

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. Mai 2008 (02.05.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/049860 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/10 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01) C09J 175/04 (2006.01)
C08G 59/40 (2006.01)

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

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/061419

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Oktober 2007 (24.10.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
06122866.4 24. Oktober 2006 (24.10.2006) EP

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):

ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SIKA TECHNOLOGY AG [CH/CH]; Zugerstrasse 50, CH-6341 Baar (CH).

(72) Erfinder; und

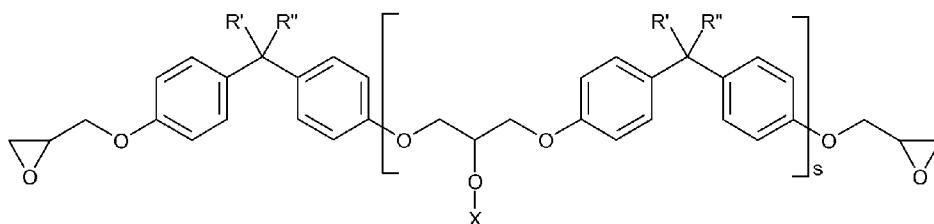
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FINTER, Jürgen [CH/CH]; Zeunerstrasse 3, CH-8037 Zürich (CH).
KRAMER, Andreas [CH/CH]; Möhrlistrasse 90, CH-8006 Zürich (CH).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(54) Title: DERIVATIZED SOLID EPOXY RESIN AND USES THEREOF

(54) Bezeichnung: DERIVATISIERTES EPOXID-FESTHARZ UND DESSEN VERWENDUNGEN



(57) Abstract: The present invention relates to derivatized solid epoxy resins of the formula (I). They are outstandingly suitable as impact modifiers. The invention further relates to compositions which comprise such derivatized solid epoxy resins. Such compositions are outstandingly suitable as one-component heat-curable adhesives, and as structural foams which have a high impact resistance and high mechanical stability.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft derivatisierte Epoxid-Festharze der Formel (I). Sie eignen sich in hervorragender Weise als Schlagzähigkeitsmodifikatoren. Weiterhin betrifft die Erfindung Zusammensetzungen, welche derartige derivatisierte Epoxid-Festharze enthalten. Derartige Zusammensetzungen eignen sich hervorragend als einkomponentige hitzehärtende Klebstoffe sowie als Strukturschäume, welche eine hohe Schlagzähigkeit und hohe Mechanik aufweisen.

WO 2008/049860 A1

DERIVATISIERTES EPOXID-FESTHARZ UND DESSEN VERWENDUNGEN

Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft das Gebiet der Epoxidharz- Zusammensetzungen, insbesondere das Gebiet der schlagzähen hitzehärtenden Epoxidharz-
5 zusammensetzungen und Strukturschäumen.

Stand der Technik

Schlagzähigkeitsmodifikatoren werden schon seit langem dazu
10 eingesetzt, um die Festigkeit von Duroplasten bei schlagartiger Krafteinwirkung zu verbessern. Insbesondere Epoxidharzzusammensetzungen weisen generell zwar hohe mechanische Festigkeiten auf, sind jedoch sehr spröde, das heisst, bei einer schlagartigen Krafteinwirkung, wie sie beispielsweise in einem Zusammenstoss von Fahrzeugen eintritt, bricht das gehärtete Epoxidharz und
15 führt zu einer Zerstörung des Verbundes.

Flüssigkautschuke werden schon seit längerem zur Zähigkeitsmodifizierung eingesetzt. Beispielsweise werden Flüssigkautschuke auf Basis von Acrylnitril/Butadien-Copolymeren, wie sie beispielsweise unter dem Namen Hycar® erhältlich sind, eingesetzt.

20 EP-B-0 338 985 beschreibt schlagzähe Epoxidharzzusammensetzungen, welche neben Flüssigkautschuken auf Basis von Acrylnitril/Butadien-Copolymeren zusätzlich auch Flüssigkautschuke auf Basis von Polyurethanprepolymere aufweisen, welche mit einem Phenol oder einem Lactam terminiert sind. WO-A-2005/007766 offenbart schlagzähe Epoxidharzzusammensetzungen, welche ein Reaktionsprodukt eines Isocyanatgruppen-
25 terminierten Prepolymers und eines Blockierungsmittels, welches ausgewählt ist aus der Gruppe Bisphenol, Phenol, Benzylalkohol, Aminophenol oder Benzylamin enthalten. WO-A-03/093387 offenbart schlagzähe Epoxidharzzusammensetzungen, welche Addukte von Dicarbonsäuren mit Glycidylethern
30 oder von Bis(aminophenyl)sulfon-Isomeren oder aromatischen Alkoholen mit Glycidylethern enthalten. WO-A-2004/055092 und WO-A-2005/007720 offenbaren Epoxidharzzusammensetzungen mit verbesserter Schlagzähigkeit, welche ein Reaktionsprodukt eines Isocyanatgruppen-terminierten Polyure-

thanprepolymeren mit einem niedermolekularen Monohydroxyepoxid enthalten. Diese Epoxidharzzusammensetzungen weisen zwar gegenüber denjenigen, welche Phenol-terminierte Polyurethanprepolymere enthalten, eine verbesserte Tieftemperaturschlagzähigkeit auf, sind aber immer noch nicht optimal.

