

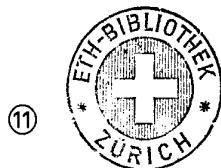


SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>: C 08 K 5/17  
C 08 G 59/50  
C 08 G 59/64  
C 08 L 63/00

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5



619 723

②1 Gesuchsnummer: 14586/75

⑦3 Inhaber:  
Rütgerswerke Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M.  
(DE)

②2 Anmeldungsdatum: 11.11.1975

⑦2 Erfinder:  
Dr. Elisabeth Kob, Letmathe/Sauerland (DE)  
Monika Kuhl, Hohenlimburg (DE)

②4 Patent erteilt: 15.10.1980

⑦4 Vertreter:  
E. Blum & Co., Zürich

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Addukten aus einer 4,4'-Diaminodiphenylmethan-enthaltenden Gemisch mit einer Epoxidverbindung sowie ihre Verwendung.

⑤7 Es werden Addukte eines Gemisches von 4,4'-Diaminodiphenylmethan und Xylylendiamin mit einer Epoxidverbindung hergestellt. Man erhält sie, indem man ein Amingemisch aus 4,4'-Diaminodiphenylmethan und Xylylendiamin im Molverhältnis von 2:3 bis 3:2 mit einer Glycidylverbindung von ein- oder mehrwertigen Phenolen oder Alkoholen im Verhältnis von 1 bis 4 Mol Amingemisch pro ein Epoxiäquivalent umsetzt. Es wird in der Wärme gearbeitet.

Die genannten Addukte können zum Härteln von Epoxidverbindungen verwendet werden.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Addukten eines Gemisches von 4,4'-Diaminodiphenylmethan und Xylylendiamin mit einer Epoxidverbindung, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Amingemisch aus 4,4'-Diaminodiphenylmethan und Xylylendiamin im Molverhältnis von 2:3 bis 3:2 mit einer Glycidylverbindung von ein- oder mehrwertigen Phenolen oder Alkoholen im Verhältnis von 1 bis 4 Mol Amingemisch pro ein Epoxiäquivalent in der Wärme umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von 4,4'-Diaminophenylmethan und Xylylendiamin 1:1 beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 2 Mol Amingemisch pro Epoxiäquivalent umsetzt.

4. Verwendung der nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 erhaltenen Addukte zum Härteln von Epoxidverbindungen.

5. Verwendung nach Anspruch 4 der gemäss Verfahren nach Anspruch 2 erhaltenen Addukte.

Kalthärtende Addukte auf Basis 4,4'-Diaminodiphenylmethan und Epoxidverbindungen bilden eine Härtegruppe, die aufgrund ihrer guten, lacktechnischen Eigenschaften in Kombination mit den handelsüblichen, bei Zimmertemperatur flüssigen Epoxidharzen, besonders aber wegen ihrer bekannt guten Chemikalienresistenz speziell gegen organische Säuren, wie z.B. verdünnte Essigsäure, in der Praxis weitverbreiteten Einsatz findet. Diese Härter sind jedoch in höchstem Masse lichtempfindlich, so dass mit ihnen ausgehärtete Epoxidharzsysteme nach kürzester Zeit und schon unter normalem Lichteinfluss eine gründliche bis dunkelbraune Färbung annehmen. Die oft erwünschte Herstellung hellfarbiger Anstrich- und Beschichtungssysteme auf dieser Basis ist aus diesem Grund unmöglich.

