



Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 G 59/70

DEUTSCHES PATENTAMT

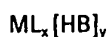
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 08 G / 338 526 5	(22)	09.03.90	(44)	01.08.91
(71)	Carl Zeiss JENA GmbH, Carl-Zeiss-Straße 1, O - 6900 Jena, DE				
(72)	Böttcher, Axel, Dipl.-Chem.; Dathe, Klaus, Dr.; Fedtke, Manfred, Prof.; Döring, Manfred, Dr.; Uhlig, Egon, Prof.; Nestler, Bernd, Dr., DE				
(73)	Carl Zeiss JENA GmbH, O - 6900 Jena; Technische Hochschule Leuna - Merseburg, O - 4200 Merseburg; Friedrich-Schiller-Universität, O - 6900 Jena, DE				

(54) Verfahren zur Polymerisation von Epoxidverbindungen

(55) Epoxidverbindung; Reaktion, beschleunigend; Lewis-Base; Metallkomplexverbindung; Polymerisationsinitiiierung, mehrstufig; Polymerisation, doppellatent; Chelatligandenabspaltung; Lewis-Base-Aktivierung; Lewis-Base H-acid; Chelatkomplex-Komplexbildungskonstante

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polymerisation von Epoxidverbindungen mittels einer die Reaktion beschleunigenden Lewis-Base. Dies erfolgt, indem eine epoxidische Verbindung, z. B. Diglycidether des Bisphenol-A mit einer Metallkomplexverbindung der allgemeinen Formel



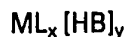
versetzt und Energie zugeführt wird. Dabei sind M – ein Metallion, L – ein Chelatligand, z. B. Acetylacetonat, HB – eine H-acide Lewis-Base, x – eine natürliche Zahl analog der Wertigkeit des Metallions, y – eine natürliche Zahl. Es wird eine mehrstufige Initiierung der Polymerisation bei Temperaturen kleiner/gleich 140°C realisiert. Diese doppellatente Polymerisation zeichnet sich aus

- durch Abspaltung des Chelatliganden bei leicht erhöhter Temperatur, dieser wirkt als Härter
- Aktivierung der Lewis-Base bei weiterer Temperaturerhöhung.

Es ist zu verzeichnen, daß normalerweise sehr stabile Chelatkomplexe – ersichtlich aus der Komplexbildungskonstante – in Verbindung mit epoxidischen Verbindungen zu sehr reaktiven Beschleunigern von Polymerisationsreaktionen werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Polymerisation von Epoxidverbindungen mittels einer die Reaktion beschleunigenden Lewis-Base, **gekennzeichnet dadurch**, daß 100 Gewichtsteile der epoxidischen Verbindung mit 0,01 bis 50 Gewichtsteilen einer Metallkomplexverbindung der allgemeinen Formel



versetzt und Energie zugeführt werden, wobei

- M ein Metallion
 - L ein Chelatligand
 - HB eine H-acide Lewis-Base
 - x eine natürliche Zahl analog der Wertigkeit des Metallions
 - y eine natürliche Zahl sind.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als epoxidische Verbindungen Epoxidverbindungen mit mindestens zwei Epoxydgruppen im Molekül eingesetzt werden.
 3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Chelatligand Acetylaceton oder eine Carbonsäure verwendet wird.
 4. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Lewis-Base ein H-acides Pyridin, Imidazol, Tetrahydrofuran, Alkohol, Keton, Thioether oder ein Mercaptan verwendet wird.
 5. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die H-aciden Lewis-Basen über Stickstoff- und/oder Sauerstoff-Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die H-aciden Lewis-Basen über Stickstoff- und/oder Sauerstoff und/oder Schwefel- und/oder Phosphor-Atome bzw. Wasserstoffbrücken an die Metallchelate-Verbindung gebunden sind.
 6. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Chelatligand über Stickstoff- und/oder Sauerstoff- und/oder Schwefel- und/oder Phosphor-Atome bzw. Wasserstoffbrücken an den Metallkomplex gebunden sind.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Polymerisationsverfahren von epoxidischen Verbindungen mittels einer die Reaktion beschleunigenden Lewis-Base, welches durch die Art seines ablaufenden Reaktionsmechanismus es ermöglicht, die Polymerisation der epoxidischen Verbindungen so zu gestalten, daß universell einsetzbare Klebe-, Schicht- und Formmassen für die Medizin, den Umweltschutz, besonders aber für die Justierung von Klebteilen in der optischen Industrie hergestellt werden können.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Aus der Fach- und Patentliteratur ist bekannt, daß Lewis-Basen, wie beispielsweise Imidazole sehr reaktive Beschleuniger von Polymerisationsreaktionen Epoxid- bzw. Oxiran-Gruppen enthaltender Materialien sind (Ricciardi, F. et. al., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1983, 21, 1475-1490; Farkas, A. et. al., J. Appl. Polym. Sci. 1968, 12, 159-68).

