



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: C 07 F 7/18  
C 08 K 5/54  
C 08 K 9/06  
C 08 J 5/08



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

(12) PATENTSCHRIFT A5

(11)

632 765

(21) Gesuchsnummer: 11066/77

(73) Inhaber:  
CIBA-GEIGY AG, Basel

(22) Anmeldungsdatum: 09.09.1977

(24) Patent erteilt: 29.10.1982

(45) Patentschrift  
veröffentlicht: 29.10.1982

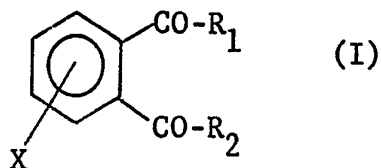
(72) Erfinder:  
Dr. Roland Darms, Therwil  
Siegfried Wyler, Dornach  
Prof. Dr. Gerd Greber, Bad Vöslau (AT)

(54) Verfahren zur Herstellung von siliciummodifizierten Phthalsäurederivaten.

(57) Neue Verbindungen der Formel I werden dadurch erhalten, dass man an ein Phthalsäurederivat, welches einen Allylgruppen-haltigen Substituenten aufweist, ein Silan anlagert.

Die Symbole  $R_1$ ,  $R_2$  und X haben die im Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung.

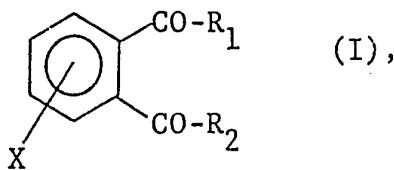
Die neuen Verbindungen eignen sich als Haftvermittler oder, falls  $R_1$  und  $R_2$  zusammen -O- bedeuten, als Härter für Epoxidharze.



## PATENTANSPRÜCHE

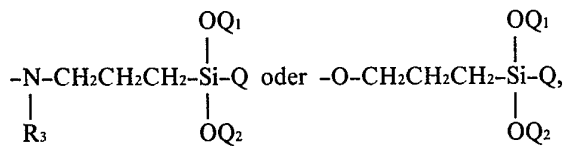
## 1. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel

I

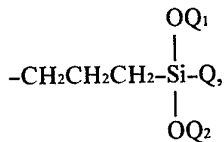


worin

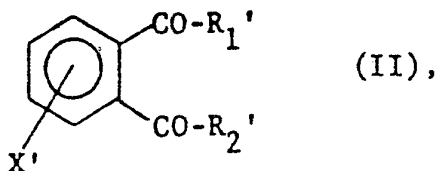
R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander Alkoxy mit 1-12 C-Atomen oder Phenoxy oder R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> zusammen die Gruppierung -O-, X eine Gruppierung



R<sub>3</sub> Alkyl mit 2-7 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5-7 C-Atomen, Benzyl oder

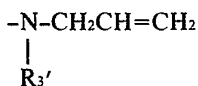


Q Methyl, Phenyl oder -OQ<sub>3</sub> und Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub> und Q<sub>3</sub> unabhängig voneinander Alkyl mit 1-6 C-Atomen oder Phenyl bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man an eine Verbindung der Formel II



worin

R<sub>1</sub>' und R<sub>2</sub>' unabhängig voneinander Alkoxy mit 1-12 C-Atomen oder Phenoxy oder R<sub>1</sub>' und R<sub>2</sub>' zusammen -O-, X' eine Gruppierung

oder -O-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> und

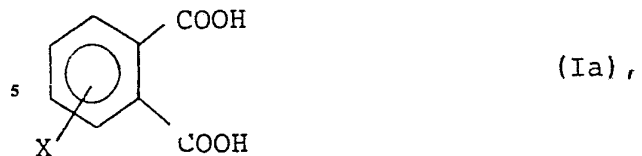
R<sub>3</sub>' Alkyl mit 2-7 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5-7 C-Atomen, Benzyl oder Allyl darstellen, in mindestens stöchiometrischen Mengen eine Verbindung der Formel III



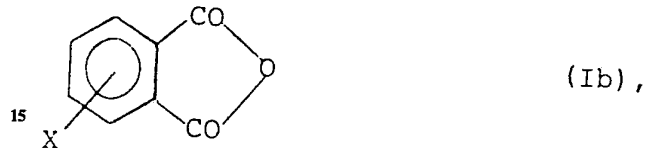
anlagert.

## 2. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel

Ia



dadurch gekennzeichnet, dass man nach dem Verfahren des 10 Anspruchs 1 eine Verbindung der Formel Ib

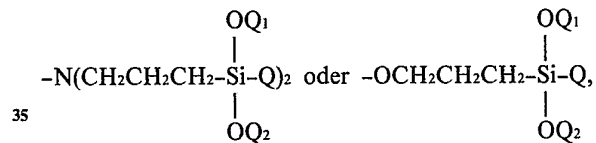


herstellt und diese hydrolysiert, wobei die Symbole X die in Formel I von Anspruch 1 angegebene Bedeutung aufweisen.

20 3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel I, worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> zusammen -O- darstellen, herstellt.

4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel I herstellt, 25 worin die Gruppierung X in 3-Stellung an den Benzolring gebunden ist.

5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel I herstellt, worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> zusammen die Gruppierung -O-, 30 X eine in 3-Stellung gebundene Gruppierung



Q Methyl oder Alkoxy mit 1-4 C-Atomen und Q<sub>1</sub> und Q<sub>2</sub> je Alkyl mit 1-4 C-Atomen bedeuten.

40 6. Verwendung der nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 hergestellten Verbindungen der Formel I als Haftvermittler.

7. Verwendung gemäss Anspruch 6 als Haftvermittler zwischen einem anorganischen Feststoff und einem organischen Harz.

45

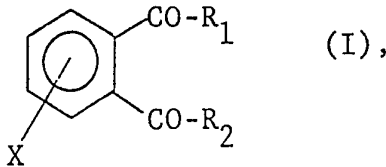
Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer siliciummodifizierter Phthalsäurederivaten sowie deren Verwendung als Haftvermittler z.B. zwischen anorganischen Feststoffen und organischen Harzen.

Aus der Literatur ist bekannt, dass sich verschiedene Silane, wie Vinyltrichlorsilan, Vinyl-tris-(2-methoxy)-silan 55 und γ-Aminopropyltriäthoxysilan, als Haftvermittler für verschiedene Anwendungen, beispielsweise zur Herstellung von glasfaserverstärkten Kunststoffen, für Dichtungsmassen, Lacke und Klebstoffe, verwenden lassen [vgl. z.B. Defazet, 28, 207-211 (1974) und Kunststoffe, 55, 909-912 (1965)]. Die 60 Eigenschaften der mit diesen bekannten Haftvermittlern hergestellten Produkte lassen aber zum Teil zu wünschen übrig, insbesondere hinsichtlich Wasseraufnahme, thermo-oxidativer Beständigkeit und/oder elektrischen Eigenschaften.

