxypropanal
„MP-Ald“	2,2-Dimethyl-3-(N-morpholino)-propanal
„PP-Ald“	2,2-Dimethyl-3-phenylpropanal

3. Herstellung von zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzungen

Vergleichsbeispiele 1 bis 4 und Beispiele 5 bis 7

- Für jedes der Beispiele wurde separat eine **Harz-Komponente** und
- 5 eine **Härter-Komponente** mit den in der Tabelle 1 angegebenen Inhaltsstoffen in den angegebenen Mengen (in Gewichtsteilen) hergestellt (durch Vermischen, sofern die Komponente aus mehr als einem Inhaltsstoff bestand) und anschliessend die **Harz-Komponente** mit der **Härter-Komponente** mittels eines Zentrifugalmischers (SpeedMixer™ DAC 150, FlackTek Inc.) vermischt.
- 10 Mit den vermischten Zusammensetzungen wurde jeweils ein Film in einer Schichtdicke von 500 µm auf eine Glasplatte aufgezogen und dieser bei 23 °C und 50 % relativer Feuchtigkeit (= Normklima, im Folgenden abgekürzt mit „NK“) gelagert, beziehungsweise ausgehärtet. Nach 4 Wochen wurde der Aspekt der Filme beurteilt. Als „fehlerfrei“ wurde ein Film bezeichnet, welcher
- 15 klar war und eine harte, glänzende und klebefreie Oberfläche ohne Struktur aufwies. Als „Struktur“ wird dabei jegliche Form von Zeichnung oder Muster auf der Oberfläche bezeichnet. Weiterhin wurde die Königshärte (Pendelhärte nach König, gemessen nach DIN EN ISO 1522) der Filme nach 14 Tagen („Königshärte (14d)“) bzw. nach 4 Wochen („Königshärte (4w)“) bzw. nach 5

Monaten („Königshärte (5mt)“) bestimmt. Der Geruch der vermischten Zusammensetzung wurde zweimal beurteilt durch Riechen mit der Nase in einem Abstand von 1 cm, das erste Mal 15 Minuten nach dem Vermischen der beiden Komponenten („Geruch (15')“) und das zweite Mal nach einer

- 5 Aushärtungszeit von 4 Wochen („Geruch (4w)“).

Die Resultate sind in der Tabelle 1 angegeben.

Beispiel	1 (Vgl.)	2 (Vgl.)	3 (Vgl.)	4 (Vgl.)	5	6	7
Harz-Komponente:							
Araldite [®] GY-250	167.2	167.2	167.2	167.2	167.2	167.2	167.2
Araldite [®] DY-E	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8
Benzylalkohol	-	-	-	27.0	-	-	-
Benzaldehyd	-	-	-	-	53.0	70.8	106.0
Härter-Komponente:							
PEHA	29.0	-	-	29.0	58.0	-	-
TEPA	-	27.0	-	-	-	63.0	-
N4-Amin	-	-	29.0	-	-	-	87.0
Geruch (15')	Amin	Amin	Amin	Amin	Amin	Amin	Amin
Geruch (4w)	keiner	keiner	keiner	keiner	keiner	keiner	keiner
Königshärte (4w)	n.m. ¹	n.m. ¹	n.m. ¹	151 s	163 s	130 s	70 s
Aspekt	msk	msk	msk	kgB	ff	ff	ff

Tabelle 1: Zusammensetzung und Eigenschaften der Vergleichsbeispiele 1 bis 4 und der Beispiele 5 bis 7.

„Vgl.“ steht für „Vergleich“ „n.m.“ steht für „nicht messbar“

„Amin“ steht für „riecht leicht nach Amin“

„msk“ steht für „matt, starke Struktur, klebriger Belag“

„kgB“ steht für „klar und glänzend, aber viele feine Blasen im Film“

„ff“ steht für „fehlerfrei“ ¹ Belag verfälscht die Messungen.

- Aus den Vergleichsbeispielen 1 bis 3 ist ersichtlich, dass flächig applizierte zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzungen, welche als Härter
- 10 PEHA, TEPA oder N4-Amin enthalten, bei der Aushärtung im NK zu starkem Blushing neigen, was zu ausgehärteten Filmen von schlechter Qualität führt. Aus dem Vergleichsbeispiel 4 ist ersichtlich, dass die Zugabe von Benzylalkohol das Blushing zwar unterdrückt, bei der Aushärtung aber Blasen entstehen.

Aus den erfindungsgemässen Beispielen **5** bis **7** ist ersichtlich, dass der Benzaldehyd der **Harz-Komponente** das Blushing bei der Aushärtung verhindert, und dass die vermischten Zusammensetzungen bereits kurz nach dem Vermischen der beiden Komponenten jeweils nicht mehr nach

- 5 Benzaldehyd riechen, obwohl Benzaldehyd eine stark und typisch nach Mandeln riechende Substanz ist, welche selbst in kleinsten Konzentrationen noch wahrnehmbar ist.

