(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 198 59 825 B4** 2016.03.17

(12) # Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **198 59 825.4**
(22) Anmeldetag: **23.12.1998**
(43) Offenlegungstag: **02.03.2000**
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: **17.03.2016**

(51) Int Cl.: ***C08G 8/36*** (2006.01)
C08G 61/06 (2006.01)
C08G 65/18 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
263957/98 **01.09.1998** **JP**

(73) Patentinhaber:
Kanagawa University, Yokohama, Kanagawa, JP

(74) Vertreter:
HOFFMANN - EITLE Patent- und Rechtsanwälte PartmbB, 81925 München, DE

(72) Erfinder:
Nishikubo, Tadatomi, Fujisawa, Kanagawa, JP;
Kameyama, Atsushi, Yokohama, Kanagawa, JP

(56) Ermittelter Stand der Technik:

US	**4 104 433**	**A**
US	**3 846 375**	**A**
WO	**97/ 19 138**	**A1**

NISHIKUBO, Tadatomi ; KAMEYAMA, Atsushi ; YAMAMOTO, Yuko : Polyaddition of bisoxetane with diacyl chlorides using quaternary ammonium salts : a novel synthesis of polymers carrying pendant chloromethyl group. In: Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 31, 1993, No. 6, S. 1639-1641

(54) Bezeichnung: **Härtbare Zusammensetzung**

(57) Hauptanspruch: Härtbare Zusammensetzung, die eine polyfunktionelle Oxetan-Verbindung und eine Polyphenol-Verbindung oder ein Phenolharz umfasst, worin die polyfunktionelle Oxetan-Verbindung in einem Äquivalentverhältnis der Oxetanyl-Gruppe zu der Hydroxyl-Gruppe der Polyphenol-Verbindung oder des Phenolharzes von 0,5 bis 2,0 eingesetzt wird.

Beschreibung

1. Fachgebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine härtbare Zusammensetzung, die eine Bisphenol-Verbindung oder ein Phenolharz als härtbare Komponente enthält, worin die polyfunktionelle Oxetan-Verbindung in einem Äquivalentverhältnis der Oxetanyl-Gruppe zu der Hydroxyl-Gruppe der Polyphenol-Verbindung oder des Phenolharzes von 0,5 bis 2,0 eingesetzt wird.

2. Stand der Technik

[0002] Es ist bekannt, daß cyclische Ether-Verbindungen aus einem 3-gliedrigen oder 4-gliedrigen Ring aufgrund der Ringdistorsionsenergie und der starken Elektronenanziehungskraft des endocyclischen Sauerstoffatoms eine unausgeglichene elektrische Ladungsverteilung haben und somit hohe Reaktivität aufweisen. Vor allem Epoxy-Verbindungen mit dreigliedriger Ringetherstruktur reagieren leicht mit verschiedenen nukleophilen Reagenzien und elektrophilen Reagenzien und werden in großem Umfang in organischen Synthesereaktionen eingesetzt. Andererseits ist auch bekannt, daß Oxetan-Verbindungen, d. h. cyclische Ether-Verbindungen mit 4-gliedrigem Ring leicht eine Ringöffnungspolymerisation mit Lewissäuren, usw. als Initiator unter Erhalt von Polyethern mit hohem Molekulargewicht eingehen können; eine Additionsreaktion, usw. unter Verwendung von Oxetan-Verbindungen wurde aber bisher nicht beschrieben.

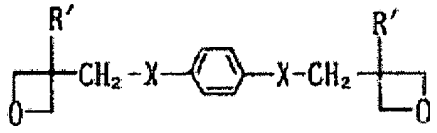
[0003] WO 97/19138 A1 beschreibt eine duroplastische Beschichtungszusammensetzung, die ein Polymer, das gegenüber Oxetangruppen reaktiv ist, und ein oxetangruppenhaltiges Vernetzungsmittel mit einer Oxetanfunktionalität von größer 1 umfasst. Es werden u. a. hydroxylgruppenhaltige Polymere als geeignete Polymere, die gegenüber Oxetan reaktiv sind, verwendet. Das Dokument beschreibt jedoch keine Polyphenolverbindung oder ein Phenolharz, welche als Vernetzungsmittel für die polyfunktionelle Oxetanverbindung verwendet wird.

[0004] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung einer neuen Verwendung einer Oxethan-Verbindung als cyclische Ether-Verbindung mit einem 4-gliedrigen Ring in Reaktionen.