Aufgabe der Erfindung war daher die Bereitstellung neuer 65 Haftvermittler bzw. neuer Zwischenprodukte zur Herstellung von Haftvermittlern, mit denen die obigen Nachteile überwunden werden können.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Her-

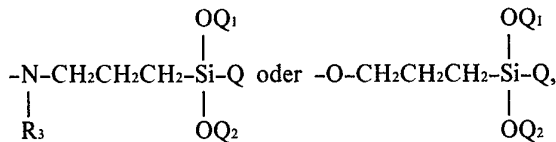
stellung einer Verbindung der Formel I



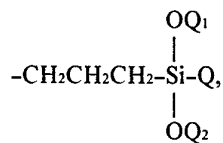
worin

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander, Alkoxy mit 1-12 C-Atomen oder Phenoxy oder

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> zusammen die Gruppierung -O-, X eine Gruppierung



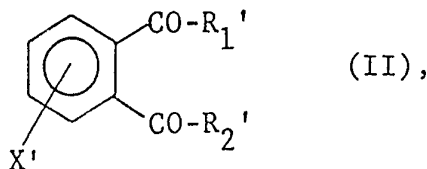
R<sub>3</sub> Alkyl mit 2-7 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5-7 C-Atomen, Benzyl oder



Q Methyl, Phenyl oder -OQ<sub>3</sub> und

Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub> und Q<sub>3</sub> unabhängig voneinander Alkyl mit 1-6 C-Atomen oder Phenyl

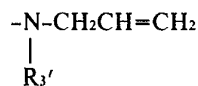
bedeuten, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man an eine Verbindung der Formel II



worin

R<sub>1</sub>' und R<sub>2</sub>' unabhängig voneinander Alkoxy mit 1-12 C-Atomen oder Phenoxy oder

R<sub>1</sub>' und R<sub>2</sub>' zusammen -O-, X' eine Gruppierung



oder -O-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> und

R<sub>3</sub>' Alkyl mit 2-7 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5-7 C-Atomen, Benzyl oder Allyl darstellen, in mindestens stöchiometrischen Mengen eine Verbindung der Formel III



anlagert und die erhaltene Verbindung, worin R<sub>1</sub>' und R<sub>2</sub>' zusammen -O- darstellen, gegebenenfalls anschliessend in die entsprechende freie Säure überführt.

Alkoxygruppen R<sub>1</sub> und/oder R<sub>2</sub> und Alkylgruppen R<sub>3</sub>,

R<sub>3</sub>', Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub> und Q<sub>3</sub> können geradkettig oder verzweigt sein. Als Beispiele definitionsgemässer Alkoxy- oder Alkylgruppen seien genannt: die Methoxy-, Äthoxy-, n-Propoxy-, Isopropoxy-, n-Hexyloxy-, n-Decyloxy- und n-Dodecyloxygruppe; die Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, tert-Butyl-, n-Pentyl-, n-Hexyl- und n-Heptylgruppe.

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> stellen bevorzugt Alkoxy mit 1-4 C-Atomen, besonders Methoxy oder Äthoxy dar. Ganz besonders bevorzugt bilden R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> zusammen jedoch die Gruppierung

10 -O-.

R<sub>3</sub> bzw. R<sub>3</sub>' in der Bedeutung einer Alkylgruppe stellt insbesondere eine Alkylgruppe mit 2-4 C-Atomen und ganz besonders die Äthyl- oder Isopropylgruppe dar.

Bedeutet R<sub>3</sub> oder R<sub>3</sub>' eine Cycloalkylgruppe, so handelt es

15 sich z.B. um die Cyclopentyl- und vor allem um die Cyclohexylgruppe.

Alkylgruppen Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub> und/oder Q<sub>3</sub> sind bevorzugt geradkettig und weisen 1-6 und insbesondere 1-4 C-Atome auf.

Vorzugsweise werden Verbindungen der Formel I hergestellt, deren Gruppierung X in 3-Stellung an den Benzolring

25 gebunden ist.

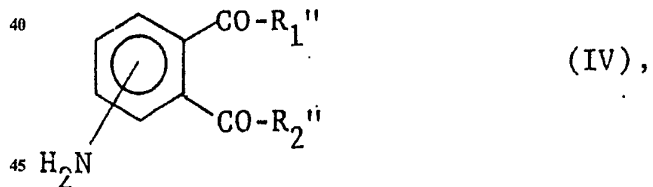
Bevorzugt ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> zusammen die Gruppierung -O- bilden, X eine in 3-Stellung gebundene Gruppierung

30



Q Methyl oder Alkoxy mit 1-4 C-Atomen und Q<sub>1</sub> und Q<sub>2</sub> je Alkyl mit 1-4 C-Atomen bedeuten.

35 Die Ausgangsverbindungen der Formel III sind bekannt. Ausgangsverbindungen der Formel II, worin X' eine Dialkylaminogruppe darstellt, können dadurch erhalten werden, dass man ein Aminophthalsäurederivat der Formel IV

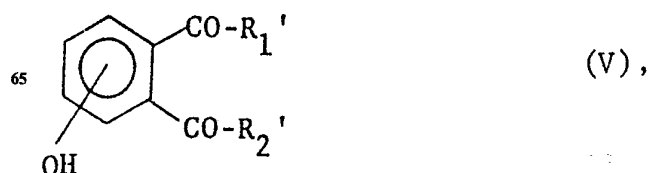


worin R<sub>1</sub>'' und R<sub>2</sub>'' unabhängig voneinander -OH oder eine Gruppe -O-M<sup>+</sup> oder R<sub>1</sub>'' und R<sub>2</sub>'' zusammen (-O)<sub>2</sub>M<sub>1</sub><sup>++</sup>,

50 M<sup>+</sup> ein Alkalimetallkation, ein Trialkylammoniumkation mit 3-24 C-Atomen oder ein quaternäres Ammoniumkation und M<sub>1</sub><sup>++</sup> ein Erdalkalimetallkation darstellen, mit einem Allylhalogenid, besonders Allylbromid oder Allylchlorid, umgesetzt und die erhaltene N,N-Bis-allylaminophthalsäure anschliessend in ein Derivat der Formel II überführt, z.B. durch Cyclisierung zum Anhydrid oder Veresterung mit entsprechenden Alkoholen.

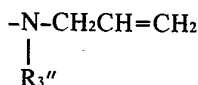
Ausgangsverbindungen der Formel II, worin X' eine Gruppierung -OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> darstellt, können durch

60 Umsetzung einer Verbindung der Formel V

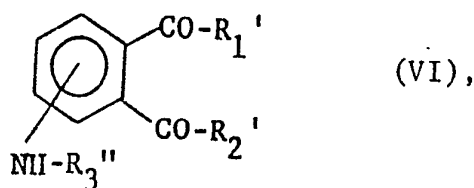


worin  $R_1'$  und  $R_2'$  die unter Formel II angegebene Bedeutung haben, mit einem Allylhalogenid, bevorzugt Alkylbromid oder Allylchlorid, in Gegenwart einer Base, wie Alkalimetallcarbonaten, z.B. Kaliumcarbonat, hergestellt werden.