Beispiel 8 und Vergleichsbeispiele 9, 10 und 11

- 10 Für jedes der Beispiele wurde separat eine **Harz-Komponente** und eine **Härter-Komponente** mit den in der Tabelle 2 angegebenen Inhaltsstoffen in den angegebenen Mengen (in Gewichtsteilen) hergestellt und anschliessend wie für Beispiel 5 beschrieben vermischt. Mit den vermischten Zusammen-
- 15 setzungen wurden jeweils je drei Filme in einer Schichtdicke von 500 µm auf je eine Glasplatte aufgezogen und diese Glasplatten bei unterschiedlichen Bedingungen gelagert, beziehungsweise ausgehärtet. Alle drei Filme wurden direkt nach der Applikation gewogen, dann während 4 Tagen im NK („(4d)“) belassen und anschliessend durch erneutes Wägen der Gewichtsverlust (in Gewichts-% bezogen auf das Anfangsgewicht direkt nach der Applikation)
- 20 bestimmt. Je eine der drei Platten wurde im NK belassen – in der Tabelle mit „Lagerung im NK“ bezeichnet – und nach 28 Tagen noch einmal der Gewichtsverlust („(28d)“), bezogen auf dasselbe Anfangsgewicht, durch erneutes Wägen bestimmt. Die anderen beiden Glasplatten wurden in einem Umluftofen bei 80 °C gelagert. Nach jeweils 3, 7 und 14 Tagen wurde von
- 25 diesen Platten nach einer Abkühlung von 2 Stunden im NK der Gewichtsverlust („(3d)“, bzw. „(7d)“ bzw. „(14d)“), bezogen auf dasselbe Anfangsgewicht, durch erneutes Wägen bestimmt. Auf dieselbe Weise wie für Beispiel 5 beschrieben wurden der Aspekt und die Königshärte der Platten bestimmt.

Die Resultate sind in der Tabelle 2 angegeben.

Beispiel	8	9 (Vergleich)	10 (Vergleich)	11 (Vergleich)
Harz-Komponente:				
Araldite [®] GY-250	167.2	167.2	167.2	167.2
Araldite [®] DY-E	31.8	31.8	31.8	31.8
Benzaldehyd	53.0	-	-	-
Benzylalkohol	-	27.0	43.3	-
Härter-Komponente:				
PEHA	58.0	29.0	-	-
DETA	-	-	20.6	-
IPDA	-	-	-	42.5
Benzylalkohol	-	-	-	47.2
Salicylsäure	-	-	-	4.7
Benzylalkohol-Gehalt	-	10.5 %Gew.	16.5 %Gew.	16.1 %Gew.
theoretischer Wasser-Gehalt ¹	2.9 %Gew.	-	-	-
Lagerung im NK:				
Gewichtsverlust	1.5 % (4d) 1.5 % (28d)	1.3 % (4d) 1.3 % (28d)	2.7 % (4d) 3.7 % (28d)	1.9 % (4d) 2.3 % (28d)
Aspekt	fehlerfrei	klar, feine Blasen	klar, feine Blasen	fehlerfrei
Königshärte (4w)	165 s	151 s	122 s	160 s
Lagerung bei 80 °C:				
Gewichtsverlust	4.5 % (3d) 5.1 % (7d) 5.1 % (14d)	7.6 % (3d) 8.5 % (7d) 8.9 % (14d)	15.1 % (3d) 16.0 % (7d) 16.8 % (14d)	8.8 % (3d) 10.5 % (7d) 12.0 % (14d)
Aspekt	gelb, etwas matt	gelblich, grössere Blasen	gelblich, grössere Blasen	gelblich
Königshärte (14d)	189 s	n.m. ²	n.m. ²	182 s

Tabelle 2: Zusammensetzung und Eigenschaften des Beispiels 8 und der Vergleichsbeispiele 9 bis 11. „n.m.“ steht für „nicht messbar“

¹ aus der Aldimin-Bildung ² Blasen verfälschen die Messungen

Aus der Tabelle 2 ist ersichtlich, dass das erfindungsgemässe Beispiel 8 nur wenig mehr als das bei der Reaktion des Benzaldehyds mit den primären Ami-

nogruppen von *PEHA* gebildete Wasser an Gewicht verliert bei der 80 °C-Lagerung. Dieser geringe Gewichtsverlust ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass der Benzaldehyd ans ausgehärtete Epoxid-Polymer gebunden ist und deshalb bei 80 °C nicht verdampft. Die Vergleichsbeispiele **9** bis **11** hingegen verlieren bei der 80 °C-Lagerung wesentlich mehr Gewicht. Da der Benzylalkohol nicht ans Epoxid-Polymer gebunden ist, verdampft er zu einem grossen Teil aus den Filmen. Bei den Vergleichsbeispielen **9** und **10**, welche bereits Blasen im Film aufwiesen, wurden diese bei der 80 °C-Lagerung deutlich grösser.