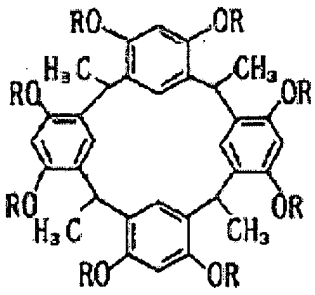
[0005] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung kann durch eine härtbare Zusammensetzung gelöst werden, welche eine polyfuktionelle Oxetan-Verbindung und eine Polyphenol-Verbindung oder ein Phenolharz umfaßt, worin die polyfunktionelle Oxetan-Verbindung in einem Äquivalentverhältnis der Oxetanyl-Gruppe zu der Hydroxyl-Gruppe der Polyphenol-Verbindung oder des Phenolharzes von 0,5 bis 2,0 eingesetzt wird. In der härtbaren Zusammensetzung kann vorzugsweise außerdem eine quaternäre Onium-Verbindung oder ein Kronenether-Komplex als Härtekaralysator enthalten sein.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

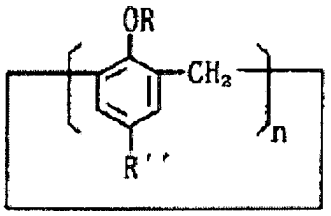
[0006] Polyfunktionelle Oxetan-Verbindungen zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung umfassen Oxetan-Verbindungen, die bifunktionelle oder höher funktionelle Gruppen haben, z. B. eine Bisoxetan-Verbindung [I], die durch die folgende allgemeine Formel dargestellt wird:

[I] 

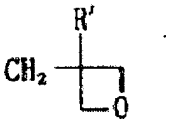
ein Calix[4]resorcinaren-Derivat [II], das 3-(C_{1-4}-alkyl)-3-oxetanylmethoxy-Gruppen hat und das durch die folgende allgemeine Formel dargestellt wird:

[II] 

und ein p-(C_{1-4}-alkyl)-calixaren-Derivat [III], das 3-(C_{1-4}-alkyl)-3-oxetanylmethoxy-Gruppen hat und durch die folgende allgemeine Formel dargestellt wird:

[III] 

worin R eine Gruppe ist, durch die folgende allgemeine Formel dargestellt wird:



wobei in allen Formeln [I] bis [III] R' und R" jeweils eine C_{1-4}-alkyl-Gruppe ist; X eine CH_2O-Gruppe oder eine COO-Gruppe ist; und n eine ganze Zahl von 4 bis 12, vorzugsweise von 6 bis 8 ist.

[0007] Eine Bisoxetan-Verbindung [I], die durch die vorstehende allgemeine Formel dargestellt wird, kann hergestellt werden, indem 1 mol 3-C_{1-4}-alkyl-3-methyloloxetan, z. B. 3-Methyl-3-methyloloxetan, 3-Ethyl-3-methyloloxetan, usw. mit 2 mol p-Xylylendihalogenid oder Terephthalsäuredihalogenid umgesetzt wird. Die Reaktion kann in Gegenwart eines quaternären Ammoniumsalzes, eines tertiären Amins oder dgl. als Katalysator durchgeführt werden. Im Fall von p-Xylylendihalogenid kann NaOH, KOH oder dgl. mitverwendet werden.

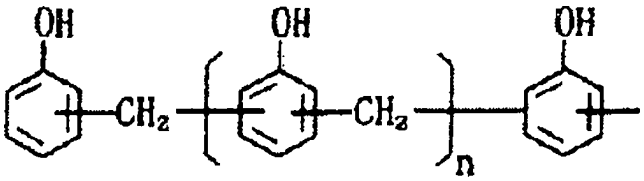
[0008] Das Calix[4]resorcinaren-Derivat [II], das Oxetan-Ringe hat, oder das p-C_{1-4}-alkyl-calixaren-Derivat [III], das Oxetan-Ringe hat, die durch vorangehenden Formeln dargestellt werden, können durch Umsetzung von Calix[4]resorcinaren oder p-C_{1-4}-alkyl-calixaren mit 3-C_{1-4}-alkyl-3-methyloloxetan hergestellt werden.

[0009] Eine Härtereaktion dieser polyfunktionellen Oxetan-Verbindungen kann durch eine Polyphenol-Verbindung oder eine Phenolharz durchgeführt werden.