Ausgangsverbindungen der Formel II, worin  $X'$  eine Gruppierung



bedeutet und  $R_3''$  Alkyl mit 2–7 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5–7 C-Atomen oder Benzyl darstellt, sind neu. Sie können dadurch erhalten werden, dass man eine Verbindung der Formel VI



worin  $R_1'$ ,  $R_2'$  und  $R_3''$  die oben angegebene Bedeutung haben, mit einem Allylhalogenid, besonders Allylbromid oder Allylchlorid, umgesetzt, bevorzugt in Gegenwart einer Base, wie Alkalimetallcarbonaten oder -hydroxiden, z.B. Kaliumcarbonat, Kalium- oder Natriumhydroxid.

Die obigen Umsetzungen mit Allylhalogeniden werden zweckmässig in polarem Medium, insbesondere in wässrigem Medium bei Temperaturen zwischen etwa 0°C und 100°C, besonders zwischen etwa 25 und 80°C, vorgenommen.

Die Verbindungen der Formeln V und VI sind bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden.

Die Umsetzung der Verbindungen der Formel II mit den Silanen der Formel III wird zweckmässig in wasserfreiem organischem Medium und in Gegenwart eines Katalysators vorgenommen. Als Katalysatoren können beispielsweise organische Peroxide, wie tert.-Butylhydroxyperoxid, Di-tert.-Butylperoxid, Peressigsäure, Benzoylperoxid, Diacylperoxide und Cumolhydroperoxid, oder Platin- und Palladium-

4

Katalysatoren, z.B. Platin/Kohle-Katalysatoren oder  $PtCl_6H_2$ -Katalysatoren, verwendet werden.

Geeignete inerte organische Lösungsmittel sind beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol und Xylole, cyclische Äther, wie Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran und Dioxan, oder Äthylenglykolmono- und -dialkyläther mit je 1–4 C-Atomen in den Alkylteilen, wie Äthylenglykolmonomethyl- und -monoäthyläther, Äthylenglykoldiäthyl- und -di-n-butyläther.

Bevorzugt sind aromatische Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel.

Die Anlagerung wird mit Vorteil unter Schutzgas, z.B. Stickstoff oder Argon, vorgenommen.

Die Reaktionstemperaturen liegen im allgemeinen etwa zwischen 80 und 150°C; bevorzugt sind Reaktionstemperaturen zwischen etwa 90 und 120°C.

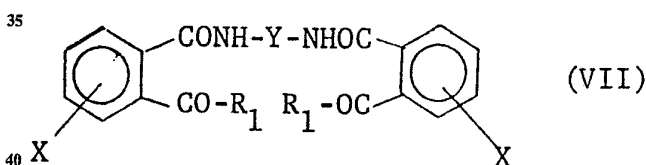
Die Verbindungen der Formeln II und III werden in mindestens stöchiometrischer Menge eingesetzt. Bevorzugt setzt man einen leichten Überschuss an Silan der Formel III ein, z.B. einen etwa 10–50%igen Überschuss.

Die allfällige Hydrolyse der erhaltenen Anhydride zu den freien Säuren kann nach bekannten Methoden durchgeführt werden.

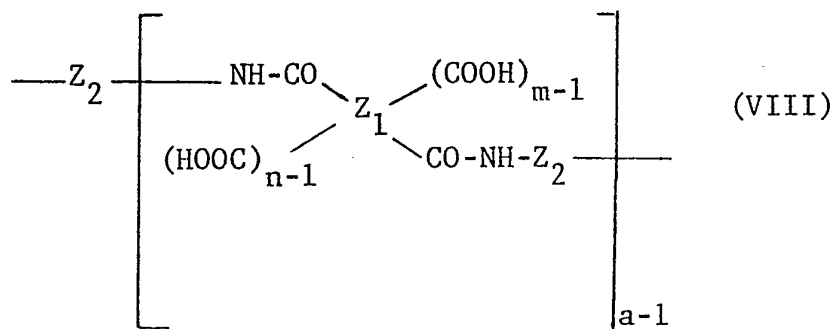
Nach Beendigung der Anlagerung werden das Lösungsmittel und allfällig vorhandenes überschüssiges Silylierungsmittel auf übliche Weise entfernt, beispielsweise durch Abdestillieren im Vakuum.

Die Verbindungen der Formel I fallen im allgemeinen in Form von hellgelben bis rötlichen Ölen an.

Wie eingangs erwähnt, stellen die Verbindungen der Formel I auch wertvolle Zwischenprodukte zur Herstellung anderer siliciummodifizierter Haftvermittler dar, z.B. Verbindungen der Formel VII



sowie der entsprechenden zum Imid cyclisierten Derivate. In Formel VII haben X und  $R_1$  die unter Formel I angegebene Bedeutung und Y stellt ein Strukturelement der Formel VIII



dar, worin

a eine ganze Zahl von 1–15, besonders 1–10, m und n unabhängig voneinander einen aliphatischen Rest mit mindestens zwei C-Atomen, einen cycloaliphatischen, carbocyclisch-aromatischen oder heterocyclisch-aromatischen Rest, in dem die Carbonamid- und Carboxylgruppen an verschiedene C-Atome gebunden sind und sich an  $Z_1$  gebundene Carboxylgruppen je in ortho-Stellung zu einer Carbonamidgruppe befinden und die einzelnen  $Z_2$  unabhängig voneinander einen aliphatischen Rest mit mindestens zwei C-Atomen, einen cycloaliphatischen, araliphatischen,

carbocyclisch-aromatischen oder heterocyclisch-aromatischen Rest darstellen.

Bevorzugt stellen  $Z_1$  und  $Z_2$  carbocyclisch-aromatische Reste dar. Bei m und n = 1 bedeutet  $Z_1$  insbesondere die 1,3- oder 1,4-Phenylengruppe, bei m = 1 und n = 2 eine Benzotriylgruppe und bei m und n = 2 eine Benzotetraylgruppe oder das Benzophenonringsystem. Bevorzugte Bedeutungen von  $Z_2$  sind die 1,3- oder 1,4-Phenylengruppe, der 4,4'-Diphenylmethan- oder 4,4'-Diphenylätherrest.