10 **Vergleichsbeispiele 12 und 13 und Beispiele 14 bis 18**

Für jedes der Beispiele wurde separat eine **Harz-Komponente** und eine **Härter-Komponente** mit den in der Tabelle 3 angegebenen Inhaltsstoffen in den angegebenen Mengen (in Gewichtsteilen) hergestellt und anschliessend wie für Beispiel 5 beschrieben vermischt. Mit den vermischten Zusammensetzungen wurde jeweils ein Film in einer Schichtdicke von 500 µm auf eine Glasplatte aufgezogen und dieser im NK gelagert, beziehungsweise ausgehärtet. Nach 5 Monaten wurde der Aspekt der Filme und die Königshärte auf dieselbe Weise wie für Beispiel 5 beschrieben bestimmt.

Die Resultate sind in der Tabelle 3 angegeben.

20

PEHA-Aldimin-1 wurde folgendermassen hergestellt:

29 Gewichtsteile *PEHA* wurden vorgelegt, unter Rühren 26.5 Gewichtsteile Benzaldehyd zugetropft und anschliessend bei 80 °C und Vakuum während einer Stunde das entstandene Wasser aus der Reaktionsmischung entfernt.

25

Aus der Tabelle 3 ist ersichtlich, dass die Benzaldehyd-Dosierung der Beispiele **14** bis **16** hoch genug ist, um Blushing-Effekte bei der Aushärtung weitgehend zu verhindern, während die Filme der Beispiele **17** und **18** Anzeichen von leichtem Blushing aufweisen. Weiterhin ist ersichtlich, dass die Filme der Beispiele **15** und **16** die höchsten Härten aufweisen. Die Filme der Beispiele **17** und **18** weisen eine geringere Härte auf, vermutlich ebenfalls aufgrund von leichten Blushing-Effekten.

Beispiel	12 (Vgl.)	13 (Vgl.)	14	15	16	17	18
Harz-Komponente:							
Araldite® GY-250	167.2	167.2	167.2	167.2	167.2	167.2	167.2
Araldite® DY-E	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8
Benzaldehyd	-	-	53.0	43.4	35.4	28.5	22.7
Härter-Komponente:							
PEHA	-	58.0	58.0	52.7	48.3	44.6	41.4
Benzaldehyd	-	53.0	-	-	-	-	-
PEHA-Aldimin-1	102.0	-	-	-	-	-	-
Aldehyd / NH ₂ ¹	1.0	1.0	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6
Königshärte (5mt)	167 s	171 s	185 s	193 s	197 s	167 s	134 s
Aspekt	etwas trüb, etwas klebrig	etwas trüb	fehler- frei	fehler- frei	minim trüb	etwas trüb, etwas klebrig	etwas trüb, etwas klebrig

Tabelle 3: Zusammensetzung und Eigenschaften der Vergleichsbeispiele **12** und **13** und der Beispiele **14** bis **18**. ¹ Verhältniss der Anzahl Aldehydgruppen zur Anzahl der primären Aminogruppen.

Die Vergleichsbeispiele **12** und **13** enthalten Benzaldehyd als Bestandteil der Härter-Komponente anstelle der Harz-Komponente, wobei beim Vergleichsbeispiel **12** das bei der Aldimin-Bildung entstehende Wasser entfernt wurde. Die entsprechenden ausgehärteten Filme sind aber von schlechterer Qualität als der ausgehärtete Film des Beispiels **14**, sowohl was den Aspekt als auch was die Härte betrifft.

Beispiele 19 bis 24

Für jedes der Beispiele wurde separat eine **Harz-Komponente** und eine **Härter-Komponente** mit den in der Tabelle 4 angegebenen Inhaltsstoffen in den angegebenen Mengen (in Gewichtsteilen) hergestellt und anschliessend wie für Beispiel 5 beschrieben vermischt. Mit den vermischten Zusammensetzungen wurde jeweils ein Film in einer Schichtdicke von 500 µm auf eine Glasplatte aufgezogen und dieser im NK gelagert, beziehungsweise ausgehärtet. Nach 4 Wochen wurde der Aspekt der Filme und die Königshärte auf dieselbe Weise wie für Beispiel 5 beschrieben bestimmt.

Die Resultate sind in der Tabelle 4 angegeben.