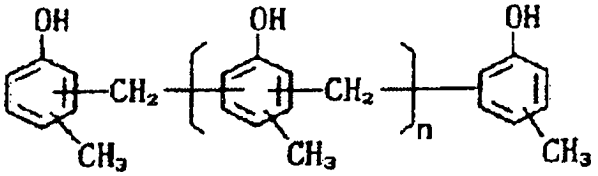
[0010] Polyphenol zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung umfaßt z. B. Bisphenol-Verbindungen wie Bisphenol A oder seine 3,3',5,5'-Tetrachlor-substituierte Verbindung, Bisphenol F, Bisphenol AF, Bisphenol S oder seine 3,3',5,5'-Tetrabrom-substituierte Verbindung, hydriertes Bisphenol A, Bisphenol, usw.; Trisphenol-Verbindungen wie z. B. 4,4',4"-Methylidentrisphenol, 4,4',4"-Ethylidentrisphenol, usw.; und Calix[4]resorcinaren, p-Methylcalix[6]aren, p-t-Butylcalix[8]aren, Poly(o-, m- oder p-hydroxystyrol), usw.

[0011] Wenn Calixarene, z. B. Calix[4]resorcinaren, p-C_{1-4}-alkyl-calixaren, usw. aus diesen Polyphenol-Verbindungen als Vernetzungsmittel verwendet werden, können gehärtete Produkte, insbesondere mit einer höheren Vernetzungsdichte und einer höheren Glasübergangstemperatur (Tg) erhalten werden.

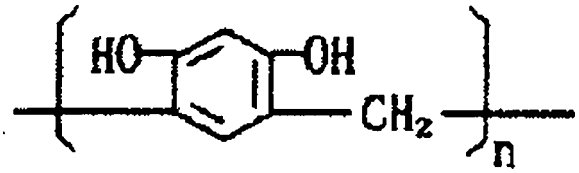
[0012] Ein Phenolharz zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung umfaßt z. B. Phenolharz vom Novolak-Typ, das durch die folgende allgemeine Formel dargestellt wird:



Novolakharz vom Cresol-Typ, das durch die folgende allgemeine Formel dargestellt wird:



und Phenolharz vom Resorcin-Typ, das durch die folgende allgemeine Formel dargestellt wird:



[0013] In diesen verschiedenen Phenolharzen kann neben dem einfachen Phenol als Phenol-Verbindung mindestens eine der Verbindungen o-, m- oder p-Cresol, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Xylenol, p-tert-Butylphenol, p-Phenylphenol, Resorcin, usw. verwendet werden.

[0014] Eine polyfunktionelle Oxetan-Verbindung wird in einem Äquivalentverhältnis von 0,5 bis 2,0, vorzugsweise 0,8 bis 1,5, bevorzugter 1,0 der Oxetanyl-Gruppe zu den Hydroxyl-Gruppen der Polyphenol-Verbindung oder des Phenolharzes eingesetzt.

[0015] Eine Härtereaktion einer Polyphenol-Verbindung oder eines Phenolharzes durch eine polyfunktionelle Oxetan-Verbindung kann bei einer Temperatur von etwa 90° bis etwa 250°C, vorzugsweise etwa 150° bis etwa 190°C für etwa 30 min bis etwa 8 h, vorzugsweise etwa 30 min bis etwa 6 h in Abwesenheit eines Härtekatalysators, vorzugsweise aber in Gegenwart eines quaternären Oniumsalz- oder Kronenether-Komplex-Katalysators durchgeführt werden, wobei ein Anstieg im Härtegrad oder eine Verkürzung der Härtezeit beobachtet werden kann.

[0016] Quaternäres Oniumsalz als Katalysator kann durch die folgende allgemeine Formel dargestellt werden; quaternäre Phosphoniumsalze können bevorzugt eingesetzt werden:

$(R_1R_2R_3R_4N)^+X^-$ oder $(R_1R_2R_3R_4P)^+X^-$

worin R_1 bis R_4 jeweils eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxy-Gruppe, eine Aryl-Gruppe, eine Alkylaryl-Gruppe eine Aralkyl-Gruppe oder eine Polyoxyalkylen-Gruppe sind oder zwei oder drei von ihnen zusammen mit N oder P eine heterocyclische Struktur bilden können; und X^- ein Anion wie z. B. Cl^-, Br^-, I^-, HSO_4^-, $H_2PO_4^-$, $RCOO^-$, $ROSO2^-$, RSO_2^-, $ROPO_2H^-$, CO_3^-, usw. ist.