5 Bei allen diesen genannten Schlagzähigkeitsmodifikatoren handelt es sich um hochviskose Substanzen, was für die Herstellung einiger Formulierungen nachteilig ist. Speziell für die Zähigkeitsverbesserung von festen Epoxidsystemen, die meist durch Formulierung in Extrudern erfolgt, ist die Zugabe hochviskoser Flüssigkeiten nur mit erhöhtem Aufwand machbar.

10

Darstellung der Erfindung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, neue bei Raumtemperatur feste Schlagzähigkeitsmodifikatoren zu finden, welche einerseits als Epoxidharz fungieren können und andererseits die
15 Schlagzähigkeit stark verbessern sowie einfach zu dosieren sind.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass diese Aufgabe durch ein derivatisiertes Epoxid-Festharz gemäss Anspruch 1 gelöst werden kann.

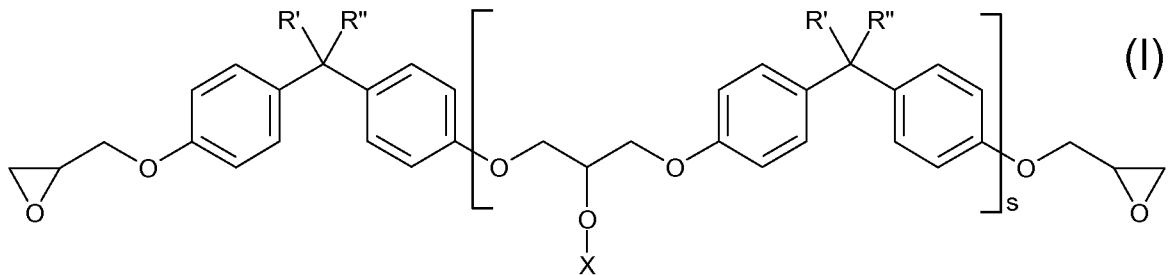
Es lässt sich in einfacher Art und Weise aus kommerziellen Festharzen herstellen. Es wurde festgestellt, dass derartige ausgehärtete derivatisierte
20 Epoxid-Festharze eine hohe Schlagzähigkeit aufweisen. Dies ist auch der Fall, wenn dieses derivatisierte Epoxid-Festharz auch anderen Harzen, insbesondere Epoxidharzen, zugegeben wird. Die derivatisierten Epoxid-Festharze erhöhen also die Schlagzähigkeit und können deshalb als Schlagzähigkeitsmodifikatoren eingesetzt werden.

25 Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft Zusammensetzungen, welche derartige derivatisierte Epoxid-Festharze enthalten. Sie weisen ausserordentlich gute Mechanik und Schlagzähigkeit auf. Weiterhin lassen sich derartige Zusammensetzungen als einkomponentige hitzehärtende Klebstoffe oder als Strukturschäume verwenden.

30 Weitere Aspekte der Erfindung betreffen ein Verfahren zur Herstellung eines derart derivatisierten Epoxid-Festharzes und verklebte Artikel gemäss Anspruch 30 sowie geschäumte Artikel gemäss Anspruch 32. Besonders bevorzugte Ausführungsformen sind Gegenstand der Unteransprüche.

Wege zur Ausführung der Erfindung

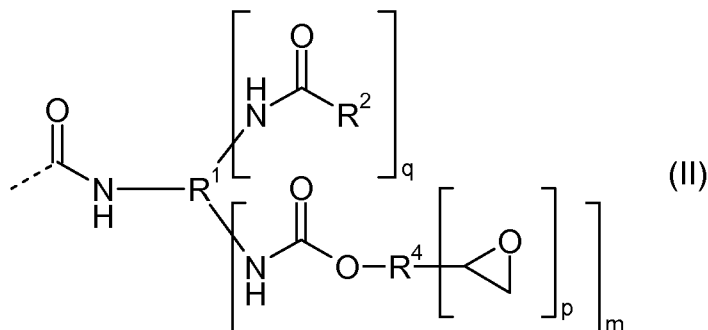
Die vorliegende Erfindung betrifft in einem ersten Aspekt ein derivatisiertes Epoxid-Festharz der Formel (I).



Hierbei stehen R' und R'' unabhängig voneinander entweder für H oder
 5 CH₃. In diesem Dokument ist die Verwendung des Terms „unabhängig voneinander“ in Zusammenhang mit Substituenten, Reste oder Gruppen dahin gehend auszulegen, dass in demselben Molekül die gleich bezeichneten Substituenten, Resten oder Gruppen gleichzeitig mit unterschiedlicher Bedeutung auftreten können.