Beispiel	19	20	21	22	23	24
Harz-Komp.:						
Araldite® GY-250	167.2	167.2	167.2	187.5	187.5	167.2
Araldite® DY-E	31.8	31.8	31.8	-	-	31.8
Benzaldehyd	47.8	47.8	47.8	-	-	17.1
LP-Ald	-	-	-	71.0	47.3	-
Härter-Komp.:						
PEHA	52.2	52.2	52.2	29.0	-	-
IPDA	4.25	-	-	21.25	28.3	28.3
MXDA	-	3.4	-	-	-	-
Jeffamine® D-230	-	-	6.0	-	40.0	40.0
Araldite® HY-960	-	-	-	6.0	-	-
Königshärte (4w)	164 s	150 s	154 s	161 s	157 s	170 s
Aspekt	klar, feine Struktur	fehler- frei	fehler- frei	klar, feine Struktur	opak, minime Struktur	klar, feine Struktur

Tabelle 4: Zusammensetzung und Eigenschaften der Beispiele **19** bis **24**.
„Komp.“ steht für „Komponente“

Aus der Tabelle 4 ist ersichtlich, dass die Beispiele **19** bis **22**, welche als Härter eine Kombination aus *PEHA* und *IPDA*, beziehungsweise *MXDA*, beziehungsweise Jeffamine® D-230, aufweisen, und bei welchen Benzaldehyd, beziehungsweise *L-Ald*, jeweils stöchiometrisch in Bezug auf die primären Aminogruppen von *PEHA* dosiert ist, zu qualitativ guten Filmen aushärten. Weiterhin ist aus der Tabelle 4 ersichtlich, dass auch die Beispiele **23** und **24**, welche jeweils über eine Härter-Komponente ohne sekundäre Aminogruppen verfügen, zu qualitativ guten Filmen aushärten.

Beispiele 25 bis 31

Für jedes der Beispiele wurde separat eine **Harz-Komponente** und eine **Härter-Komponente** mit den in der Tabelle 5 angegebenen Inhaltsstoffen in den angegebenen Mengen (in Gewichtsteilen) hergestellt und anschliessend wie für Beispiel 5 beschrieben vermischt. Mit den vermischten Zusammensetzungen wurde jeweils ein Film in einer Schichtdicke von 500 µm auf eine Glas-

platte aufgezogen und dieser im NK gelagert, beziehungsweise ausgehärtet. Nach 5 Monaten wurde der Aspekt der Filme und die Königshärte auf dieselbe Weise wie für Beispiel 5 beschrieben bestimmt.

Die Resultate sind in der Tabelle 5 angegeben.

Beispiel	25	26	27	28	29	30	31
Harz-Komp.:							
Araldite® GY-250	167.2	167.2	167.2	167.2	167.2	167.2	187.5
Araldite® DY-E	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8	-
Benzaldehyd	38.6	-	-	-	-	-	-
LP-Ald	38.6	-	-	-	-	-	142.0
EH-Ald	-	64.1	-	-	-	-	-
PP-Ald	-	-	81.0	-	-	-	-
AP-Ald	-	-	-	72.0	-	-	-
MP-Ald	-	-	-	-	85.5	-	-
Salicylaldehyd	-	-	-	-	-	61.0	-
Härter-Komp.:							
PEHA	58.0	58.0	58.0	58.0	58.0	58.0	58.0
Königshärte (5mt)	105 s	56 s	145 s	115 s	95 s	220 s	50 s
Aspekt	fehlerfrei	klar, feine Struktur	fehlerfrei	fehlerfrei	fehlerfrei	fehlerfrei, gelb	fehlerfrei

Tabelle 5: Zusammensetzung und Eigenschaften der Beispiele **25** bis **31**. „Komp.“ steht für „Komponente“

5

Aus der Tabelle 5 ist ersichtlich, dass mit unterschiedlichen Aldehyden kombiniert mit *PEHA* Filme von guter Qualität erhalten werden.

Beispiele 32 bis 35

10 Für jedes der Beispiele wurde separat eine **Harz-Komponente** und eine **Härter-Komponente** mit den in der Tabelle 6 angegebenen Inhaltsstoffen in den angegebenen Mengen (in Gewichtsteilen) hergestellt und anschliessend wie für Beispiel 5 beschrieben vermischt. Mit den vermischten Zusammensetzungen wurde jeweils ein Film in einer Schichtdicke von 500 µm auf eine Glas-

15 platte aufgezogen und dieser im NK gelagert, beziehungsweise ausgehärtet. Nach 4 Wochen wurde der Aspekt der Filme und die Königshärte auf dieselbe Weise wie für Beispiel 5 beschrieben bestimmt.

Die Resultate sind in der Tabelle 6 angegeben.

Das *Addukt 1* wurde folgendermassen hergestellt:

- 36.8 g *N4-Amin* wurden mit 13.2 g Araldite® GY-250 vermischt und 2
 5 Stunden bei 60 °C belassen. Es bildete sich eine klare Flüssigkeit mit einer
 Viskosität bei 20 °C von 1.1 Pa·s.

Das *Addukt 2* wurde folgendermassen hergestellt:

- 20.0 g *Addukt 1* wurden mit 11.2 g Benzaldehyd vermischt. Es bildete
 10 sich eine klare Flüssigkeit mit einer Viskosität bei 20 °C von 76.8 Pa·s.