[0017] Typischerweise umfaßt er quaternäre Ammoniumsalze wie z. B. Tetrabutylammoniumbromid, Tetrabutylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumjodid, Tetraethylammoniumbromid, Tetraethylammoniumchlorid, Tetraethylenammoniumjodid, n-Dodecyltrimethylammoniumbromid, Octadecyltrimethylammoniumbromid, Trimethylbenzylammoniumbromid, Cetyldimethylbenzylammoniumchlorid, Cetylpyridiniumbromid, Cetylpyridiniumsulfat, Tetraethylammoniumacetat, Trimethylbenzylammoniumbenzoat, Trimethylbenzylammoniumborat, 5-Benzyl-1,5-diaza-bicyclo[4,3,0]-5-noneniumchlorid, 5-Benzyl-1,5-diazabicyclo[4,3,0]-5-noneniumtetrafluorborat, usw.; quaternäre Phosphoniumsalze, z. B. Tetraphenylphosphoniumchlorid, Benzyltriphenylphosphoniumbromid, Benzyltriphenylphosphoniumchlorid, Triphenylmethoxymethylphosphoniumchlorid, Triphenylmethylcarbonylmethylphosphoniumchlorid, Triphenylethoxycarbonylmethylphosphoniumchlorid, Trioctylbenzylphosphoniumchlorid, Trioctylmethylphosphoniumchlorid, Trioctylethylphosphoniumacetat, Tetraoctylphosphoniumchlorid, Trioctylethylphosphoniumdimethylphosphat usw.

[0018] Eine Härtereaktion einer polyfunktionellen Oxetan-Verbindung durch eine Polyphenol-Verbindung oder Phenolharz kann auch in Gegenwart eines Kronenether-Komplexes als Katalysator durchgeführt werden. Kronenether zu diesem Zweck umfassen beispielsweise 12-Krone-4, 15-Krone-5, 18-Krone-6, Dibenzo-18-krone-6, 21-Krone-7, 24-Krone-8, usw., die als Komplexe mit organischen oder anorganischen Salzen, z. B. KF, KCl, KBr, CsF, CsCl, CsBr, Kaliumthiocyanat, Natriumphenoxid, Kaliumphenoxid, Natriumbenzoat, Kaliumbenzoat, Natriumacetat, Kaliumacetat, usw. verwendet werden.

[0019] Der quaternäre Oniumsalz- oder Kronenether-Komplex-Katalysator kann in einer Menge von etwa 1 bis etwa 20 Mol-%, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 10 Mol-%, bezogen auf die polyfunktionelle Oxetan-Verbindung, eingesetzt werden. Bei über etwa 20 Mol-% kann kein weiterer merklicher Effekt erzielt werden.

[0020] Eine Härtereaktion in Gegenwart oder Abwesenheit eines solchen Katalysators wird durch Auflösen der polyfunktionellen Oxetan-Verbindung, der Polyphenol-Verbindung oder des Phenolharzes (und des Härtekatalysators) in einem Lösungsmittel wie z. B. Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon, usw. und Auftragen der Lösung auf ein geeignetes Substrat, anschließendes Trocknen bei Raumtemperatur bis etwa 110°C und Erwärmen unter den oben genannten Härtereaktionsbedingungen durchgeführt oder kann auch durch Vermischen mit Walzen, z. B. mit einem Dreiwalzenmischer, usw. durchgeführt werden, wobei nicht immer ein Lösungsmittel erforderlich ist.

[0021] Die vorliegende härtbare Zusammensetzung zeichnet sich nicht nur durch Dimensionsstabilität aufgrund einer geringen Volumenschrumpfung während des Härtens, sondern auch durch Wärmebeständigkeit aus. Wie in den folgenden Beispielen 10 und 11 angegeben ist, scheint dies auf der Tatsache zu beruhen, daß, während die Additionsreaktion des Oxetan-Rings mit der Phenol-Gruppe fortschreitet, eine Umesterung zwischen den resultierenden alkoholischen Hydroxyl-Gruppen und intramolekularen Ester-Gruppen in der letzten Stufe der Additionsreaktion stattfindet, was zur einem effektiven Auftreten einer Vernetzungsreaktion führt.

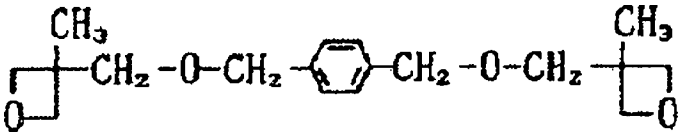
BEVORZUGTE AUSFÜHRUNGSFORMEN DER ERFINDUNG

[0022] Die vorliegende Erfindung wird nun nachfolgend unter Bezugnahme auf Referenzbeispiele und Beispiele im Detail beschrieben.