Nachteilig an diesen Lösungen erwies sich besonders die starke Temperaturerhöhung während des Polymerisationsvorganges, die

- zu einer unerwünschten Verfärbung der Polymermassen

- Strehmel, V., Diss. 1985, Technische Hochschule Leuna-Merseburg
- D.J. Filippo, G.V. Van der Sande, J.B. Uhlmann, D.R., J. Appl. Polym. Sa 1988, 35, 2, 485

- und zu Inhomogenitäten innerhalb der Polymermasse führt.

In der DE-OS 2810428 wird eine Möglichkeit aufgezeigt, die große Reaktivität der eingesetzten Lewis-Basen gegenüber polymerisationsfähigen epoxidischen Verbindungen durch Zugabe von Lösungsmitteln „aus der Gruppe Methanol, Ethanol oder Gemischen davon“ zu mildern.

Die Problematik der Lösung besteht

- in dem Erfordernis zusätzlicher Verarbeitungsschritte zur Entfernung des Lösungsmittels nach der Polymerisation
- im Entstehen eigenschaftsmindernder Hohlräume im Polymer, die die Wasseraufnahmefähigkeit steigern.

In den Patentschriften US 3636007; US 3792016; US 4101514 und DE 2300489 und US 3553166 wurden Imidazol-Metall-Verbindungen mit und ohne Zusatz in ihrer Wirkung als Lewis-Base zur reaktiven Beschleunigung von

Polymerisationsreaktionen untersucht. Diese Verbindungen stellen sehr stabile Koordinationspolymere dar und spalten daher auch erst bei relativ hohen Temperaturen Imidazol ab, das dann seine Wirkung als Lewis-Base entfaltet. Es wird kleiner 170°C keine beschleunigende Wirkung auf Epoxidharzmassen beobachtet. Die Problematik bei Polymerisationsreaktionen mit Epoxiden bei derartig hohen Temperaturen besteht im Auftreten von Ringspaltungsprodukten, die einen schlechten Netzwerkaufbau bewirken und somit negative Polymereigenschaften, wie Schwindungsverhalten, Wasseraufnahme u. ä. bedingen (s. a. Fedtke, M., Strehmel, V.: Acta Polymerica 40 [1989] 497).

Durch den Einsatz von Hilfsbasen können die Temperaturen gemildert und die Beschleunigungswirkung somit gesteuert werden. Der Einsatz derartiger Hilfsbasen besitzt jedoch folgende Nachteile:

- hohe ökonomische Aufwendungen, da diese Hilfsbasen sehr kostenintensiv sind
 - die Möglichkeit des Regierens der Hilfsbasen selbst mit den Epoxidsystemen (US 3553 166, US 3635 894).
- Aus den DE 20 198 16 und US 4 137 275 ist der Einsatz von Acetylacetonatokomplexen zur Polymerisation von Epoxidverbindungen auch in Gegenwart von Carbonsäureanhydriden bekannt. Nachteilig an diesen Lösungen ist ebenfalls die hohe Verarbeitungstemperatur größer 150°C. Neben der bereits aufgeführten Problematik bei Polymerisationsreaktionen mit Epoxiden bei derartig hohen Temperaturen bedeutet dies, daß es zu enormen Aufwendungen in der Verarbeitung führt und die Anwendungsbreite stark einschränkt, beispielsweise erscheint der Einsatz in speziellen Gebieten wie Elektrotechnik/Elektronik sehr fraglich. In der DE 2525 246 wird beispielsweise Cr(acac)₃; acac=acetylacetonat als Härterssystem für Epoxidharzmassen beschrieben. Nachteilig dabei ist, daß neben der Oxiransauerstoffverbindung zusätzlich eine labile Wasserstoffverbindung vorhanden sein muß, um eine Polymerisation oder Aushärtung zu erreichen. Ein weiterer Nachteil derartiger Mischungen besteht darin, daß mit Zugabe des Härters oftmals, z. B. bei Epoxidverbindungen die Polymerisation einsetzt. Es können somit keine lagerfähigen Polymermischungen gewährleistet werden, s. Tänzer, Fedtke, Acata Polymerica 1986, 37, 24-28. Bekannt ist auch die Überführung von Imidazolen in latente Härter und Beschleuniger durch Salzbildung mit unterschiedlichen Säuren, wie Polycarbonsäure (US 3746 686), Isocyanursäure (DE 2811 764). Die besondere Problematik dieser Lösungen besteht
- in der hohen toxischen Wirkung dieser Imidazolverbindungen
 - im vorzeitigen Polymerisationsabbruch durch die Anwesenheit von Anionen
 - damit verbunden im Auftreten eines erhöhten Monomeranteils im polymeren Epoxid und solcher Parameter, wie Ausschwitzung und erhöhte Wasseraufnahme.

In der DD-PS 277 081 wird ein Verfahren zur Herstellung von zweistufig aushärtenden Klebstoffen auf der Basis einer härtenden Mischung eines Isocyanates mit einem Thiol, dem zusätzlich eine Mischung eines Thiol/En-Systems zugefügt wird, vorgestellt. Nachteilig an dieser Lösung ist, daß es sich hierbei um ein Mehrkomponentensystem handelt. Die Wirkung als zweistufig aushärtender Klebstoff besteht lediglich im Zusammenmischen zweier an sich bekannter Härtungsmischungen und in der photochemischen Fixierung. Eine weitere Problematik besteht in der Verwendung der hochgiftigen Einzelkomponenten, wie Isocyanate und Thiole.

Die generelle Problematik bei der Verwendung von Imidazolen als Beschleuniger besteht u. a. darin, daß bei ihrem Einsatz unabhängig, ob in freier oder gebundener Form, sofort eine vollständige Durchhärtung erfolgt. Daher existieren immer zwei Zustände der Harzmasse, zum einen der unvernetzte und zum anderen der völlig vernetzte Zustand. Dies gewährleistet zwar einen Einsatz als Form- und Schichtmaterial mit optimalen Gelzeiten, die auch je nach der Art des verwendeten Imidazols variiert werden können, jedoch ist es nicht möglich nach Zugabe des Beschleunigers eine Reaktionsphase der langsamen Aushärtung und damit verbunden eine individuelle Verarbeitungsphase, beispielsweise eine Justierphase beim Einpassen von zu verklebenden Teilen, vor der eigentlichen Härtungsphase einzusteuern.

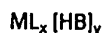
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Polymerisation von epoxidischen Verbindungen mittels einer Lewis-Base, welches die Herstellung von kostengünstigen Epoxidharzmassen ermöglicht. Der Einsatz dieser Epoxidharzmassen beispielsweise als Form-, Schicht-, oder Klebmasse erweist sich als äußerst effektiv, da auf Grund des ablaufenden Reaktionsmechanismus eine optimale Justierung der Form- oder Klebteile gegeben ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Polymerisation von epoxidischen Verbindungen mittels einer Lewis-Base als Initiator zu schaffen, der eine mehrstufige Initiierung der Polymerisation bei Temperaturen kleiner/gleich 140°C realisiert.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Polymerisation von Epoxidverbindungen mittels einer die Reaktion beschleunigenden Lewis-Base dadurch gelöst, daß 100 Gewichtsteile der epoxidischen Verbindung mit 0,01 und bis 50 Gewichtsteilen einer Metallkomplexverbindung der allgemeinen Formel



versetzt und Energie zugeführt werden, wobei

- M ein Metallion
- L ein Chelatligand
- HB eine H-acide Lewis-Base
- x eine natürliche Zahl analog der Wertigkeit des Metallions
- y eine natürliche Zahl sind.