Das *Addukt 3* wurde folgendermassen hergestellt:

- 10.26 g *TEPA* und 19.55 g Jeffamine® D-230 wurden mit 10.18 g
 Araldite® GY-250 vermischt und 2 Stunden bei 60 °C belassen. Es bildete sich
 15 eine klare Flüssigkeit mit einer Viskosität bei 20 °C von 3.5 Pa·s.

Aus der Tabelle 6 ist ersichtlich, dass Zusammensetzungen, welche
 als Polyamin **A1** ein Amin/Polyepoxid-Addukt mit primären und sekundären
 Aminogruppen enthalten, zu qualitativ guten Filmen mit kaum Blushing
 aushärten.

Beispiel	32	33	34	35
Harz-Komponente:				
Araldite® GY-250	167.2	187.5	187.5	187.5
Araldite® DY-E	31.8	-	-	-
Benzaldehyd	75.8	56.9	-	-
<i>LP-Ald</i>	-	50.7	50.7	28.4
Härter-Komponente:				
<i>Addukt 1</i>	101.4	101.4	-	-
<i>Addukt 2</i>	-	-	158.3	-
<i>Addukt 3</i>	-	-	-	73.7
Königshärte (4w)	195 s	172 s	154 s	200 s
Aspekt	fehlerfrei	fehlerfrei	klar, feine Struktur	minim trüb

Tabelle 6: Zusammensetzung und Eigenschaften der Beispiele 32 bis 35.

Beispiel 36

Mit der Zusammensetzung des Beispiels 5 wurde 6 mal jeweils ein Film in einer Schichtdicke von 500 μm auf eine Glasplatte aufgezogen und diese Platten bei unterschiedlichen Bedingungen, wie nachfolgend beschrieben, gelagert.

Die Platte Nr. 1 wurden 21 Tage im NK gelagert (in der Tabelle 7 mit „NK“ bezeichnet).

Die Platte Nr. 2 wurde 11 Tage im NK, dann 7 Tage eingetaucht in Wasser, und dann nochmals 3 Tage im NK gelagert (in der Tabelle 7 mit „NK, H_2O “ bezeichnet).

Die Platte Nr. 3 wurde 11 Tage im NK, dann 7 Tage bei 70 °C und 100 % relativer Feuchtigkeit, und dann nochmals 3 Tage im NK gelagert (in der Tabelle 7 mit „NK, 70/100“ bezeichnet).

Die Platte Nr. 4 wurde 4 Tage im NK, dann 7 Tage in einem Umluftofen bei 80 °C, und dann nochmals 10 Tage im NK gelagert (in der Tabelle 7 mit „80°C“ bezeichnet).

Die Platten Nr. 5 wurden 4 Tage im NK, dann 7 Tage in einem Umluftofen bei 80 °C, dann 7 Tage eingetaucht in Wasser, und dann nochmals 3 Tage im NK gelagert (in der Tabelle 7 mit „80°C, H_2O “ bezeichnet).

Die Platte Nr. 6 wurde 4 Tage im NK, dann 7 Tage in einem Umluftofen bei 80 °C, dann 7 Tage bei 70 °C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit, und dann nochmals 3 Tage im NK gelagert (in der Tabelle 7 mit „80°C, 70/100“ bezeichnet).

Alle Platten wurden direkt nach der Applikation der Zusammensetzung gewogen, dann wie beschrieben gelagert, und anschliessend durch erneutes Wägen der Gewichtsverlust gemessen sowie auf dieselbe Weise wie für Beispiel 5 beschrieben der Aspekt und die Königshärte bestimmt.

Die Resultate sind in der Tabelle 7 angegeben.

Platte	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6
Lagerung	NK	NK, H ₂ O	NK, 70/100	80°C	80°C, H ₂ O	80°C, 70/100
Gewichtsverlust	1.5 %	0.5 %	2.8 %	3.4 %	2.8 %	3.7 %
Königshärte	155 s	153 s	167 s	189 s	177 s	188 s
Aspekt	ff	ff	ff	gm	gm	gm

Tabelle 7: Resultate des Beispiels 36.

„ff“ steht für „fehlerfrei“

„gm“ steht für „gelb, etwas matt“

- Aus der Tabelle 7 ist ersichtlich, dass eine Lagerung für 7 Tage im Wasser, beziehungsweise bei 70°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit, die Eigenschaften der ausgehärteten Zusammensetzung nicht wesentlich beeinflussen. Insbesondere ist ersichtlich, dass auch in nasser, beziehungsweise feuchtwarmer, Umgebung Benzaldehyd nicht in wesentlichem Ausmass aus der ausgehärteten Zusammensetzung freigesetzt wurde.

10 Beispiele 37 und 38 und Vergleichsbeispiele 39 und 40

Für jedes der Beispiele wurde eine **Harz-Komponente** mit den in der Tabelle 8 angegebenen Inhaltsstoffen in den angegebenen Mengen (in Gewichtsteilen) hergestellt und anschliessend die Viskosität bestimmt.