10 Weiterhin steht s für einen Wert von 2 bis 12.

Schliesslich steht X unabhängig voneinander für H oder einen Rest der Formel (II).



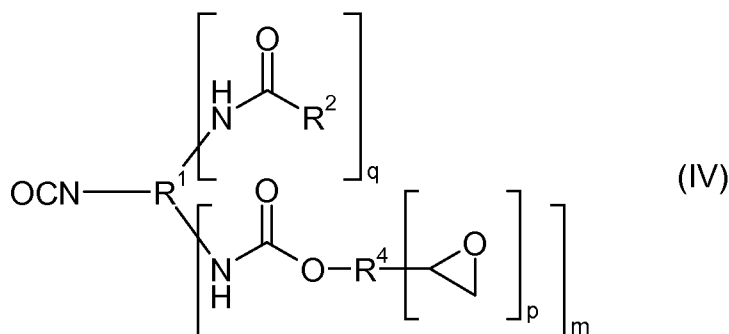
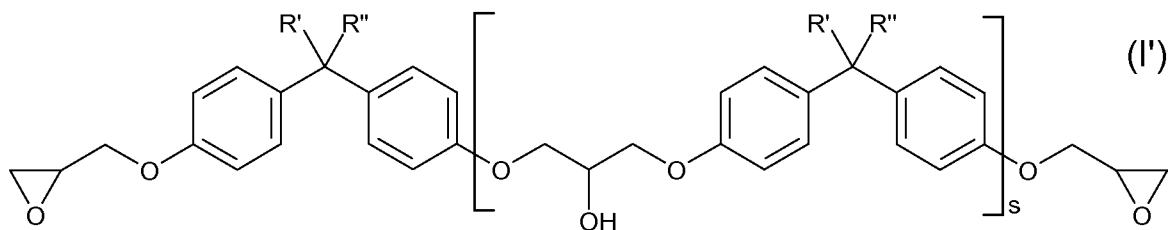
Hierbei steht R⁴ für einen Rest eines eine primäre oder sekundäre Hydroxyl-
 15 gruppe enthaltenden aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Epoxids nach dem Entfernen der Hydroxid- und Epoxidgruppen. Weiterhin ist p = 1, 2 oder 3 und R² steht unabhängig voneinander für eine Blockierungsgruppe, welche sich bei einer Temperatur über 100°C abspaltet. R¹ steht für ein mit (m+q+1) Isocyanatgruppen terminiertes lineares oder verzweigtes Polyurethanprepolymer **PU1** nach dem Entfernen aller endständigen
 20 Isocyanatgruppen und m ≥ 0 und q ≥ 0, mit der Bedingung, dass 1 ≤ (m+q) ≤ 8.

Schliesslich besteht die Massgabe, dass mindestens ein X in der Formel (I) für einen Rest der Formel (II) steht.

Die gestrichelten Linien in den Formeln dieses Dokumentes stellen jeweils die Bindung zwischen dem jeweiligen Substituenten und dem dazugehörigen Molekülrest dar.

Bevorzugt stehen alle R' und R'' für Methyl.

Die derivatisierten Epoxid-Festharz der Formel (I) können aus der Reaktion eines Epoxid-Festharzes der Formel (I') und einem eine Isocyanatgruppe enthaltenden Polyurethanprepolymer der Formel (IV) erhalten werden.



Diese Reaktion erfolgt typischerweise bei einer Temperatur, bei welcher sich das Epoxid-Festharz verflüssigen lässt, oder unter Verwendung von Lösungsmitteln, insbesondere in Gegenwart von Katalysatoren für die NCO/OH-Reaktion. Bevorzugt erfolgt die Reaktion bei einer Temperatur über dem Schmelzpunkt des Epoxidharzes der Formel (I'). Besonders bevorzugt wird die Reaktion unter Verwendung eines Compounders oder eines Extruders aus der Schmelze des Festharzes der Formel (I') und des eine Isocyanatgruppe enthaltenden Polyurethanprepolymers der Formel (IV) erhalten.

Als Katalysatoren für die Reaktion der Isocyanat-Gruppen mit den sekundären Hydroxylgruppen des Festharzes sind insbesondere die dem