Als epoxidische Verbindungen können Epoxidverbindungen mit mindestens zwei Epoxygruppen im Molekül eingesetzt werden. Es erweist sich als günstig, als Chelatliganden Acetylaceton oder eine Carbonsäure zu verwenden. Vorteilhafterweise kann als Lewis-Base ein H-acides Pyridin, Imidazol, Tetrahydrofuran, Alkohol, Keton, Thioether oder ein Mercaptan verwendet werden. Eine günstige Ausgestaltung der Lösung besteht darin, daß die H-aciden Lewis-Basen über Stickstoff- und/oder Sauerstoff- und/oder Schwefel- und/oder Phosphor-Atome bzw. Wasserstoffbrücken an die Metallchelate-Verbindung gebunden sind. Die Vorteile der Lösung ergeben sich in wesentlichen dadurch, daß

- eine Möglichkeit gegeben wird eine mehrstufige Polymerisation aufgrund einer doppelten Latenz zu gewährleisten
- die doppellatente Polymerisation nach folgendem Wirkungsmechanismus verläuft:
 - bei leicht erhöhter Temperatur Abspaltung des Chelatliganden; dieser wirkt im System als Härter, d. h. er leitet die Härtung ein
 - bei kurzzeitiger weiterer Temperaturerhöhung wird die Lewis-Base aktiviert, es erfolgt die beschleunigte Aushärtung der Epoxidharzmasse
- die Mischung daher bei Raumtemperatur beliebig Zeit lagerfähig ist.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nachfolgend an verschiedenen Ausführungsbeispielen erläutert werden:

In Tabelle 1 sind

- die jeweils verwendeten Epoxidverbindungen
- die jeweils verwendeten Additive mit den durch sie erzielten Gelzeiten
- die prozentuale Wasseraufnahme der polymerisierten Epoxidverbindung nach zweistündiger Erhitzung bei 100°C
- die prozentuale Acetonaufnahme nach vierstündiger Erhitzung bei Siedetemperatur
- die Glasübergangstemperatur T_g aufgeführt.

Tabelle 1

Bsp.	Epoxid- verbin- dung	Additiv	Tempera- tur [°C]	Gelzeit [min]	Wasser- aufnah- me [%]	Aceton- aufnah- me [%]	T_g [°C]
1	Digly- cidether der Bis- phenol-A	Me[ace- tylace- tonato] ₂ I ₂	RT	keine Ge- lierung	0,5	1,2	164
			80	145-fest			
			100	10-fest			
			120	6-fest			
2	Digly- cidether der Bis- phenol-A	Me[ace- tylaceto- nato] ₂ I ₂	RT	keine Ge- lierung	0,2	0,3	159
			80	165-fest			
			100	12-fest			
			120	8-fest			
3	Digly- cidether der Bis- phenol-A	Co[ace- tato] ₂ I ₂	RT	keine Ge- lierung	0,3	0,35	153
			60	90-fest			
			80	20-fest			
			90	2-fest			

I = Imidazol

Me = Bsp. 1: Co

Bsp. 2: Ni

Es wurden jeweils 1 mol der Epoxidverbindung mit 0,05 mol Additiv innig vermischt und mittels thermischer Energie polymerisiert.

Die Zuführung von Energie kann als thermische Energie, Licht, Mikrowellen, Strahlung, Laserenergie etc. erfolgen.

Besonders geeignete Beispiele als Additive sind folgende Metallkomplexe:

Bis(acetylacetonato)-Cobalt-II-diimidazol

Bis(acetylacetonato)-Nickel-II-diimidazol

Bis(acetylacetonato)-Zink-II-diimidazol

Bis(acetylacetonato)-Mangan-II-diimidazol

Bis(acetylacetonato)-Eisen-II-diimidazol

Bis(acetylacetonato)-Cobalt-II-didimethylimidazol

Bis(acetylacetonato)-Cobalt-II-dibenzimidazol

Bis(acetato)-Cobalt-II-diimidazol

Bis(2-ethylhexanto)-Cobalt-II-diimidazol

Bis(salicylaldehydo)-Cobalt-II-diimidazol

Die Anwendung der Metallkomplexe mit der polymerisierbaren Verbindung ist mit oder ohne den Zusatz von weiteren Additiven (z. B. Härter) oder Zusatzstoffe, z. B. Verstärkungsmaterialien oder Färbemittel möglich, d. h. die Polymermischungen sind multivariabel.