Die Resultate sind in der Tabelle 8 angegeben.

Beispiel	37	38	39 (Vergleich)	40 (Vergleich)
Araldite® GY-250	80	80	80	100
Benzylalkohol	-	-	20	-
Benzaldehyd	20	-	-	-
LP-Ald	-	20	-	-
Viskosität bei 20 °C	0.5 Pa·s	1.2 Pa·s	0.7 Pa·s	18.6 Pa·s

Tabelle 8: Zusammensetzung und Viskosität der Beispiele 37 und 38 und der Vergleichsbeispiele 39 und 40.

15

Aus der Tabelle 8 ist ersichtlich, dass sowohl Benzaldehyd als auch LP-Ald das Epoxidharz Araldite® GY-250 ähnlich gut oder sogar besser verdünnen wie Benzylalkohol.

Beispiele 41 bis 43 und Vergleichsbeispiele 44 und 45

Für jedes der Beispiele wurde eine **Harz-Komponente** mit den in der Tabelle 9 angegebenen Inhaltsstoffen in den angegebenen Mengen (in Gewichtsteilen) hergestellt, anschliessend von jeder Zusammensetzung die Viskosität bei 20 °C gemessen (in der Tabelle 9 mit „Visk. (Start)“ bezeichnet) und dann jede Zusammensetzung in jeweils zwei Aluminiumtuben abgefüllt und luftdicht verschlossen.

Jeweils eine der Tuben wurde während 7 Tagen bei 20 °C gelagert und anschliessend die Viskosität bei 20 °C gemessen (in der Tabelle 9 mit „Visk. (7d 20°C)“ bezeichnet).

Die zweite Tube wurde während 7 Tagen bei 60 °C aufbewahrt und anschliessend jeweils die Viskosität bei 20 °C gemessen (in der Tabelle 9 mit „Visk. (7d 60°C)“ bezeichnet).

Die Resultate sind in der Tabelle 9 angegeben.

Aus der Tabelle 9 ist ersichtlich, dass alle geprüften Harz-Komponenten (Beispiele 41 bis 43 und Vergleichsbeispiele 44 und 45) keine messbare Viskositätserhöhung bei der Lagerung während 7 Tagen bei Raumtemperatur, beziehungsweise nur eine geringe Viskositätserhöhung bei der Lagerung während 7 Tagen bei 60 °C, aufwiesen.

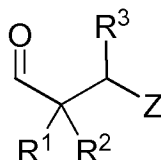
Beispiel	41	42	43	44 (Vergleich)	45 (Vergleich)
Araldite® GY-250	167.2	167.2	187.5	167.2	167.2
Araldite® DY-E	31.8	31.8	-	31.8	31.8
Benzaldehyd	53.0	-	-	-	-
Salicylaldehyd	-	61.0	-	-	-
LP-Ald	-	-	50.7	-	-
Benzylalkohol	-	-	-	50.0	-
Visk. (Start) [mPa·s]	195	205	1200	230	1020
Visk. (7d 20°C [mPa·s]	195	205	1200	230	1020
Visk. (7d 60°C)[mPa·s]	210	225	1250	245	1100

Tabelle 9: Zusammensetzung und Eigenschaften der Beispiele 41 bis 43 und der Vergleichsbeispiele 44 und 45.

Patentansprüche

1. Zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung, bestehend aus einer Harz-Komponente **K1**, welche mindestens ein Epoxidharz und mindestens einen Aldehyd enthält, und
 5 einer Härter-Komponente **K2**, welche mindestens ein Polyamin **A1** mit mindestens einer primären Aminogruppe enthält.

2. Zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Aldehyd ausgewählt ist aus der
 10 Gruppe bestehend aus 2-Ethylbutanal, Pentanal, Pivalaldehyd, 2-Methylpentanal, 3-Methylpentanal, 4-Methylpentanal, 2,3-Dimethylpentanal, Hexanal, 2-Ethyl-hexanal, Heptanal, Octanal, Methoxyacetaldehyd, 2,2-Dimethyl-3-phenylpropanal, Benzaldehyd, 1-Naphthaldehyd, Salicylaldehyd und Aldehyde der Formel (II), insbesondere 3-Acetoxy-
 15 2,2-dimethylpropanal, 2,2-Dimethyl-3-lauroyloxypropanal, 2,2-Dimethyl-3-(N-morpholino)-propanal und 2,2-Dimethyl-3-bis-(methoxyethyl)-amino-propanal,

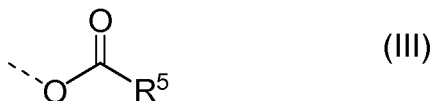


(II)

wobei R^1 und R^2

- entweder unabhängig voneinander jeweils für einen einwertigen
 20 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 C-Atomen stehen,
 oder zusammen für einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 4
 bis 12 C-Atomen stehen, der Teil eines, gegebenenfalls substituier-
 ten, carbocyclischen Rings mit 5 bis 8, bevorzugt 6, C-Atomen ist;
 R^3 für ein Wasserstoffatom oder für eine Arylalkyl- oder Cycloalkyl- oder
 25 Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen, insbesondere für ein Wasserstoff-
 atom, steht; und
 Z für eine Ester-, Ether-, tertiäre Amino- oder Amidogruppe mit bis zu 31
 C-Atomen steht, wobei diese gegebenenfalls zusätzliche Ether-
 Sauerstoffe aufweisen.

3. Zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass Z für einen Rest der Formel (III) oder (IV) steht,

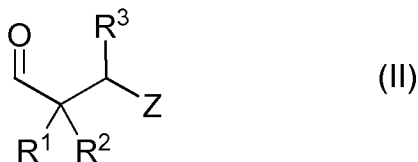


wobei R⁵

- 5 entweder für ein Wasserstoffatom steht,
oder für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 30,
bevorzugt mit 6 bis 30, meist bevorzugt mit 11 bis 30, C-Atomen
gegebenenfalls mit cyclischen Anteilen und gegebenenfalls mit
mindestens einem Heteroatom, insbesondere Sauerstoff in der
10 Form von Ether-, Carbonyl- oder Ester-Gruppen, steht,
oder für einen einfach oder mehrfach ungesättigten, linearen oder ver-
zweigten Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 30 C-Atomen steht,
oder für einen, gegebenenfalls substituierten, aromatischen oder hetero-
aromatischen 5- oder 6-gliedrigen Ring steht;
- 15 R⁹ und R¹⁰
entweder unabhängig voneinander jeweils für einen einwertigen aliphati-
schen, cycloaliphatischen oder arylaliphatischen Rest mit 1 bis 20
C-Atomen, welcher gegebenenfalls Heteroatome in der Form von
Ether-Sauerstoff oder tertiärem Amin-Stickstoff enthält, stehen,
20 oder zusammen für einen zweiwertigen aliphatischen Rest mit 3 bis 20 C-
Atomen, der Teil eines, gegebenenfalls substituierten, heterocycli-
schen Rings mit 5 bis 8, bevorzugt 6, Ringatomen ist und neben dem
Stickstoffatom gegebenenfalls weitere Heteroatome in der Form von
Ether-Sauerstoff oder tertiärem Amin-Stickstoff enthält, stehen.
- 25
4. Zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss Anspruch 2
oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ und R² jeweils für einen Methyl-
rest stehen.

5. Zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss Anspruch 2 oder 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass R⁵ 11 bis 30 C-Atome, insbesondere 11 bis 20 C-Atome, aufweist.
- 5
6. Zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Aldehyd ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Benzaldehyd, Salicylaldehyd, 2,2-Dimethyl-3-phenylpropanal, 3-Acetoxy-2,2-dimethylpropanal, 10 2,2-Dimethyl-3-lauroyloxypropanal und 2,2-Dimethyl-3-(N-morpholino)-propanal.
7. Zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Harz- 15 Komponente **K1** einen Gehalt an Aldehyd von mindestens 1 Gewichts-%, bevorzugt mindestens 3 Gewichts-%, aufweist.
8. Zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das 20 Epoxidharz ein Flüssigharz auf der Basis eines Bisphenols, insbesondere auf der Basis von Bisphenol-A, Bisphenol-F oder Bisphenol-A/F, ist.
9. Zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamin 25 **A1** ein Polyamin **A2** ist, wobei das Polyamin **A2** mindestens eine primäre und mindestens zwei sekundäre Aminogruppen aufweist.
10. Zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamin **A2** ausgewählt ist aus der 30 Gruppe bestehend aus Triethylentetramin (TETA), Tetraethylenpentamin (TEPA), Pentaethylenhexamin (PEHA), Polyethylenpolyamin mit 5 bis 7 Ethylenamin-Einheiten (HEPA), N,N'-Bis(3-aminopropyl)ethylendiamin;

- Addukten von Diethylentriamin (DETA), Dipropylentriamin (DPTA), Bis-hexamethylentriamin (BHMT), Triethylentetramin (TETA), Tetraethylen-pentamin (TEPA), Pentaethylenhexamin (PEHA), Polyethylenpolyamin mit 5 bis 7 Ethylenamin-Einheiten (HEPA) oder N,N'-Bis(3-aminopropyl)ethy-
 5 lendlamin mit einem Diglycidylether, insbesondere einem Diglycidylether von Bisphenol-A, Bisphenol-F, Bisphenol-A/F, Ethylenglykol, Propylen-glykol, Butylenglykol, Hexandiol, Octandiol oder einem Polypropylenglykol; und Polyamidoaminen.
- 10 11. Zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss einem der vor-
 hergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der
 Anzahl Aldehydgruppen in der Harz-Komponente **K1** in Bezug auf die
 Anzahl primäre Aminogruppen in der Härter-Komponente **K2** im Bereich
 von 0.1 bis 1.1 liegt.
- 15 12. Ausgehärtete Zusammensetzung, welche durch das Vermischen der Harz-
 Komponente **K1** und der Härter-Komponente **K2** einer zweikomponentigen
 Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11
 erhalten wird.
- 20 13. Verwendung einer zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzung ge-
 mäss einem der Ansprüche 1 bis 11 als Beschichtung, Bodenbelag,
 Anstrich, Lack, Primer oder Grundierung, sowie als Klebstoff, Dichtstoff
 oder Vergussmasse.
- 25 14. Verwendung eines Aldehyds, insbesondere Benzaldehyd oder ein Aldehyd
 der Formel (II), zur Verdünnung eines Epoxidharzes oder einer Epoxidharz-
 Zusammensetzung,