Die Verbindungen der Formel VII können auf an sich

bekannte Weise durch Umsetzung von mindestens stöchiometrischen Mengen einer Verbindung der Formel I oder eines Gemisches von zwei verschiedenen Verbindungen der Formel I mit Diaminen  $H_2N-Y-NH_2$  hergestellt werden. Die Umsetzung wird zweckmässig in einem inerten organischen Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch, z.B. N,N-Dialkylamiden von aliphatischen Monocarbonsäuren mit 1–3 C-Atomen im Säureteil, wie N,N-Dimethylformamid oder N,N-Dimethylacetamid, cyclischen Amiden, wie N-Methyl-2-pyrrolidon, cyclischen Äthern oder Äthylenglykolmono- oder -dialkyläthern mit je 1–4 C-Atomen in den Alkylteilen, wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Äthylenglykolmonomethyl- und -monoäthyläther, Äthylenglykoldiäthyl- und -di-n-butyläther, vorgenommen.

Die Verbindungen der Formel I und besonders die daraus herstellbaren Derivate der Formel VII stellen wertvolle Haftvermittler, insbesondere zwischen anorganischen Feststoffen und organischen Harzen, dar und eignen sich für eine grosse Zahl von Anwendungen in der Klebstoffindustrie, und der lack- und kunststoffverarbeitenden Industrie.

Beispiele einiger Anwendungsgebiete sind: zur Verbesserung der Haftung spezieller Dichtungsmassen, z.B. Polysulfiden, Polyurethanen und Polyacrylaten, auf verschiedenen Substraten, wie Glas, Aluminium und Keramik; für die Umhüllung von mineralischen Füllstoffen zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der damit hergestellten Produkte, z.B. bei in der Giesserei-Industrie verwendeten sandgefüllten Masken und Kernen, mineralisch gefüllten Kabelmischungen oder anderen mineralisch gefüllten Kunststoffen, beispielsweise gefüllte Duroplaste, wie quarzgefüllte Epoxidharze und gefüllte ungesättigte Polyester; gefüllte Thermoplaste, wie Polyamid-6.6 und Polyäthylenterephthalat; gefüllte Elastomere, wie Natur- und Synthesekautschuk; für Klebstoffe, Klebstoffzusammensetzungen und Lacke, z.B. epoxidharz-haltige Klebstoffzusammensetzungen, Epoxid-, Polyacrylat-, Polyurethan- und Vinylchlorid-Copolymerisat-Lacke. Die genannten Verbindungen eignen sich jedoch vor allem zur Herstellung von verstärkten, insbesondere glasfaserverstärkten Kunststoffen, besonders Verbundkörpern, wie Laminaten, zur Verbesserung der Haftfestigkeit zwischen dem Substrat bzw. der Matrix und dem darauf applizierten Kunststoff. Das Substrat kann dabei in an sich beliebiger Form vorliegen, z.B. in Form von Fasern, Geweben oder Nonwovens, und besteht vorzugsweise aus Glas, oder aber auch mineralischen Stoffen, wie Quarz, Steinwolle, Asbest, Glimmer, oder metallischen Fasern und Folien. Geeignete Kunststoffe für die Herstellung solcher Lamine sind beispielsweise Acrylate, Polyester-, Epoxid-, Silikon-, Melamin-, Phenol- und Furanharze; ferner auch Polyamide und Polyamidsäuren bzw. Polyimide, insbesondere jedoch über C=C-Doppelbindungen vernetzbare Polymere, wie ungesättigte Polyester und Maleinimidyl- oder Nadicimidylgruppen aufweisende Homo- und Copolymere, deren Vorläufer oder Gemische mit anderen Polymeren.

Gegenüber vergleichbaren Verbundkörpern, zu deren Herstellung bekannte siliciumhaltige Haftvermittler, insbesondere solche der eingangs erwähnten Art, verwendet werden, zeichnen sich unter Verwendung der nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Haftvermittler der Formel I bzw. der oben erwähnten Derivate davon hergestellte glasfaserverstärkte Verbundkörper vor allem durch eine erhöhte thermo-oxidative Beständigkeit, verbesserte dielektrische Eigenschaften nach Feuchtigkeitseinwirkung und/oder geringere Wasseraufnahme aus. Die Verbindungen der Formel I bzw. die daraus herstellbaren Derivate zeichnen sich ferner durch eine gute Benetzung der Substrate aus.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Haftvermittler und deren Derivate werden zweckmässig in

Form von Lösungen in geeigneten organischen Lösungsmitteln, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon, Aceton, Methyläthylketon, Tetrahydrofuran und Dioxan, oder in Form wässriger Dispersionen oder Emulsionen nach üblichen Techniken appliziert.

Verbindungen der Formel I, worin  $R_1$  und  $R_2$  zusammen –O– bilden, können auch als Härter für Epoxidharze verwendet werden. Entsprechende härtbare Gemische, die sich zur Herstellung von Formkörpern, Imprägnierungen, Überzügen, Verklebungen und dergleichen eignen, enthalten eine Polyepoxidverbindung und als Härter mindestens eine Verbindung der Formel I, worin  $R_1$  und  $R_2$  zusammen –O– darstellen, sowie gegebenenfalls weitere Zusätze.

Als Polyepoxidverbindungen kommen alle diejenigen in Betracht, die mit Anhydridhärttern ausgehärtet werden können. Insbesondere seien genannt:

Alicyclische Polyepoxide, wie Epoxyäthyl-3,4-epoxycyclohexan (Vinylcyclohexendiepoxyd), Limonendiepoxyd, Dicyclopentadiendiepoxyd, Bis-(3,4-epoxycyclohexylmethyl)-adipat, (3',4'-Epoxydicyclohexylmethyl)-3,4-epoxycyclohexancarboxylat, (3',4'-Epoxy-6'-methylcyclohexylmethyl)-3,4-epoxy-6-methylcyclohexancarboxylat; 3-(3',4'-Epoxydicyclohexyl)-2,4-dioxaspiro(5,5)-8,9-epoxyundecan, 3-(Glycidyloxyäthoxyäthyl)-2,4-dioxaspiro(5,5)-8,9-epoxyundecan.

Di- oder Polyglycidyläther von mehrwertigen Alkoholen, wie 1,4-Butandiol oder Polyalkylenglykolen, wie Polypropylenglykole; Di- oder Polyglycidyläther von cycloaliphatischen Polyolen, wie 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan; Di- oder Polyglycidyläther von mehrwertigen Phenolen, wie Resorcin, Bis-(p-hydroxyphenyl)-methan, 2,2-Bis-(p-hydroxyphenyl)-propan (Diometan), 2,2-Bis-(4'-hydroxy-3',5'-dibromphenyl)propan, 1,1,2,2-Tetrakis-(p-hydroxyphenyl)-äthan, oder unter sauren Bedingungen erhaltene Kondensationsprodukte von Phenolen mit Formaldehyd, wie Phenol-Novolake und Kresol-Novolake; ferner Di- oder Poly-(β-methylglycidyl)-äther der oben angeführten Polyalkohole und Polyphenole.

Polyglycidylester und Poly-(β-methylglycidyl)-ester von mehrwertigen Carbonsäuren, wie Phthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure und Hexahydrophthalsäure.