Eigene Versuche wurden angestellt, die Lichtbeständigkeit dieser Addukt-Härter zu verbessern, und zwar durch Kombination mit anderen, lichtstabilen Aminen, wie z.B. N-Aminoäthylpiperazin, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan, 3-Cyclohexylaminpropylamin, 2,2,4-(2,4,4)-Trimethylhexamethylendiamin oder 3-Aminomethyl-3,5,3-trimethylcyclohexylamin. Dadurch gelang es auch in einigen Fällen, eine Aufhellung der Eigenfärbung der Härter zu erreichen und ihre Lichtbeständigkeit zu verbessern, jedoch immer unter Beeinträchtigung der speziellen Resistenzen mit ihnen gehärteter Epoxidharzsysteme gegen organische Säuren, die diese Härtergruppe gerade so attraktiv machen.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass sich aus in bestimmten Molverhältnissen vorliegenden Mischungen von 4,4'-Diaminodiphenylmethan und Xylylendiamin Addukte mit Epoxidverbindungen herstellen lassen, welche Addukte sich zum beschleunigten Härteln von Epoxidverbindungen in der Kälte eignen und die eine helle Eigenfarbe besitzen und in Kombination mit Epoxidverbindungen zu Formteilen führen, deren Lichtempfindlichkeit stark reduziert ist, und die darüberhinaus die Vorteile der mit 4,4'-Diaminodiphenylmethan-Addukten gehärteten Systeme, wie gute Resistenz gegen Chemikalien, vor allem aber gegen organische Säuren, wie verdünnte Essigsäure, besitzen. Dazu lässt sich eine diesen Systemen bisher völlig fehlende Resistenz gegen Chromsäure und eine verbesserte Beständigkeit gegen andere anorganische Säuren, wie verdünnte Salpetersäure, verdünnte Schwefelsäure und verdünnte Phosphorsäure beobachten.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich nun auf ein Verfahren zur Herstellung von Addukten eines Gemisches von 4,4'-Diaminodiphenylmethan und Xylylendiamin mit einer Epoxidverbindung, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man ein Amingemisch aus 4,4'-Diaminodiphenylmethan und Xylylen-

diamin im Molverhältnis von 2:3 und 3:2 mit einer Glycidylverbindung von ein- oder mehrwertigen Phenolen oder Alkoholen im Verhältnis von 1 bis 4 Mol Amingemisch pro ein Epoxiäquivalent in der Wärme umsetzt.

5 Vorzugsweise beträgt das Molverhältnis von 4,4'-Diaminodiphenylmethan und Xylylendiamin 1:1 und man setzt mit Vorteil 2 Mol Amingemisch pro Epoxiäquivalent um.

Die neuen Addukte werden also hergestellt, indem man das Amingemisch mit einer Glycidylverbindung von ein- oder

10 mehrwertigen Phenolen oder Alkoholen in der Wärme umsetzt, und zwar in einem Verhältnis von 1 bis 4 Mol, vorzugsweise von 2 Mol Amingemisch auf 1 Epoxiäquivalent. Die im erfindungsgemässen Verfahren zu verwendenden Glycidylverbindungen sind Glycidyläther, wie sie durch Umsetzung von ein- und

15 mehrwertigen Phenolen, sowie von ein- und mehrwertigen Alkoholen mit Epichlorhydrin in Gegenwart von Alkali erhältlich sind. Genannt seien vor allem die Polyglycidyläther von 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan-(2,2) (Bisphenol A) und Resorcin, welche sowohl allein als auch in Abmischung mit anderen

20 Epoxidverbindungen eingesetzt werden können.

Dem erfindungsgemässen Verfahren können Beschleuniger zugesetzt werden, insbesondere Carbonsäuren, wie Salizylsäure, Milchsäure, Ameisensäure oder Benzoësäure. Zusätze von Alkoholen können verwendet werden, wie Benzylalkohol oder

25 Äthylenglykol-mono-äthyläther.

Die genannten Addukte werden vorzugsweise hergestellt, indem man das Diamin-Gemisch zusammen mit den in Lösungsmitteln gelösten Beschleunigern vorlegt und die Epoxidverbindungen bei 60 bis 150° C nach und nach zutropfen lässt. Nach Beendigung der Zugabe empfiehlt sich eine Nachreaktion von 1 bis 3 Stunden bei erhöhter Temperatur (ca. 100° C). Die Viskosität der so entstandenen Lösung von kalthärtenden und hellfarbigen Addukten ist sowohl von dem durch das Mol-Verhältnis zwischen Aminen und Epoxidverbindung gegebenen Vernetzungsgrad als auch von Menge und Art der dem Gemisch zugeführten Lösungsmittel abhängig. Mit Hinblick auf die erwünschten guten Chemikalienresistenzen empfiehlt es sich in diesem Zusammenhang, einen Gehalt von ca. 30% Lösungsmitteln nicht zu überschreiten. Die Farbzahlen der Addukthärter liegen bei 6. (Gemessen nach Gardner.)