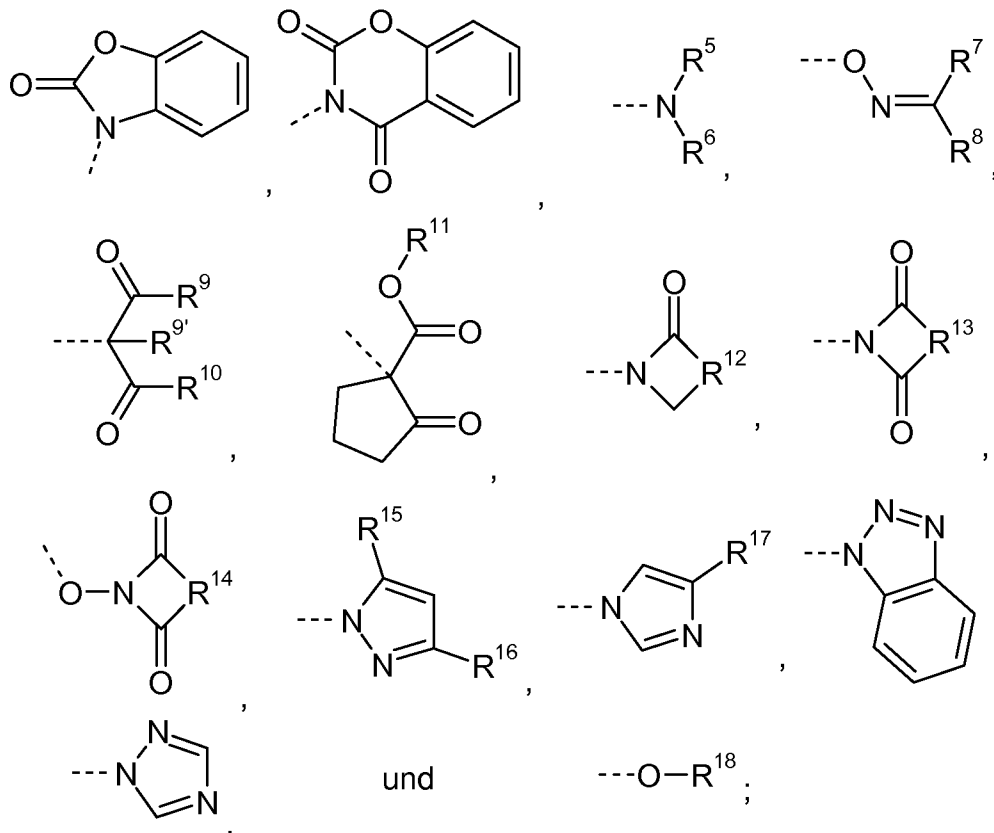
Fachmann bekannten Salze, Komplexe oder metallorganische Verbindungen von Übergangsmetallen, insbesondere von Zinn und Wismut geeignet. Insbesondere handelt es sich hierbei um Zinnverbindungen wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndistearat, Dibutylzinndiacetyl-
5 acetonat, Dioctylzinndilaurat, Dibutylzinndichlorid und Dibutylzinnoxid, Zinn(II)-carboxylate, Stannoxane wie Laurylstannoxan, Bismutverbindungen wie Bismut(III)-octoat, Bismut(III)-neodecanoat oder Bismut(III)-oxinate. Besonders geeignet ist Dibutylzinndilaurat.

10 Die Glas temperatur von Epoxid-Festharzen liegt über Raumtemperatur, d.h. sie lassen sich bei Raumtemperatur zu schüttfähigen Pulvern zerkleinern. Typische derartige Epoxid-Festharze sind kommerziell erhältlich beispielsweise von Dow oder Huntsman oder Hexion.

15 Durch Variation des Stöchiometrieverhältnisses lassen sich unterschiedlich viele der Hydroxylgruppen abreagieren. Durch den stöchiometrischen oder leicht überstöchiometrischen Einsatz des Isocyanates können alle OH-Gruppen abreagiert werden. Dies ist jedoch in den meisten Fällen nicht bevorzugt. Bevorzugt ist, dass nur ein Teil der OH-Gruppen abreagiert
20 wird. Das heisst, dass es bevorzugt ist, dass in Formel (I) sowohl Reste X, welche für H stehen, als auch Reste X, welche für einen Rest der Formel (II) stehen, vorhanden sind.

Bevorzugt sind derivatisierte Epoxid-Festharze, in welchen maximal 90 %, insbesondere 10 – 80 %, bevorzugt 10 - 50 %, aller Reste X für einen Rest
25 der Formel (II) stehen.

Bevorzugt steht in den Formeln (II) und (IV) R^2 für einen Rest, welcher ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus



Hierbei stehen R^5 , R^6 , R^7 und R^8 je unabhängig voneinander für eine Alkyl- oder Cycloalkyl- oder Aralkyl- oder Arylalkyl-Gruppe oder aber R^5 bildet zusammen mit R^6 , oder R^7 zusammen mit R^8 , einen Teil eines 4- bis 7-gliedrigen Rings, welcher allenfalls substituiert ist.

Weiterhin steht R^9 , R^9 und R^{10} je unabhängig voneinander für eine Alkyl- oder Aralkyl- oder Arylalkyl-Gruppe oder für eine Alkyloxy- oder Aryloxy- oder Aralkyloxy-Gruppe und R^{11} für eine Alkylgruppe.