REFERENZBEISPIEL 1

[0023] 14,17 g (0,053 mol) p-Xylylendibromid, aufgelöst in 320 ml Toluol, 10,96 g (0,107 mol) 3-Methyl-3-methyloloxetan, 4,99 g (0,015 mol) Tetrabutylammoniumbromid und eine 50 Gew.-%ige wäßrige Natriumhydroxid-Lösung (NaOH 85 g/H_2O 85 ml) wurden in einen Dreihalskolben mit einer Kapazität von 1 l eingefüllt, dann wurde das Gemisch bei 50°C 2 h lang mit einem three-one-Motor kräftig gerührt.

[0024] Nach der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch in eine Toluol-Phase und eine wäßrige Phase getrennt, dann wurde die Toluol-Phase mit destilliertem Wasser gewaschen und über Nacht über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Toluols wurde der Rückstand einer präparativen Chromatographie unterzogen, wodurch 3,56 g 1,4-Bis[3-(3-methyloxetanyl)methoxymethyl]benzol [BMOB] mit der folgenden Formel als farblose transparente Flüssigkeit erhalten wurden [Ausbeute: 22%]:



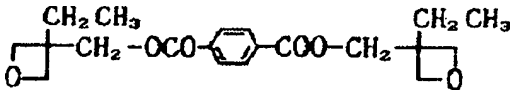
Infrarot-Absorptionsspektrum: 1253 cm^{-1} (C-O-C-Ether), 985 cm^{-1} (C-O-C cyclischer Ether).
^{1}H-NMR (200 MHz, TMS, $CDCl_3$) δ (ppm): 1,34 (s, 6,0H, -C<u>H</u>$_3$), 3,53 (s, 4,0H, C-C<u>H</u>$_2$-OCO), 4,45 (d, 2,1H, J = 5,9 Hz, -C<u>H</u>$_2$-O-, Oxetan), 4,65 (d, 2,0H, J = 5,9 Hz, -C<u>H</u>$_2$-O-, Oxetan), 8,14 (s, 4,0H, aromatisches H).

REFERENZBEISPIEL 2

[0025] 31,95 g (0,350 mol) 3-Ethyl-3-methyloloxetan wurden in einem abtrennbaren Dreihalskolben mit einem Fassungsvermögen von 500 ml gegeben, dann wurden 100 ml Tetrahydrofuran zum Auflösen von 3-Ethyl-3-methyloloxethan zugesetzt. Danach wurden 35,57 g (0,175 mol) Terephthalsäuredichlorid, das mit 100 ml Tetrahydrofuran verdünnt war, tropfenweise unter Eiskühlung über einen Zeitraum von 20 min zu der Lösung gegeben. Darüber hinaus wurden 53,13 g (0,525 mol) Triethylamin, verdünnt mit 100 ml Tetrahydrofuran, unter Eiskühlung über einen Zeitraum von etwa 20 min tropfenweise zugesetzt; danach wurde das Gemisch unter Eiskühlung etwa 3 h lang gerührt.

[0026] Nach der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch in 500 ml destilliertes Wasser gegossen, um das Produkt auszufällen, worauf eine Filtration, Umkristallisieren aus einem Lösungsmittelgemisch aus n-Hexan-Methylethylketon (Volumenverhältnis = 1:1) und Trocknung bei 60°C unter reduziertem Druck für 10 h folgte;

dadurch wurden 23,41 g Bis[3-(3-ethyloxetanyl)methyl]terephthalat [BEOT] mit der folgenden Formel als weiße Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 126,0° bis 127,0°C (Ausbeute: 40%) erhalten.



Infrarot-Absorptionsspektrum: 1711 cm^{-1} (C=O), 1509 cm^{-1} (C=C aromatisch), 1253^{-1} (C-O-C Ether), 985 cm^{-1} (C-O-C cyclischer Ether).
^{1}H-NMR (200 MHz, TMS, $CDCl_3$) δ (ppm): 1,44 (s, 6,0H, $-CH_3$), 4,43 (s, 4,0H, C-CH_2-O), 4,49~4,65 (m, 12,2H, $-CH_2$-O-, Oxetan, -CH_2-aromatisch), 8,14 (s, 4,0H, aromatisches H).

BEISPIEL 1

[0027] 0,05 g Calix[4]resorcinaren-Derivat, das 3-Ethyl-3-oxetanylmethoxy-Gruppen hat (0,167 mmol, ausgedrückt als Oxetanyl-Gruppe), 0,04 g Bisphenol A (0,167 mmol, ausgedrückt als Phenol-Gruppe) und Tetraphenylphosphoniumbromid (0,01 mmol) wurden in eine Probenflasche abgewogen und in 0,3 ml Tetrahydrofuran aufgelöst.