Für die Herstellung von kalthärtenden Anstrich- und Beschichtungssystemen aus den neuen Addukten kann man die erfindungsgemäss erhaltenen Härter nach bekannten Methoden mit dem äquivalenten Anteil eines Epoxidharzes versetzen. Als Epoxidharze kommen im Prinzip die gleichen Glycidylverbindungen in Frage, wie sie als Ausgangsstoffe zur Herstellung der Addukte vorstehend beschrieben wurden. Besonders seien auch hier die Polyglycidyläther, wie sie aus Bisphenol A und Epichlorhydrin hergestellt wurden, genannt.

50 Die kalthärtenden Systeme aus den erfindungsgemäss hergestellten hellfarbigen Addukten und Epoxidharzen können weitere übliche Zusätze, wie Füllstoffe, Pigmente und Verlauffmittel, enthalten. Ausser als Anstrich- und Beschichtungsmittel können sie auch als Klebstoffe, Imprägnier-, Tauch- und Giessharze dienen.

Als Reaktionskomponenten für die in den nachfolgenden Beispielen beschriebene Herstellung und Verarbeitung der erfindungsgemäss herstellbaren und der Vergleichs-Addukte wurden die folgenden Polyepoxidverbindungen bzw. Mischungen von Polyepoxidverbindungen verwendet:

*Epoxidverbindung I:*

65 Durch Kondensation von Epichlorhydrin mit Bisphenol A (4,4'-Dihydroxydiphenylpropan-2,2) in Gegenwart von Alkali hergestellter, bei Zimmertemperatur flüssiger Bisphenol A-Polyglycidyläther mit folgenden Kennzahlen:

Epoxiäquivalent 185 bis 195  
Viskosität bei 25° C 10 000 bis 13 000 cP

#### *Epoxidverbindung II:*

Mischung aus 90 % der Epoxidverbindung I und 10% Butylglycidyläther.

#### Kennzahlen:

Epoxiäquivalent 185 bis 195  
Viskosität bei 25° C 950 bis 1050 cP

#### *Beispiel 1*

25,0 g Salizylsäure werden in einer geeigneten Apparatur bei ca. 50° C in 112,0 g Benzylalkohol gelöst. Dann fügt man 148,5 g (0,75 Mol = 3 H-aktiv-Äquivalente) 4,4'-Diaminodiphenylmethan hinzu und, sobald sich dies gelöst hat, 34,0 g (0,25 Mo. = 1 H-aktiv-Äquivalent) Xylylendiamin. Die Temperatur soll sich im Laufe der Aminzugabe auf 80 bis 90° C erhöhen. Nun werden unter Rühren 95,0 g (0,25 Mol = 0,5·Epoxiäquivalent) der leicht erwärmteten Polyepoxidverbindung I so zugetropft, dass die Temperatur 90° C nicht überschreitet. Nach beendetem Zugabe wird weitere 60 min bei 90° C gerührt. Danach kann das Produkt abgekühlt werden. Man erhält 414,5 g eines goldgelben, flüssigen Adduktes mit der Farbzahl 8 und einem H-aktiv-Äquivalent von 119.

#### *Beispiel 2*

In der gleichen Weise wie in Beispiel 1 wird ein Addukt hergestellt aus 99,0 g 4,4'-Diaminophenylmethan (0,5 Mol = 2 H-aktiv-Äquivalente), 68,0 g Xylylendiamin (0,5 Mol = 2 H-aktiv-Äquivalente) und 95,0 g der Epoxidverbindung I.

Die Menge an Salizylsäure beträgt in diesem Falle 23,5 g und an Benzylalkohol 106,0 g.

Man erhält 391,5 g eines gelben, flüssigen Adduktes. Die Farbzahl beträgt 6,5 und das H-aktiv-Äquivalent 112.

#### *Beispiel 3*

In der gleichen Weise wie in Beispiel 1 wird ein Addukt hergestellt aus 49,5 g 4,4'-Diaminodiphenylmethan (0,25 Mol = 1 H-aktiv-Äquivalent), 102,0 g Xylylendiamin (0,75 Mol = 3 H-aktiv-Äquivalente) und 95,0 g der Epoxidverbindung I.

Die Menge an Salizylsäure beträgt in diesem Falle 22,0 g und an Benzylalkohol 99,5 g.

Man erhält 368,0 g eines gelben, flüssigen Adduktes mit der Farbzahl 6,5 und einem H-aktiv-Äquivalent von 105.