wobei R^1 und R^2

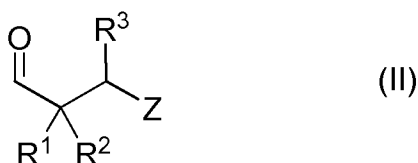
- 30 entweder unabhängig voneinander jeweils für einen einwertigen
 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 C-Atomen stehen,

oder zusammen für einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 12 C-Atomen stehen, der Teil eines, gegebenenfalls substituier-
ten, carbocyclischen Rings mit 5 bis 8, bevorzugt 6, C-Atomen ist;
R³ für ein Wasserstoffatom oder für eine Arylalkyl- oder Cycloalkyl- oder
Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen, insbesondere für ein Wasserstoff-
atom, steht; und
Z für eine Ester-, Ether-, tertiäre Amino- oder Amidogruppe mit bis zu 31
C-Atomen steht, wobei diese gegebenenfalls zusätzliche Ether-
Sauerstoffe aufweisen.

10

15. Verfahren zur Verringerung von Blushing-Effekten bei der Aushärtung einer
zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzung, deren Härter-Kompo-
nente mindestens ein Polyamin mit mindestens einer primären Amino-
gruppe enthält, indem der Harz-Komponente ein Aldehyd, insbesondere
Benzaldehyd oder ein Aldehyd der Formel (II), zugegeben wird,

15



wobei R¹ und R²

entweder unabhängig voneinander jeweils für einen einwertigen
Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 C-Atomen stehen,

oder zusammen für einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 4

20

bis 12 C-Atomen stehen, der Teil eines, gegebenenfalls substituier-
ten, carbocyclischen Rings mit 5 bis 8, bevorzugt 6, C-Atomen ist;
R³ für ein Wasserstoffatom oder für eine Arylalkyl- oder Cycloalkyl- oder
Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen, insbesondere für ein Wasserstoff-
atom, steht; und

25

Z für eine Ester-, Ether-, tertiäre Amino- oder Amidogruppe mit bis zu 31
C-Atomen steht, wobei diese gegebenenfalls zusätzliche Ether-
Sauerstoffe aufweisen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/068333

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G59/40
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2007/224362 A1 (BRIAND REMI [US] ET AL) 27 September 2007 (2007-09-27) the whole document	1-15
A	----- GB 960 236 A (SHELL INT RESEARCH) 10 June 1964 (1964-06-10) the whole document	1-15
A	----- US 3 331 795 A (HOPPER THEODORE R) 18 July 1967 (1967-07-18) the whole document	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 February 2011

Date of mailing of the international search report

25/02/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Marquis, Damien

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/068333

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007224362	A1	27-09-2007	CA 2630584 A1 01-11-2008
			CN 101333402 A 31-12-2008
			EP 1988130 A2 05-11-2008
			KR 20080097344 A 05-11-2008

GB 960236	A	10-06-1964	BE 607212 A
			CH 417571 A 31-07-1966
			DE 1297267 B 12-06-1969
			NL 137360 C
			NL 268255 A

US 3331795	A	18-07-1967	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/068333

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08G59/40
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08G

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2007/224362 A1 (BRIAND REMI [US] ET AL) 27. September 2007 (2007-09-27) das ganze Dokument -----	1-15
A	GB 960 236 A (SHELL INT RESEARCH) 10. Juni 1964 (1964-06-10) das ganze Dokument -----	1-15
A	US 3 331 795 A (HOPPER THEODORE R) 18. Juli 1967 (1967-07-18) das ganze Dokument -----	1-15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Februar 2011

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/02/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Marquis, Damien

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/068333

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2007224362	A1	27-09-2007	CA	2630584 A1	01-11-2008
			CN	101333402 A	31-12-2008
			EP	1988130 A2	05-11-2008
			KR	20080097344 A	05-11-2008

GB 960236	A	10-06-1964	BE	607212 A	
			CH	417571 A	31-07-1966
			DE	1297267 B	12-06-1969
			NL	137360 C	
			NL	268255 A	

US 3331795	A	18-07-1967	KEINE		