[0028] Die Tetrahydrofuran-Lösung wurde auf KBr-Platten aufgetragen und bei Raumtemperatur getrocknet, dann jeweils für 5 h auf 150°C, 170°C oder 190°0 erwärmt. Gleichzeitig wurde von Zeit zu Zeit die Absorption, die der Etherbindung von Oxetan zuzuordnen ist, bei 970 cm^{-1} durch Infrarot-Absorptionsspektroskopie gemessen, um die Reaktivität zu bestimmen.

[0029] Die Reaktivität nahm mit steigender Reaktionszeit und Reaktionstemperatur zu, die Reaktivität erreichte nach 5-stündiger Reaktion etwa 45% bei 150°C, etwa 50% bei 170°C und etwa 65% bei 190°C. Es wurde festgestellt, daß jeder der Polymerfilme nach der 5-stündigen Reaktion in vier Lösungsmittelarten, d. h. Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methyl-2-pyrrolidon unlöslich war, was zeigte, daß eine Vernetzungsreaktion aufgetreten war.

BEISPIEL 2

[0030] Es wurde 0,033 g Phenolharz vom Novolak-Typ (0,3 mmol, ausgedrückt als Phenolharz) anstelle von Bisphenol A in Beispiel 1 verwendet. Die Reaktivität erreichte nach 5-stündiger Reaktion etwa 30% bei 150°C, etwa 55% bei 170°C und etwa 60% Bei 190°C. Nach der 5-stündigen Reaktion wurde festgestellt, daß jeder der Polymerfilme in den Lösungsmitteln wie in Beispiel 1 unlöslich war, was zeigte, daß eine Vernetzungsreaktion aufgetreten war.

BEISPIEL 3

[0031] 0,022 g Phenolharz vom Novolak-Typ, das in einem Mörser pulverisiert worden war (0,22 mmol, ausgedrückt als Phenol-Gruppe), 0,068 g BMOB, das in Referenzbeispiel 1 hergestellt worden war (0,22 mol, ausgedrückt als Oxetanyl-Gruppe) und 0,003 g (0,01 mmol) Triphenylphosphoniumbromid wurden in einer Probenflasche abgewogen und in 0,3 ml Tetrahydrofuran aufgelöst.

[0032] Die Tetrahydrofuran-Lösung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 verwendet und über vorher festgesetzte Zeiträume erwärmt. Die Reaktivität war etwas unter etwa 70% nach 8-stündiger Reaktion bei 150°C, etwa 80 bis etwa 85% nach 2- bis 3-stündiger Reaktion bei 170°C und etwas unter 90% nach einstündiger Reaktion bei 190°C. Es wurde festgestellt, daß jeder Polymerfilm nach Erwärmen über den vorher festgesetzten Zeitraum in den Lösungsmitteln von Beispiel 1 unlöslich war, was zeigte, daß eine Vernetzungsreaktion stattgefunden hatte.

BEISPIEL 4

[0033] 0,088 g p-Methylcalix[6]aren, das 3-Ethyl-3-oxetanylmethoxy-Gruppen hat (0,4 mmol, ausgedrückt als Oxetanyl-Gruppe), 0,072 g, 3,3',5,5'-Tetrachlorbisphenol A (0,2 mmol, ausgedrückt als Phenol-Gruppe) und 0,008 g (0,02 mmol) Tetraphenylphosphoniumchlorid wurden in eine Probenflasche abgewogen und in 1 ml Dimethylformamid aufgelöst.

[0034] Die Dimethylformamid-Lösung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 verwendet und für 5 h auf 170°C erwärmt. Die festgestellte Reaktivität lag etwas unter etwa 60%. Es wurde festgestellt, daß der resultierende Polymerfilm in Tetrahydrofuran, Dimethylformamid und N-Methyl-2-pyrrolidon unlöslich war, was zeigte, daß eine Vernetzungsreaktion aufgetreten war.

BEISPIEL 5

[0035] 0,104 g p-tert-Butylcalix[8]aren, das 3-Methyl-3-oxetanylmethoxy-Gruppen hat (0,4 mml, ausgedrückt als Oxetanyl-Gruppe), 0,072 g 3,3',5,5'-Tetrachlorbisphenol A (0,2 mmol, ausgedrückt als Phenol-Gruppe) und 0,008 g (0,2 mmol) Tetraphenylphosphoniumchlorid wurden in eine Probenflasche abgewoben und in 5 ml Dimethylacetamid aufgelöst.