N-Glycidyl-derivate von Aminen, Amiden und heterocyclischen Stickstoffbasen, wie N,N-Diglycidylanilin, N,N-Diglycidyltoluidin, N,N,N',N'-Tetraglycidyl-bis-(p-aminophenyl)-methan; Triglycidylisocyanurat; N,N'-Diglycidyläthylenharnstoff; N,N'-Diglycidyl-5,5-dimethylhydantoin, N,N'-Diglycidyl-5-isopropylhydantoin; N,N'-Diglycidyl-5,5-dimethyl-6-isopropyl-5,6-dihydrouracil.

Gewünschtenfalls kann man den härtbaren Gemischen zur Herabsetzung der Viskosität aktive Verdüner, wie z.B. Styroloxid, Butylglycidyläther, Isooctylglycidyläther, Phenylglycidyläther, Kresylglycidyläther, Glycidylester von synthetischen, hochverzweigten, in der Hauptsache tertiären aliphatischen Monocarbonsäuren zusetzen.

Man kann bei der Härtung ausserdem Härtungsbeschleuniger einsetzen; solche Beschleuniger sind z.B. tertiäre Amine, deren Salze oder quaternäre Ammoniumverbindungen, z.B. 2,4,6-Tris-(dimethylaminomethyl)-phenol, Benzyl-dimethylamin, 1-Methyl-imidazol, 2-Äthyl-4-methyl-imidazol, 4-Aminopyridin, Triamylammoniumphenolat; oder Alkalimetallalkoholate, wie z.B. Natriumhexantriolat. Die Härtung wird zweckmässig im Temperaturintervall von 50°C bis 250°C, bevorzugt von 120–220°C, durchgeführt.

Man kann die Härtung in bekannter Weise auch zwei- oder mehrstufig durchführen, wobei die erste Härtungsstufe bei niedriger Temperatur und die Nachhärtung bei höherer Temperatur durchgeführt wird.

Die Härtung kann gewünschtenfalls auch derart in 2

Stufen erfolgen, dass die Härtingsreaktion zunächst vorzeitig abgebrochen bzw. die erste Stufe bei wenig erhöhter Temperatur durchgeführt wird, wobei ein noch schmelzbares und/oder lösliches, härtpbares Vorkondensat (sogenannte «B-Stufe») aus der Epoxid-Komponente (a) und dem Härter (b) erhalten wird. Ein derartiges Vorkondensat kann z.B. zur Herstellung von «Prepregs», Pressmassen oder insbesondere Sinterpulvern dienen.

Der Ausdruck «Härten», wie er hier gebraucht wird, bedeutet die Umwandlung der löslichen, entweder flüssigen oder schmelzbaren Polyepoxide in feste, unlösliche und unschmelzbare, dreidimensional vernetzte Produkte bzw. Werkstoffe, und zwar in der Regel unter gleichzeitiger Formgebung zu Formkörpern, wie Giesskörpern, Presskörpern und Schichtstoffen, zu Imprägnierungen, Beschichtungen, Lackfilmen oder Verklebungen.

Die härtpbaren Gemische können vor der Härtung in irgendeiner Phase mit Streck-, Füll- und Verstärkungsmitteln, wie beispielsweise Steinkohlenteer, Bitumen, Textilfasern, Glasfasern, Asbestfasern, Borphasern, Kohlenstoffasern, mineralischen Silikaten, Glimmer, Quarzmehl, Titandioxid, Aluminiumoxidhydrat, Bentonite, Kaolin, Kieselsäureaerogel oder Metallpulver, Aluminiumpulver, oder Eisenpulver, ferner mit Pigmenten und Farbstoffen, wie Russ, Oxidfarben, Titanoxid u.a. versetzt werden. Man kann den härtpbaren Gemischen ferner auch andere übliche Zusätze, z.B. Flammschutzmittel, wie Antimontrioxid, Thixotropier-

mittel, Verlaufmittel («flow control agents»), wie Silicone, Wachse oder Stearate (welche zum Teil auch als Formtrennmittel Anwendung finden) zusetzen.

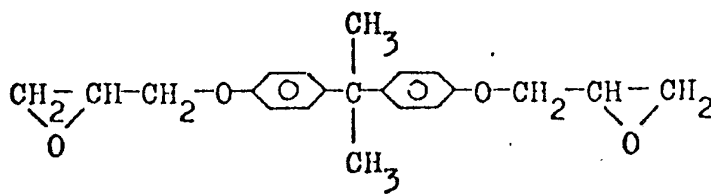
Die Herstellung der härtpbaren Mischungen kann in üblicher Weise mit Hilfe bekannter Mischaggregate (Rührer, Knetter, Walzen etc.) erfolgen.

Die beschriebenen härtpbaren Epoxidharzmischungen finden ihren Einsatz vor allem auf den Gebieten des Oberflächenschutzes, der Elektrotechnik, der Laminierverfahren und im Bauwesen. Sie können in jeweils dem speziellen Anwendungszweck angepasster Formulierung, im ungefüllten oder gefüllten Zustand, als Anstrichmittel, Lacke, als Pressmassen, Tauchharze, Giessharze, Spritzgussformulierungen, Imprägnierharze und Klebmittel, als Werkzeugharze, Laminierharze, Dichtungs- und Spachtelmassen, Bodenbelagsmassen und Bindemittel für mineralische Aggregate verwendet werden.

Für die in den Anwendungsbeispielen beschriebene Herstellung von härtpbaren Mischungen wurde das folgende Epoxidharz verwendet:

#### Epoxidharz A

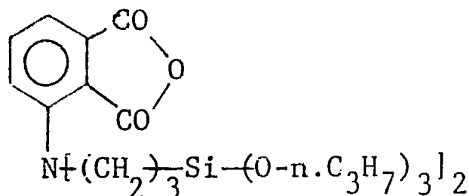
Durch Kondensation von 2,2-Bis-(p-hydroxyphenyl)propan mit einem stöchiometrischen Überschuss Epichlorhydrin in Gegenwart von Alkali hergestelltes, in der Hauptsache aus monomerem Diglycidyläther der Formel



bestehendes, bei Zimmertemperatur flüssiges Epoxidharz (technisches Produkt) mit einem Epoxidgehalt von 5,12–5,54 Epoxidäquivalenten/kg. Viskosität (Hoeppler) bei 25°C: 9000–13 000 cP.

Zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften der in den nachfolgenden Beispielen beschriebenen härtpbaren Mischungen wurden Platten von 4 mm Dicke hergestellt. Die Prüfkörper für die Bestimmung der Biegefestigkeit, des Elastizitätsmoduls und der Durchbiegung nach VSM-Norm 77 103 sowie der Wasseraufnahme, gemessen bei 23°C an Biegeprüfkörpern nach VSM-Norm 77 103, wurden aus den Platten herausgearbeitet.