R^{12} , R^{13} und R^{14} stehen je unabhängig voneinander für eine Alkylengruppe mit 2 bis 5 C-Atomen, welche gegebenenfalls Doppelbindungen aufweist oder substituiert ist, oder für eine Phenylengruppe oder für eine hydrierte Phenylengruppe und R^{15} , R^{16} und R^{17} stehen je unabhängig voneinander für H oder für eine Alkylgruppe oder für eine Arylgruppe oder eine Aralkylgruppe.

Schliesslich steht R^{18} für eine Aralkylgruppe oder für eine ein- oder mehrkernige substituierte oder unsubstituierte Aromatengruppe, welche gegebenenfalls aromatische Hydroxylgruppen aufweist.

Als R^{18} sind insbesondere einerseits Phenole oder Polyphenole, insbesondere Bisphenole, nach Entfernung einer Hydroxylgruppe zu betrachten. Bevorzugte Beispiele für derartige Phenole und Bisphenole sind insbesondere Phenol, Kresol, Resorcinol, Brenzkatechin, Cardanol (3-Pentadecenylphenol (aus Cashewnuss-Schalen-Öl)), Nonylphenol, mit Styrol oder Dicyclopentadien umgesetzte Phenole, Bis-Phenol-A, Bis-Phenol-F und 2,2'-Diallyl-bisphenol-A.

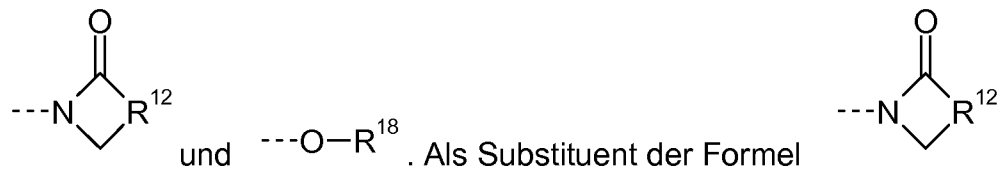
Als R^{18} sind andererseits insbesondere Hydroxybenzylalkohol und Benzylalkohol nach Entfernung einer Hydroxylgruppe zu betrachten.

Falls R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{15} , R^{16} oder R^{17} für eine Alkylgruppe steht, ist diese insbesondere eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{20} -Alkylgruppe.

Falls R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^9 , R^{10} , R^{15} , R^{16} , R^{17} oder R^{18} für eine Aalkylgruppe steht, ist diese Gruppierung insbesondere eine über Methylen gebundene aromatische Gruppe, insbesondere eine Benzylgruppe.

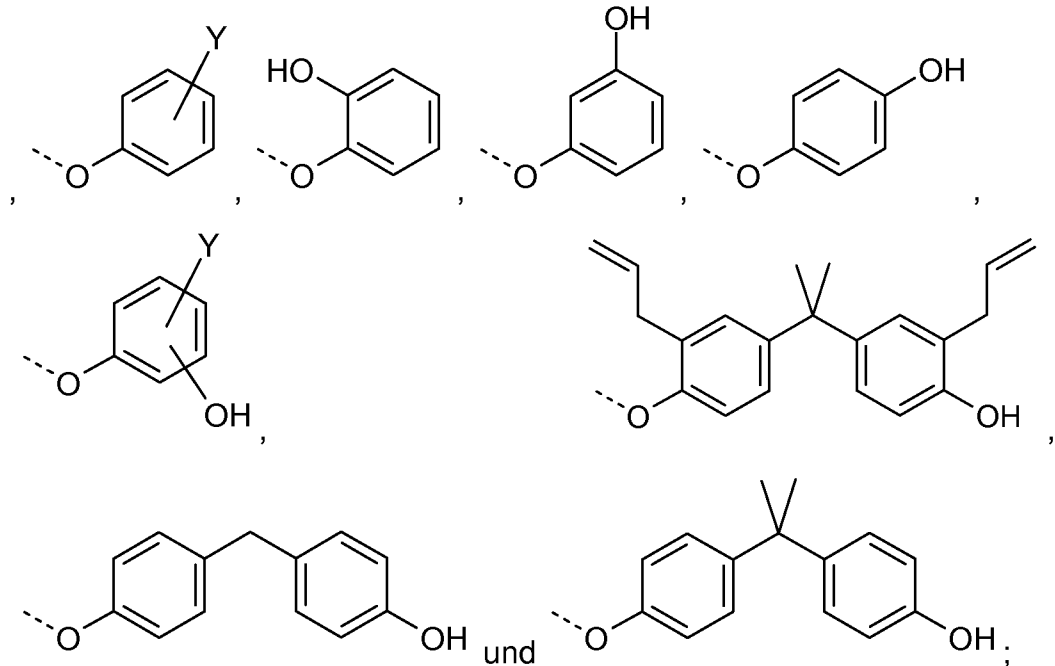
Falls R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^9 oder R^{10} für eine Alkylarylgruppe steht, ist diese insbesondere eine über Phenylen gebundene C_1 - bis C_{20} -Alkylgruppe, wie beispielsweise Tolylyl oder Xylylyl.