[0036] Die Dimethylacetamid-Lösung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 verwendet und 5 h lang auf 180°C erwärmt. Die festgestellte Reaktivität war etwa 55%. Es wurde festgestellt, daß der resultierende Polymerfilm in Tetrahydrofuran, Dimethylformamid und Dimethylacetamid unlöslich war, was zeigt, daß eine Vernetzungsreaktion stattgefunden hatte.

BEISPIEL 6

[0037] Anstelle des in Beispiel 5 verwendeten 3,3',5,5'-Tetrachlorbisphenol A wurde 0,048 g Phenolharz vom Novolak-Typ (0,4 mmol, ausgedrückt als Phenol-Gruppe) verwendet. Mit 5-stündigem Erwärmen auf 190°C erreichte die Reaktivität etwa 45 Der resultierende Polymerfilm war ebenfalls in den drei Lösungsmittelarten unlöslich, was zeigte, daß eine Vernetzungsreaktion stattgefunden hatte.

BEISPIEL 7

[0038] 0,068 g im Handel erhältliches 1,4-Bis[(3-ethyl-3-oxetanyl)methoxymethyl]benzol [BEOB] (0,22 mmol, ausgedrückt als Oxetanyl-Gruppe), 0,048 g Novolakharz vom Cersol-Typ (0,44 mmol, ausgedrückt als Phenol-Gruppe) und 0,005 g (0,011 mmol) Tetraphenylphosphoniumbromid wurden in eine Probenflasche abgewogen und in 0,2 ml N-Methyl-2-pyrrolidon aufgelöst.

[0039] Die N-Methyl-2-pyrrolidon-Lösung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel eingesetzt und für 3 h auf 180°C erwärmt. Die bestimmte Reaktivität war etwas über 50%. Der resultierende Polymerfilm war ein zähhärtendes Produkt und es wurde festgestellt, daß er in Tetrahydrofuran, Dimethylformamid und Dimethylacetamid unlöslich war, was zeigte, daß eine Vernetzungsreaktion stattgefunden hatte.

BEISPIEL 8

[0040] Anstelle des in Beispiel 7 verwendeten Novolakharzes vom Cresol-Typ wurde 0,03 g Calix[4]resorcinaren (0,22 mmol, ausgedrückt als Phenol-Gruppe) verwendet. Die Reaktivität war etwas über 45%. Es wurde festgestellt, daß der resultierende Polymerfilm ebenfalls in den drei Lösungsmittelarten unlöslich war, was zeigte, daß eine Vernetzungsreaktion aufgetreten war.

BEISPIEL 9

[0041] Anstelle des in Beispiel 8 verwendeten Tetraphenylphosphoniumbromids als Katalysator wurde 0,005 g (0,011 mmol) 18-Krone-6/KBr verwendet. Die Reaktivität war etwa 30%. Es wurde festgestellt, daß der resultierende Polymerfilm ebenfalls in den drei Lösungsmittelarten unlöslich war, was zeigte, daß eine Vernetzungsreaktion stattgefunden hatte.

BEISPIEL 10

[0042] 0,080 g BEOT, das in Referenzbeispiel 2 hergestellt worden war (0,2 mmol, ausgedrückt als Oxetanyl-Gruppe), 0,081 g 3,3',5,5'-Tetrachlorbisphenol A (0,22 mmol, ausgedrückt als Phenol-Gruppe) und 0,005 g (0,011 mmol) Tetraphenylphosphoniumbromid wurden in eine Probenflasche abgewogen und in 0,2 ml N-Methyl-2-pyrrolidon aufgelöst.

[0043] Die N-Methyl-2-pyrrolidon-Lösung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 eingesetzt. Bei Erhitzen auf 180°C für 1 h war die bestimmte Reaktivität etwa 50%. Der resultierende Polymerfilm war ein zähhär-

tendes Produkt, und es wurde festgestellt, daß er in Tetrahydrofuran, Dimethylformamid und Dimethylacetamid unlöslich war, was zeigte, daß eine Vernetzungsreaktion stattgefunden hatte.

BEISPIEL 11

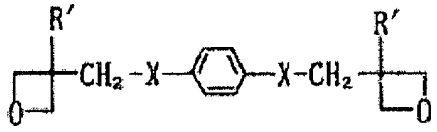
[0044] 0,080 g BEOT, das in Referenzbeispiel 2 hergestellt worden war (0,22 mmol, ausgedrückt als Oxetanyl-Gruppe), 0,048 g Novolakharz vom Cresol-Typ (0,44 mmol, ausgedrückt als Phenol-Gruppe) und 0,005 g (0,011 mmol) Tetraphenylphosphoniumbromid wurden in eine Probenflasche abgewoben und in 0,2 ml N-Methyl-2-pyrrolidon aufgelöst.