#### Herstellungsbeispiele Beispiel 1



In einem Sulfierkolben werden unter Stickstoffatmosphäre 50 g (0,205 Mol) 3-N,N-Diallylamino-phthalsäureanhydrid in 250 ml wasserfreiem Toluol gelöst und auf 115°C erhitzt. Unter Rühren wird bei dieser Temperatur eine Lösung von 115 g (0,55 Mol) Tri-n-propoxysilan und 2 ml einer 0,02-molaren Hexachlorplatinwasserstoffsäure (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O) in Propanol in 50 ml wasserfreiem Toluol während 20 Minuten zugeotropft. Danach wird das Reaktionsgemisch noch wäh-

rend 10 Stunden bei 110°C gerührt. Das Lösungsmittel und überschüssiges Tri-n-propoxysilan werden im Vakuum entfernt. Man erhält 111 g (83% d.Th.) 3-N,N-Bis-[3-(Tri-n-propoxy)-silyl-propyl]-aminophthalsäureanhydrid in Form eines rötlichen Öls.

Analyse für C<sub>32</sub>H<sub>57</sub>NO<sub>9</sub>Si<sub>2</sub> (Molgewicht 656):

Ber.: C 58,59% H 8,76% N 2,14% Si 8,56%  
Gef.: C 59,0 % H 8,4 % N 2,5 % Si 8,0 %

Das als Ausgangsprodukt verwendete 3-N,N-Diallylamino-phthalsäureanhydrid kann wie folgt hergestellt werden:

225 g (1,0 Mol) 3-Aminophthalsäure-dinatriumsalz und 138 g (1,0 Mol) Kaliumcarbonat werden in 400 ml Wasser gelöst. Die Lösung wird bei ca. 25°C mit 317,2 g (2,6 Mol) Allylbromid versetzt, und das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden bei 30–35°C gerührt. Durch Zugabe von 200 ml 35%iger wässriger Salzsäure fällt man die Diallylamino-phthalsäure aus. Das Produkt wird bei 10°C abgesaugt, mit 100 ml Wasser gewaschen und getrocknet. 261 g (1 Mol) der erhaltenen 3-N,N-Diallylamino-phthalsäure werden auf 150–155°C erhitzt. Es entsteht eine Schmelze, die man 2 Stunden bei ca. 150°C unter Überleiten eines Stickstoffstromes rührt und anschliessend auf 50°C abkühlen lässt. Dann gibt man je 750 ml Toluol und n-Hexan zu und kristallisiert das Rohprodukt aus diesem Gemisch um. Man erhält 237 g 3-N,N-Diallylamino-phthalsäureanhydrid; Fp. 94–95°C.

**Beispiel 2**

Nach der im Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweise werden 50 g (0,205 Mol) 3-N,N-Diallylaminophthalsäureanhydrid in 250 ml wasserfreiem Toluol mit 136,5 g (0,41 Mol) Tri-n-hexyloxysilan und 2 ml 0,02-molarer Hexachlorplatinwasserstoffsäure in 50 ml Toluol umgesetzt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels und des überschüssigen Silylierungsmittels erhält man 186 g (100% d.Th.) 3-N,N-Bis-[3-Tri-n-hexyloxy-silylpropyl]-aminophthalsäureanhydrid in Form eines rötlichen Öls.

Analyse für  $C_{50}H_{93}NO_9Si_2$  (Molgewicht 908):

Ber.: C 66,11% H 10,32% N 1,54% Si 6,18%  
Gef.: C 66,1 % H 10,5 % N 1,7 % Si 6,2 %.

**Beispiel 3**

In einem Sulfierkolben werden unter Stickstoffatmosphäre 18,7 g (0,08 Mol) 3-N-Äthyl-N-allylaminophthalsäureanhydrid in 300 ml wasserfreiem Toluol gelöst und auf 105°C erhitzt. Unter Rühren werden bei dieser Temperatur 25,6 g (0,124 Mol) Tri-n-propoxysilan und 0,6 ml einer 0,02-molaren Hexachlorplatinwasserstoffsäure in Propanol während 45 Minuten zugetropft. Hierauf wird bei 110°C während 3 Stunden nachgerührt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand am Hochvakuum destilliert. Man erhält 24,5 g (70% d.Th.) 3-N-Äthyl-N-(tri-n-propoxy)-silylpropylaminophthalsäureanhydrid in Form eines hellgelben Öls; Kp. 190–15°C/10<sup>-3</sup> mm Hg.

Analyse für  $C_{22}H_{35}NO_6Si$  (Molgewicht 438):

Ber.: C 60,38% H 8,06% N 3,20% Si 6,42%  
Gef.: C 60,6 % H 8,1 % N 3,4 % Si 6,4 %.

Das als Ausgangsprodukt verwendete 3-N-Äthyl-N-allylaminophthalsäureanhydrid kann wie folgt hergestellt werden:

211,1 g (1 Mol) 3-Nitrophthalsäure werden in 1200 ml Dioxan gelöst und bei 20–25°C mit 10 g eines Palladium-Kohle-Katalysators (5 Gew.-% Palladium) hydriert. Dann gibt man 89 g (2 Mol) frisch destillierten Acetaldehyd in 300 ml Dioxan zu und setzt die Hydrierung fort. Anschliessend wird der Katalysator entfernt, und die Reaktionslösung wird am Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird mehrere Male mit heissem Toluol extrahiert, und die Lösungen werden nach dem Filtrieren bis zum Kristallisieren abgekühlt. Man erhält 82,4 g (43% d.Th.) 3-N-Äthylaminophthalsäureanhydrid; Smp. 133–134°C.

Analyse für  $C_{10}H_9NO_3$ :

Ber.: C 62,82% H 4,75% N 7,33%  
Gef.: C 62,8 % H 4,8 % N 7,4 %.

19,1 g (0,1 Mol) 3-N-Äthylaminophthalsäureanhydrid und 13,8 g (0,1 Mol) Kaliumcarbonat werden unter Rühren und Erwärmen auf 100°C in 150 ml Wasser gelöst. Nach dem Abkühlen werden zu dieser Lösung 13,3 g (0,11 Mol) Allylbromid zugetropft, worauf man nochmals während 3 Stunden auf 100°C erhitzt. Dann wird auf 20–25°C abgekühlt, nochmals mit 3,5 g Kaliumcarbonat versetzt, wieder auf 100°C erhitzt und nochmals 3,5 g Allylbromid zugetropft. Nach 1 Stunde Rühren kühlt man ab (pH der Lösung 7–8) und säuert die Lösung mit konz. Salzsäure auf pH 3–4 an. Dann wird zur Trockne eingedampft, und der Rückstand wird während 1 Stunde auf 160°C erhitzt. Das Rohprodukt

wird mehrere Male mit heissem Cyclohexan extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man 12 g (52% d.Th.) 3-N-Äthyl-N-allylaminophthalsäureanhydrid; Smp. 80–83°C.