Die Reste R^2 sind vorzugsweise die Substituenten der Formeln



ist ϵ -Caprolactam nach Entfernung des NH-Protons bevorzugt.

Als besonders bevorzugte Reste R^2 sind Monophenole oder Polyphenole, insbesondere Bisphenole, nach Entfernung eines phenolischen Wasserstoffatoms zu betrachten. Bevorzugte Beispiele für derartigen Reste R^2 sind Reste, welche ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

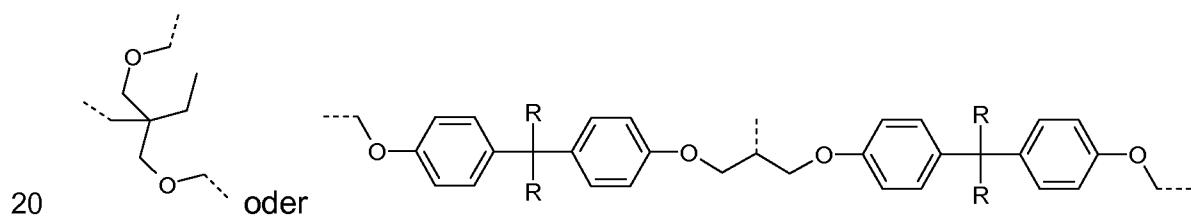


Der Rest Y steht hierbei für einen gesättigten oder olefinisch
 5 ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere mit
 1 bis 15 C-Atomen. Als Y sind insbesondere Allyl, Methyl, Nonyl, Dodecyl oder
 ein ungesättigter C₁₅-Alkylrest mit 1 bis 3 Doppelbindungen bevorzugt.

In einer möglichen Ausführungsform ist m = 0. In diesem Fall steht q
 10 bevorzugt für 1.

Besonders bevorzugt ist m jedoch > 0. Weiterhin bevorzugt ist q = 0. In
 einer sehr bevorzugten Ausführungsform ist m+q = 1, insbesondere der Fall,
 wo m = 1 und q= 0 ist. In dieser Ausführungsform weist das derivatisierte
 15 Epoxid-Festharz in der Seitenkette ebenfalls mindestens eine Epoxidgruppe
 auf, welche dann bei der Vernetzung ebenfalls reagieren kann und damit
 insbesondere vorteilhaften Einfluss auf die Mechanik haben kann.

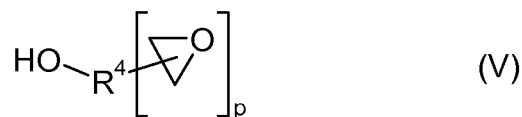
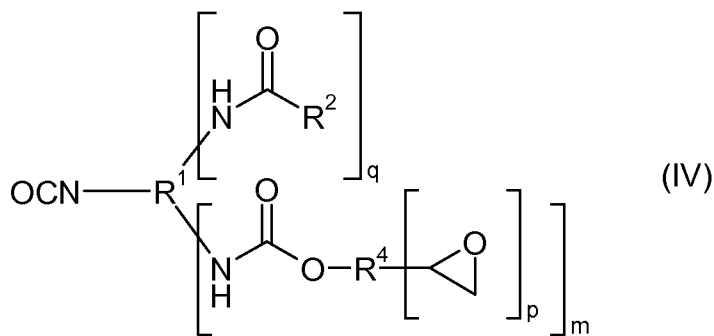
Als Rest R⁴ ist insbesondere ein dreiwertiger Rest der Formel



20 bevorzugt, wobei R für Methyl oder H steht.

Besonders bevorzugt steht R^4 für einen Rest, welcher ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Butandiolmonoglycidylether, Hexandiolmonoglycidylether, Trimethylolpropandiglycidylether, Glycerindiglycidylether, Pentaerythrittriglycidylether, Glycidol, 3-Glycidyloxybenzylalkohol, Hydroxymethylcyclohexenoxid und 1,3-bis(4-(2-(4-(oxiran-2-ylmethoxy)phenyl)propan-2-yl)phenoxy)propan-2-ol) nach Entfernung aller OH- und Epoxid-Gruppen.

Die Herstellung des derivatisierten Epoxid-Festharz erfolgt, indem in einem ersten Schritt durch die Herstellung eines teilweise blockierten Polyurethanprepolymer der Formel (IV), welches aus dem Isocyanatgruppen terminierten linearen oder verzweigten Polyurethanprepolymer **PU1** und der Verbindung R^2H und/oder einer Verbindung der Formel (V) gebildet wird.



In einem zweiten Schritt wird dann dieses NCO-Gruppenhaltige Zwischenprodukt der Formel (IV) mit einem Festharz der Formel (I') zum derivatisierten Epoxid-Festharz der Formel (I) umgesetzt.