[0045] Die N-Methyl-2-pyrrolidon-Lösung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 eingesetzt. Bei einstündigem Erwärmen auf 180°C war die bestimmte Reaktivität etwas unter 40%. Der resultierende Polymerfilm war ein zähhärtendes Produkt, und es wurde festgestellt, daß er in Tetrahydrofuran, Dimethylformamid und Dimethylacetamid unlöslich war, was zeigte, daß eine Vernetzungsreaktion stattgefunden hatte.

Patentansprüche

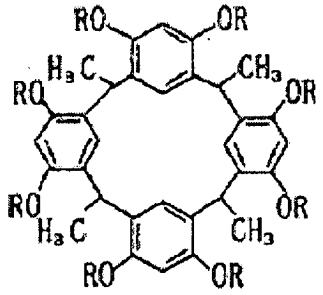
1. Härtbare Zusammensetzung, die eine polyfunktionelle Oxetan-Verbindung und eine Polyphenol-Verbindung oder ein Phenolharz umfasst, worin die polyfunktionelle Oxetan-Verbindung in einem Äquivalentverhältnis der Oxetanyl-Gruppe zu der Hydroxyl-Gruppe der Polyphenol-Verbindung oder des Phenolharzes von 0,5 bis 2,0 eingesetzt wird.

2. Härtbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der die polyfunktionelle Oxetan-Verbindung eine Bisoxetan-Verbindung ist, die durch die folgende allgemeine Formel [I] dargestellt wird:

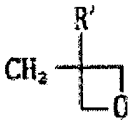
[I] 

worin R' eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, und X eine CH_2O-Gruppe oder eine COO-Gruppe ist.

3. Härtbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der die polyfunktionelle Oxetan-Verbindung ein Calix[4]resorcinaren-Derivat ist, das 3-(C_{1-4}-alkyl)-3-oxetanylmethoxy-Gruppen hat und durch die folgende allgemeine Formel [II] dargestellt wird:

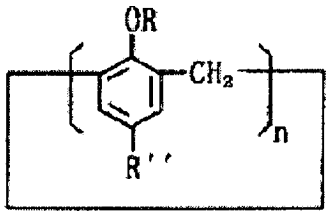
[II] 

worin R eine Gruppe ist, die durch die folgende allgemeine Formel dargestellt wird:

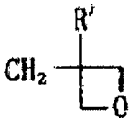


worin R' eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist.

4. Härtbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der die polyfunktionelle Oxetan-Verbindung ein p-C_{1-4}-alkyl-calixaren-Derivat ist, das 3-C_{1-4}-alkyl-3-oxetanylmethoxy-Gruppen hat und durch die folgende allgemeine Formel [III] dargestellt wird:

[III] 

worin R eine Gruppe ist, die durch die folgende allgemeine Formel dargestellt wird:



worin R' und R'' jeweils eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind und n eine ganze Zahl von 4 bis 12 ist.

5. Härtbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der die Polyphenol-Verbindung eine Bisphenol-Verbindung, eine Trisphenol-Verbindung, Calixarene oder Poly(hydroxystyrol) ist.

6. Härtbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der das Phenolharz ein Phenolharz vom Novolak-Typ, Cresol-Typ oder Resorcin-Typ ist.

7. Härtbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der die polyfunktionelle Oxetan-Verbindung in einem Äquivalentverhältnis der Oxetanyl-Gruppe zu der Hydroxyl-Gruppe der Polyphenol-Verbindung oder des Phenolharzes von 0,8 bis 1,5 eingesetzt wird.

8. Härtbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der außerdem ein quaternäres Oniumsalz oder ein Kronenether-Komplex als Härtekatalysator enthalten sind.

9. Härtbare Zusammensetzung nach Anspruch 8, in der das quaternäre Oniumsalz ein quaternäres Ammoniumsalz oder ein quaternätes Phosphoniumsalz ist.

10. Härtbare Zusammensetzung nach Anspruch 8, in der das quaternäre Oniumsalz oder der Kronenether-Komplex bezüglich der polyfunktionellen Oxetan-Verbindung in einem Anteil von 1 bis 20 Mol-% verwendet wird.

Es folgen keine Zeichnungen