5 Analyse für  $C_{13}H_{14}NO_3$ :

Ber.: C 67,23% H 6,08% N 6,03%  
Gef.: C 67,35% H 6,02% N 5,94%.

10

**Beispiel 4**

In einem 750 ml Sulfierkolben, der mit Rührer, Thermometer, Rückflusskühler und Tropftrichter ausgestattet ist, werden unter Feuchtigkeitsausschluss 20,4 g (0,1 Mol) 3-Allyloxyphthalsäureanhydrid in 250 ml absolutem Toluol und 2 ml  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  (0,02 molar in n-Propanol) vorgelegt. Unter Rühren wird bei 110°C Innentemperatur eine Lösung von 23 g (0,11 Mol) Tri-n-propoxysilan in 50 ml absolutem Toluol und 2 ml  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  (0,02 molar in n-Propanol) während 30 Minuten zugetropft. Nach 10 Stunden Rühren des Reaktionsgemisches bei 110°C wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, und der erhaltene ölige braune Rückstand wird einer Vigreux-Kurzdestillation unterworfen und fraktioniert. Bei 160–165°C/10<sup>-3</sup> Torr erhält man das 3-(γ-Tri-n-propoxy-silyl)-propoxyphthalsäureanhydrid.

**Beispiel 5**

In einem Sulfierkolben werden unter Stickstoffatmosphäre 4,00 g (0,02 Mol) 4,4'-Diaminodiphenyläther in 90 ml wasserfreiem N,N-Dimethylacetamid (DMA) gelöst und bei 0°C portionenweise mit 3,27 g (0,015 Mol) Pyromellitsäuredianhydrid versetzt. Das Reaktionsgemisch wird während einer Stunde bei 20–25°C gerührt. Dann gibt man bei 0°C 6,56 g (0,01 Mol) des gemäss Beispiel 1 hergestellten 3-N,N-Bis-[3-(Tri-n-propoxy)-silylpropyl]-aminophthalsäureanhydrids zu und rührt das Reaktionsgemisch während einer weiteren Stunde bei 20–25°C. Die erhaltene Polyamidsäure-Lösung eignet sich als Haftvermittler zum Ausrüsten von Glasfasergewebe, die für die Herstellung von glasfaserverstärkten Laminaten verwendet werden können.

**Beispiel 6**

In einem Sulfierkolben werden unter Stickstoffatmosphäre 3,24 g (0,03 Mol) m-Phenylendiamin in 110 ml wasserfreiem DMA gelöst und auf –15°C bis –20°C gekühlt. Zu dieser Lösung gibt man unter Rühren und tropfenweise 5,07 g (0,025 Mol) Isophthalsäuredichlorid so zu, dass die Temperatur –15°C nicht übersteigt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch während einer Stunde bei 20–25°C gerührt. Dann gibt man bei –15°C tropfenweise eine Lösung von 5,06 g (0,05 Mol) Triäthylamin in 10 ml DMA zu. Nach weiterem 1-stündigem Rühren bei 20–25°C wird die Reaktionslösung auf 0°C gekühlt und mit 9,08 g (0,01 Mol) 3-N,N-Bis-[3-(Tri-n-hexyloxy)-silylpropyl]-aminophthalsäureanhydrid versetzt, und die Reaktionslösung wird noch während einer Stunde bei 20–25°C gerührt. Nach dem Abfiltrieren vom ausgefallenen Triäthylaminhydrochlorid wird die erhaltene 10%ige Polyamidlösung zum Ausrüsten von Glasfasergewebe verwendet.

**Beispiel 7**

Nach der im Beispiel 6 beschriebenen Arbeitsweise werden 4,96 g (0,025 Mol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,0 g (0,02 Mol) Trimellitsäureanhydrid-chlorid, 2,02 g (0,02 Mol) Triäthylamin und 6,56 g (0,01 Mol) 3-N,N-Bis-[3-Tri-n-propoxy)silylpropyl]-aminophthalsäureanhydrid in 150 ml wasserfreiem DMA umgesetzt. Die erhaltene 10%ige Polyamid-

amidsäure-Lösung kann zum Ausrüsten von Glasfaserge-  
weben verwendet werden.

### Anwendungsbeispiele

#### Beispiel I

##### a) Imprägnieren von Glasfasergewebe

Glasfasergewebe, sog. E-Glas, mit einem Gewicht von 280 g/m<sup>2</sup> und Atlasbindung, das vorher thermisch auf etwa 0,1 Gew.-% Restschlichtegehalt entschlichtet worden war, wird mit 2%igen Lösungen der gemäss den Herstellungsbeispielen 5 bis 7 erhaltenen Haftvermittler bzw. handelsüblicher Haftvermittler imprägniert. Die Haftvermittler-Lösungen werden im Tauchverfahren mit einer Imprägniergeschwindigkeit von 0,5 m/Minute appliziert und dann während 20 Minuten bei 180°C in einem Umluftofen getrocknet.

Als Haftvermittler (Finish) werden verwendet:

- 1) kein Haftvermittler
- 2) Vinyl-tris-(2-methoxyäthoxy)silan («Silan A 172» der Fa. Union Carbide); 2%ige Lösung in N,N-Dimethylformamid (DMF)
- 3)  $\gamma$ -Aminopropyl-triäthoxysilan ((«Silan A 1100» der Fa. Union Carbide); 2%ige Lösung in N,N-Dimethylformamid)
- 4) Polyamidsäurelösung gemäss Herstellungsbeispiel 5 mit DMF auf 2 Gew.-% verdünnt
- 5) Polyamidlösung gemäss Herstellungsbeispiel 6, mit DMF auf 2 Gew.-% verdünnt
- 6) Polyamid-amidsäurelösung gemäss Herstellungsbeispiel 7, mit DMF auf 2 Gew.-% verdünnt.

In der folgenden Tabelle I sind Griff, Aussehen und Haftvermittler-Gehalt der imprägnierten Glasfasergewebe No. 4-6 zusammengefasst:

Tabelle I

|                              | Haftvermittler Nr. |                        |              |
|------------------------------|--------------------|------------------------|--------------|
|                              | 4                  | 5                      | 6            |
| Griff                        | leicht steif       | weich bis leicht steif | leicht steif |
| Aussehen (Farbe)             | goldgelb           | gelb                   | goldgelb     |
| Haftvermittler-gehalt Gew.-% | 0,12               | 0,15                   | 0,15         |

- b) Herstellung von kupferkaschierten Laminatplatten  
1,0 Mol N,N'-4,4'-Diphenylmethan-bis-maleinimid wird bei 100°C in 500 g Furfurylalkohol gelöst und auf 25°C abgekühlt. 0,4 Mol 4,4'-Diaminodiphenylmethan werden bei 25°C in 200 g Methylglykol gelöst. Beide Lösungen werden vereinigt und gut vermischt. Mit dieser Lösung werden die gemäss Abschnitt a) ausgerüsteten Glasfasergewebe im Tauchverfahren bei 25°C imprägniert und danach in einem Umluftofen 18 Minuten lang bei 180°C getrocknet (Harzgehalt der erhaltenen Prepregs 39 Gew.-%) Anschliessend werden 10 Lagen des imprägnierten Gewebes zwischen zwei 35 Mikron starken Kupferfolien, welche durch oberflächliche elektrolytische Messingbeschichtung vorbehandelt wurden, heiss verpresst. Dabei wird die Presse zunächst während 2-3 Minuten unter leichtem Kontaktdruck gehalten, anschliessend wird der Druck auf 40kp/cm<sup>2</sup> gesteigert und es wird während 1 Stunde bei 180°C verpresst. Danach werden die Prüfkörper der Presse entnommen und weitere 6 Stunden im Ofen bei 240°C nachgehärtet (Harzgehalt der erhaltenen Laminatplatten 35 Gew.-%).