Aus der Tabelle 1 ist ersichtlich, daß der Beginn der Polymerisation, d. h. die Initiierungstemperatur durch die Wahl der Chelatliganden, bzw. die Wahl der H-aciden Lewis-Basen oder die Wahl des Metallions bestimmbar ist.

Die Reaktion zwischen dem Initiator und der polymerisierbaren Verbindung verläuft bei deutlich tieferen Temperaturen, als dies von der Komplexzersetzung aus der Literatur zu erwarten wäre.

Es wäre anzunehmen, daß der einzähnige Ligand $\leq$ die H-acide Lewis-Base $\leq$ Imidazol statt des Chelatliganden abgespalten wird, da bei der Betrachtung der Komplexstabilität Chelatliganden gegenüber Komplexen mit einzähnigen Liganden größere Gleichgewichtskonstanten aufweisen. So können die Stabilitäten bis nahezu 10^{10} mal größer sein, resultierend aus der Beziehung $G = -RT \ln K$, wobei K die Gleichgewichtskonstante darstellt. Die erhöhte Komplexstabilität bei Chelatliganden kann auch aus der Beziehung $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ anhand der Entropie ersehen werden; s. Cotton, Wilkinson, Anorganische Chemie, Verlag Chemie,

4. Aufl. Weinheim 1982, S. 73 f.; Hein, Chemie der Komplexverbindungen, Hirzel-Verlag Leipzig 1971, S. 322 f. Die Elementaranalyse beweist jedoch, daß der Chelatligand abgespalten wird. Bei einer thermischen Behandlung von $\text{Co}(\text{acetylacetonato})_2 \cdot 2\text{I}$ zerfällt dieser Metallkomplex bei 212°C unter Abspaltung von Acetylaceton. Es entsteht $(\text{CoI}_2)_x$, wobei x eine natürliche Zahl und I = Imidazol ist.

	$\text{Co}(\text{acetylacetonato})_2 \cdot 2\text{I}$		$\text{CoI}_2 + \text{acetylacetonato} \cdot 2\text{H}$	
	theor. %	erm. %	theor. %	erm. % C
CO	15,1	14,95	30,5	30,24
C	49,3	48,71	37,5	38,36
H	5,3	5,39	3,11	3,39
N	14,3	14,6	29,01	29,18
U_{eff}	5,10 B. M.		4,6 B. M.	

Die thermogravimetrische Untersuchung ergab einen Masseverlust von 51,3 M %.

Es ist weiterhin erkennbar, daß bei der Polymerisation von Epoxidverbindungen mittels der in der Tabelle aufgeführten Metall-Komplex-Verbindungen neben optimalen Gelzeiten auch eine reduzierte Wasseraufnahmefähigkeit und Acetonaufnahme gegenüber der Verwendung reiner Lewis-Basen, wie Imidazol (Wasseraufnahmefähigkeit = 3,2 %, Acetonaufnahme = 8,1 %) zu verzeichnen ist. Neben der doppelten Latenz besitzen die erfindungsgemäßen Mischungen noch weitere Vorteile, z. B. in der Anwendung als Klebstoffmasse, wobei nach der Abspaltung der H-aciden Verbindung aus dem Additiv die Polymermasse so viskos wird, daß eine Justierung der zu klebenden Teile möglich ist und der zweite aktivierende Schritt zu einer schnellen Aushärtung führt. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß ein normalerweise sehr stabiler Chelatkomplex – ersichtlich aus der Komplexbildungskonstante – in Verbindung mit Epoxidverbindungen zum sehr reaktiven Beschleuniger der Polymerisationsreaktion wird.