Falls mehrere derartige Isocyanat-reaktive Verbindungen der Formel R^2H und/oder der Formel (V) eingesetzt werden, kann die Reaktion sequentiell oder mit einer Mischung dieser Verbindungen erfolgen.

Die Umsetzung erfolgt vorteilhaft derart, dass die eine oder die mehreren Isocyanat-reaktiven Verbindungen in einer leicht unterstöchiometrischen Menge in Bezug auf die NCO-Gruppen eingesetzt werden. So wird gewährleistet, dass das Umsetzungsprodukt einen möglichst grossen Anteil

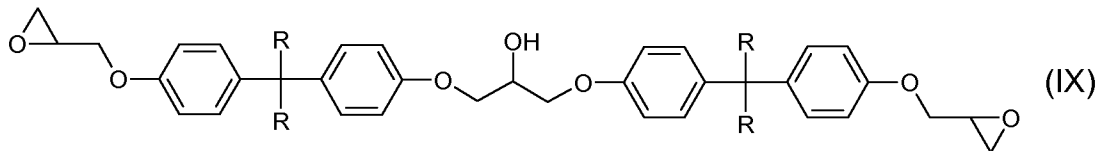
am eine NCO-Gruppe aufweisenden Polyurethanprepolymer der Formel (IV) aufweist. Wenn der Anteil der Polyurethanprepolymere, welche nach der Reaktion mehr als eine Isocyanatgruppe aufweisen, zu gross ist, wird bei der Umsetzung mit dem Epoxid-Festharz eine unerwünschte hohe Viskositäts-
5 erhöhung, beziehungsweise Gelierung, erhalten. Wenn der Anteil der Polyurethanprepolymere, welche nach der Reaktion keine freie Isocyanatgruppe mehr aufweist, allzu gross ist, sind viele derartige Umsetzungsprodukte vorhanden, welche nicht mit dem Festharz reagieren.

10 Die Monohydroxyl-Epoxidverbindung der Formel (V) weist 1, 2 oder 3 Epoxidgruppen auf. Die Hydroxylgruppe dieser Monohydroxyl-Epoxidverbindung (V) kann eine primäre oder eine sekundäre Hydroxylgruppe darstellen.

Solche Monohydroxyl-Epoxidverbindungen lassen sich beispielsweise durch Umsetzung von Polyolen mit Epichlorhydrin erzeugen. Je nach
15 Reaktionsführung entstehen bei der Umsetzung von multifunktionellen Alkoholen mit Epichlorhydrin als Nebenprodukte auch die entsprechenden Monohydroxyl-Epoxidverbindungen in unterschiedlichen Konzentrationen. Diese lassen sich durch übliche Trennoperationen isolieren. In der Regel genügt es aber, das bei der Glycidylisierungsreaktion von Polyolen erhaltene Produkt-
20 gemisch aus vollständig und partiell zum Glycidylether reagiertem Polyol einzusetzen. Beispiele solcher hydroxylhaltigen Epoxide sind Butandiolmonoglycidylether (enthalten in Butandioldiglycidylether), Hexandiolmonoglycidylether (enthalten in Hexandioldiglycidylether), Cyclohexandimethanoglycidylether, Trimethylolpropan-
25 diglycidylether (als Gemisch enthalten in Trimethylolpropantriglycidylether), Glycerindiglycidylether (als Gemisch enthalten in Glycerintriglycidylether), Pentaerythrittriglycidylether (als Gemisch enthalten in Pentaerythrittetraglycidylether). Vorzugsweise wird Trimethylolpropan-
diglycidylether, welcher zu einem relativ hohen Anteil in üblich hergestellten Trimethylolpropantriglycidylether vorkommt, verwendet.

30 Es können aber auch andere ähnliche hydroxylhaltige Epoxide, insbesondere Glycidol, 3-Glycidyloxybenzylalkohol oder Hydroxymethyl-cyclohexenoxid eingesetzt werden. Weiterhin bevorzugt ist der β -Hydroxyether der Formel (IX), der in handelsüblichen flüssigen Epoxidharzen, hergestellt aus

Bisphenol-A ($R = \text{CH}_3$) und Epichlorhydrin, zu etwa 15 % enthalten ist, sowie die entsprechenden β -Hydroxyether der Formel (IX), die bei der Reaktion von Bisphenol-F ($R = \text{H}$) oder des Gemisches von Bisphenol-A und Bisphenol-F mit Epichlorhydrin gebildet werden.



5

Weiterhin bevorzugt sind auch Destillationsrückstände, welche bei der Herstellung von hochreinen, destillierten Epoxid-Flüssigharzen anfallen. Solche Destillationsrückstände weisen eine bis zu drei Mal höhere Konzentration an hydroxylhaltigen Epoxiden auf als handelsübliche undestillierte Epoxid-Flüssigharze. Im Weiteren können auch unterschiedlichste Epoxide mit einer β -Hydroxyether-Gruppe, hergestellt durch die Reaktion von (Poly-)Epoxiden mit einem Überschuss von einwertigen Nucleophilen wie Carbonsäuren, Phenolen, Thiolen oder sec.-Aminen, eingesetzt werden.