#### *Vergleichs-Beispiel 1*

(Vergleichsbeispiel mit N-Aminoäthylpiperazin anstelle von Xylylendiamin)

In der gleichen Weise wie in Beispiel I wird ein Addukt hergestellt aus 99,0 g 4,4'-Diaminodiphenylmethan (0,5 Mol = 2 H-aktiv-Äquivalente), 86,0 g N-Aminoäthylpiperazin (0,67 Mol = 2 H-aktiv-Äquivalente) und 95,0 g der Epoxidverbindung I.

Die Menge an Salizylsäure beträgt in diesem Falle 25,0 g und an Benzylalkohol 113,0 g.

Man erhält 418,0 g eines gelben, flüssigen Adduktes mit der Farbzahl 9 und einem H-aktiv-Äquivalent von 120.

#### *Vergleichs-Beispiel 2*

(Vergleichsbeispiel ohne Xylylendiamin)

26,5 g Salizylsäure werden in einer geeigneten Apparatur bei ca. 50° C in 118,0 g Benzylalkohol gelöst. Darauf fügt man 198,0 g 4,4'-Diaminodiphenylmethan (1,0 Mol = 4 H-aktiv-Äquivalente) und lässt, sobald sich das Amin gelöst hat, bei ca. 90° C 95,0 g der Epoxidverbindung X zutropfen. Nachreaktion: 1 Stunde bei 90 bis 100° C.

Man erhält 437,5 g eines dunkelbraunen Aminadduktes mit einer Farbzahl von über 18. Das H-aktiv-Äquivalent beträgt 125.

#### *Beispiel 4*

Zur Prüfung der Chemikalienresistenzen werden 39,0 g des in Beispiel 1 hergestellten Härters mit 61,0 g der Epoxidverbindung II vermischt, wobei die Topfzeit des Harz-Härter-Systems 57 min und die Exothermie ca. 40° C beträgt. Mit dem Pinsel wird die Mischung dann durch zweimaliges Streichen auf gesandstrahlte und entfettete Eisenrundstäbe von 8 mm Durchmesser aufgebracht. Die oberen Schnittflächen werden zusätzlich mit Paraffin geschützt. Nach einer Lagerung von 1 Woche bei Raumtemperatur werden die so beschichteten Stäbe dann ebenfalls bei Raumtemperatur in die in der nachfolgenden Tabelle aufgeföhrten Medien eingehängt und die Veränderung ihres Aussehens nach 5 Wochen beurteilt.

Zur Prüfung der Lichtechntheit werden weitere 29,5 g des gleichen Härters mit 45,5 g der Epoxidverbindung II, die mit 25,0 g Titandioxid RN 57 (Lieferant: Kronos Titan GmbH, Leverkusen) pigmentiert wurden, vermischt und mit dem Handconter der Firma RK Chem. Co., Ltd. in einer Schichtdicke von 150 µ auf entfettete Erichsenbleche von 0,3 mm Stärke aufgebracht.

Nach einer Lagerung der Prüfbleche von 1 Woche bei Raumtemperatur erfolgt die Prüfung der Lichtechntheit durch Belichtung mit dem Xenon-Lichtechntheitsprüfgerät der Firma E.J. Ehlers, Hamburg.

Die Prüfdauer beträgt 100 Stunden. Danach wird der Vergilbunggrad durch Vergleich mit unbelichteten Blechen ermittelt.

#### *Beispiel 5*

Zur Prüfung der Chemikalienresistenzen werden 37,5 g des in Beispiel 2 hergestellten Härters mit 62,5 g der Epoxidverbindung II vermischt und, wie in Beispiel 4 beschrieben, verarbeitet und getestet.

Topfzeit/Exothermie: 35 min/108° C.

Zur Prüfung der Lichtechntheiten werden weitere 28,0 g des gleichen Härters mit 47,0 g der Epoxidverbindung II, die mit 25 g Titandioxid pigmentiert wurden, vermischt und, wie in Beispiel 4 beschrieben, verarbeitet und geprüft.

#### *Beispiel 6*

Zur Prüfung der Chemikalienresistenzen werden 36,0 g des in Beispiel 3 hergestellten Härters mit 64,0 g der Epoxidverbindung II vermischt und gemäss Beispiel 4 verarbeitet und getestet.

Topfzeit/Exothermie: 22 min/146° C.