Eigenschaften der so erhaltenen kupferkaschierten Laminatplatten

Biegefestigkeit in N/mm<sup>2</sup> gemäss ISO/R 178

- a) Ausgangswert
- b) nach 10 Tagen Alterung bei 270°C Wasseraufnahme in Gew.-% nach 24 Stunden bei 23°C. Die Messungen erfolgen an Biegeprüfkörpern gemäss der VSM Norm 77 103.

Dielektrischer Verlustfaktor tg  $\delta$ /50 Hz gemäss DIN 53 483

- a) Ausgangswert gemessen bei 23°C
- b) nach 6 Stunden Lagern in kochendem Wasser

Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$ /50 Hz gemäss DIN 53 483

- a) Ausgangswert gemessen bei 23°C
- b) nach 6 Stunden Lagern in kochendem Wasser.

ISO/R = International Standards Organisation/Recommendations

VSM = Verein Schweizerischer Maschinenindustrieller

DIN = Deutsche Industrie Norm

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle II zusammengefasst. Die Numerierung der Versuchsprodukte bzw. der Prüfkörper ist dieselbe wie unter a).

Tabelle II

|                                                           | Versuchsprodukt Nr. |       |       |       |       |       |
|-----------------------------------------------------------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                                           | 1                   | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |
| Biegefestigkeit N/mm <sup>2</sup> Ausgangswert            | 422,3               | 401   | 586,7 | 569,4 | 603,6 | 455,4 |
| Nach 10 Tagen Alterung bei 270°C                          | 282,4               | 108,8 | 162,8 | 296,1 | 458,2 | 325,5 |
| Wasseraufnahme in Gew.-% nach 24 Std. bei 23°C            | 0,54                | 0,28  | 0,29  | 0,13  | 0,08  | 0,18  |
| Dielektr. Verlustfaktor $\delta$ /50 Hz Ausgangswert      | 1,08                | 1,15  | 2,71  | 0,31  | 0,29  | 0,28  |
| Nach 6 Std. lagern in Kochwasser                          | 6,57                | 2,81  | 4,22  | 1,40  | 0,96  | 0,49  |
| Dielektrizitätskonstante $\epsilon_r$ /50 Hz Ausgangswert | 5,1                 | 5,4   | 5,1   | 5,2   | 5,2   | 5,0   |
| Nach 6 Std. lagern in Kochwasser                          | 6,9                 | 5,8   | 5,5   | 5,7   | 5,5   | 5,2   |

#### Beispiel II

14,41 g Epoxidharz A (Epoxidgehalt 5,20 Epoxidäquivalente/kg), 9,0 g Phthalsäureanhydrid und 4,43 g des nach Bei-

spiel I hergestellten 3-N,N-Bis-[3-Tri-n-propoxy)-silylpropyl]aminophthalsäureanhydrids (das Gesamtgewicht beider Anhydride entspricht 0,9 Mol pro 1 Äquivalent Epo-



xidgruppen) werden gemischt und unter Rühren während 1 Stunde auf 125°C erwärmt. Nach Zugabe von einigen Tropfen Benzyltrimethylamin wird die Reaktionslösung zur Herstellung von 4 mm dicken Platten rasch in eine auf 120°C vorgewärmte Aluminiumform gegossen. Die Aushärtung erfolgt in einem Umluftofen zuerst während 4 Stunden bei 120°C und anschliessend während 16 Stunden bei 160°C. Man erhält blasenfreie Giesskörper mit einer Biegefestigkeit von 127 N/mm<sup>2</sup>, einer Durchbiegung von 6 mm und einem Elastizitätsmodul von 2760 N/mm<sup>2</sup>. Die Wasseraufnahme bei 23°C beträgt nach 4 Tagen 0,21 Gew.-% und nach 10 Tagen 0,37 Gew.-%.

#### Beispiel III

Auf analoge Weise wie in Beispiel II beschrieben werden 14,41 g Epoxidharz A (Epoxidgehalt 5,20 Epoxidäquivalente/kg), 8,0 g (0,054 Mol) Phthalsäureanhydrid und 8,85 g (0,0135 Mol) des gemäss Beispiel 1 hergestellten 3-N,N-Bis-[3-(Tri-n-propoxy)-silyl-propyl]-aminophthalsäureanhydrids (das Gesamtgewicht der beiden Anhydride entspricht 0,9 Mol pro Äquivalent Epoxidgruppen) gemischt und zu blasen-

freien Giesskörpern verarbeitet. Die Biegefestigkeit beträgt 106 N/mm<sup>2</sup>, die Durchbiegung 8 mm, der Elastizitäts-Modul 2540 N/mm<sup>2</sup> und die Wasseraufnahme bei 23°C nach 4 Tagen 0,28 Gew.-% und nach 10 Tagen 0,39 Gew.-%.

#### Beispiel IV

Auf analoge Weise wie in Beispiel II beschrieben werden 9,6 g Epoxidharz A (Epoxidgehalt 5,20 Epoxidäquivalente/kg) 4,66 g (0,0315 Mol) Phthalsäureanhydrid und 5,90 g (0,0135 Mol) des gemäss Beispiel 3 hergestellten 3-N-Äthyl-N-(Tri-n-propoxy)-silyl-propyl-aminophthalsäureanhydrids (das Gesamtgewicht der beiden Anhydride entspricht 0,9 Mol pro 1 Äquivalent Epoxidgruppen) gemischt und zu transparenten, blasenfeinen Giesskörpern verarbeitet.

#### Beispiel V

Auf analoge Weise wie in Beispiel II beschrieben werden 9,60 g Epoxidharz A (Epoxidgehalt 5,20 Epoxidäquivalente pro kg), 5,33 g (0,036 Mol) Phthalsäureanhydrid und 3,30 g (0,009 Mol) des gemäss Beispiel 4 hergestellten 3-[γ-Tri-n-propoxy-silyl]-propoxy-phthalsäureanhydrids gemischt und zu transparenten, blasenfreien Giesskörpern verarbeitet.