Zur Prüfung der Lichtechntheiten werden weitere 27,0 g des gleichen Härters mit 48,0 g der mit 25 g Titandioxid RN 57 pigmentierten Epoxidverbindung II vermischt und gemäss Beispiel 4 verarbeitet und geprüft.

#### *Vergleichsbeispiel 3*

Zur Prüfung der Chemikalienresistenzen werden 39,0 g des in Vergleichsbeispiel 1 hergestellten Härters mit 61,5 g der Epoxidverbindung II vermischt und gemäss Beispiel 4 verarbeitet und getestet.

Topfzeit/Exothermie: 56 min/ 58° C.

Zur Prüfung der Lichtechntheiten werden weitere 29,5 g des gleichen Härters mit 45,5 g der mit 25 g Titandioxid RN 57 pigmentierten Epoxidverbindung II vermischt und gemäss Beispiel 4 verarbeitet und geprüft.

#### *Vergleichsbeispiel 4*

Zur Prüfung der Chemikalienresistenzen werden 40,0 g des in Vergleichsbeispiel 2 hergestellten Härters mit 60,0 g Epoxid-

verbindung II vermischt und gemäss Beispiel 4 verarbeitet und getestet.

Topfzeit/Exothermie: 29 min / 130° C.

Zur Prüfung der Lichthechtheiten werden weitere 30,0 g des gleichen Härters mit 45,0 g der mit 25 g TiO<sub>2</sub> RN 57 pigmentierten Epoxidverbindung II vermischt und gemäss Beispiel 4 verarbeitet und geprüft.

Die Prüfungsergebnisse der Beispiele 4 bis 6 und der Vergleichsbeispiele 3 und 4 sind aus den nachfolgenden Tabellen ersichtlich:

Tabelle 1

Beispiel	Farbveränderung nach einer Belichtungsdauer von 100 Stunden
4	stark gelblich verfärbt
5	leicht gelblich verfärbt
6	sehr leicht gelblich verfärbt
3 (Vergleich)	leicht gelblich verfärbt
4 (Vergleich)	stark dunkelgrün bis braun verfärbt

Tabelle 2

Beurteilung der Chemikalienresistenzen nach 5 Wochen Lagerung der Probestäbe in den Testflüssigkeiten

Beispiel	[Vergleich]				
	4	5	6	3	4
Äthylglykolacetat	+	+	+	+	+
Benzol	0/-	0	0	-	0/-
Xylool	0	0	0	0	0
Athanol, 50%ig	0	0	-	0/-	-

Aquadest	0	0	0	0	0
Natronlauge, 5%ig	0	0	0	0	0
Salzsäure, 10%ig	-	0/-	=	=/+	-
Schwefelsäure, 10%ig	-	0/-	-/=	-/=	-
Salpetersäure, 5%ig	0	0	0/-	-	-
Phosphorsäure, 5%ig	0	0	-/=	+	0
Chromsäure, 10%ig	+	0	0	=	+
Essigsäure, 10%ig	-	0	+	+	0

10 Zeichenerklärung: 0: unverändert,

-: leicht angegriffen oder verfärbt

=: stark angegriffen,

+: zerstört

15 Aus dem Vergleich der Chemikalienresistenzen ist ersichtlich, dass Beschichtungen aus erfindungsgemässen Addukthärttern in Kombination mit einem Epoxidharz (Beispiel 5)

1. bessere Beständigkeiten gegen verdünnte anorganische Säuren und vor allem gegen 10%ige Chromsäure besitzen als 20 Beschichtungen aus dem Vergleichsaddukt auf Basis von reinem 4,4'-Diaminodiphenylmethan (Vergleichs-Beispiel 4),

2. in mehreren Fällen bessere Chemikalienresistenzen aufweisen, als Beschichtungen aus zu vergleichenden Addukthärttern, in denen das Verhältnis der erfindungsgemässen Amine zueinander ausserhalb der beanspruchten Verhältnisspanne liegt (Beispiel 4 und 6),

3. in den meisten Fällen bessere Resistenzen gegen die zur Prüfung herangezogenen Agenzien besitzen als eine Beschichtung aus zu vergleichendem Addukthärter, in dem der Anteil an 30 Xylylendiamin durch ein anderes Amin, hier N-Amino-Äthylpiperazin, ersetzt wurde (Vergleichs-Beispiel 3).