Die freie primäre oder sekundäre OH-Funktionalität der Monohydroxyl-Epoxidverbindung der entsprechenden Formel (V) lässt eine effiziente Umsetzung mit terminalen Isocyanatgruppen von Prepolymeren zu, ohne dafür unverhältnismässige Überschüsse der Epoxidkomponente einsetzen zu müssen.

Das Polyurethanprepolymer **PU1**, auf dem R^1 basiert, lässt sich aus mindestens einem Diisocyanat oder Triisocyanat sowie aus einem Polymeren **Q_{PM}** mit endständigen Amino-, Thiol- oder Hydroxylgruppen und / oder aus einem, gegebenenfalls substituierten, Polyphenol **Q_{PP}** herstellen.

In der gesamten hier vorliegenden Schrift werden mit der Vorsilbe „Poly“ in „Polyisocyanat“, „Polyol“, „Polyphenol“ und „Polymerkaptan“ Moleküle bezeichnet, die formal zwei oder mehr der jeweiligen funktionellen Gruppen enthalten.

Geeignete Diisocyanate sind aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder araliphatische Diisocyanate, insbesondere handelsübliche Produkte wie Methyldiphenyldiisocyanat (MDI), Hexamethyldiisocyanat (HDI), Toluoldiisocyanat (TDI), Tolidindiisocyanat (TODI), Isophorondiisocyanat
5 (IPDI), Trimethylhexamethyldiisocyanat (TMDI), 2,5- oder 2,6-Bis-(isocyanatomethyl)-bicyclo[2.2.1]heptan, 1,5-Naphthalindiisocyanat (NDI), Dicyclohexylmethyldiisocyanat (H₁₂MDI), p-Phenylendiisocyanat (PPDI), m-Tetramethylxylylen diisocyanat (TMXDI), etc. sowie deren Dimere. Bevorzugt sind HDI, IPDI, MDI oder TDI.

10 Geeignete Triisocyanate sind Trimere oder Biurete von aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Diisocyanaten, insbesondere die Isocyanurate und Biurete der im vorherigen Absatz beschriebenen Diisocyanate.

Selbstverständlich können auch geeignete Mischungen von Di- oder
15 Triisocyanaten eingesetzt werden.

Als Polymere **Q_{PM}** mit endständigen Amino-, Thiol- oder Hydroxylgruppen sind insbesondere geeignet Polymere **Q_{PM}** mit zwei oder drei endständigen Amino-, Thiol- oder Hydroxylgruppen.

20

Die Polymere **Q_{PM}** weisen vorteilhaft ein Äquivalenzgewicht von 300 - 6000, insbesondere von 600 - 4000, bevorzugt von 700 - 2200 g/Äquivalent NCO-reaktiver Gruppen auf.

25 Als Polymere **Q_{PM}** geeignet sind Polyole, beispielsweise die folgenden handelsüblichen Polyole oder beliebige Mischungen davon:

-Polyoxyalkylenpolyole, auch Polyetherpolyole genannt, welche das Polymerisationsprodukt von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2- oder 2,3-Butylenoxid, Tetrahydrofuran oder Mischungen davon sind, gegebenenfalls
30 polymerisiert mit Hilfe eines Startermoleküls mit zwei oder drei aktiven H-Atomen wie beispielsweise Wasser oder Verbindungen mit zwei oder drei OH-Gruppen. Eingesetzt werden können sowohl Polyoxyalkylenpolyole, die einen niedrigen Ungesättigtheitsgrad aufweisen (gemessen nach ASTM D-2849-69

und angegeben in Milliequivalent Ungesättigtheit pro Gramm Polyol (mEq/g)), hergestellt beispielsweise mit Hilfe von sogenannten Double Metal Cyanide Complex Katalysatoren (kurz DMC-Katalysatoren), als auch Polyoxyalkylenpolyole mit einem höheren Ungesättigtheitsgrad, hergestellt beispielsweise mit Hilfe von anionischen Katalysatoren wie NaOH, KOH oder Alkalialkoholaten. Besonders geeignet sind Polyoxypropylendiole und -triole mit einem Ungesättigtheitsgrad tiefer als 0.02 mEq/g und mit einem Molekulargewicht im Bereich von 1000 – 30'000 Dalton, Polyoxybutylendiole und -triole, Polyoxypropylendiole und -triole mit einem Molekulargewicht von 400 – 8'000 Dalton, sowie sogenannte „EO-endcapped“ (ethylene oxide-endcapped) Polyoxypropylendiole oder -triole. Letztere sind spezielle Polyoxypropylenpolyoxyethylenpolyole, die beispielsweise dadurch erhalten werden, dass reine Polyoxypropylenpolyole nach Abschluss der Polypropoxylierung mit Ethylenoxid alkoxyliert werden und dadurch primäre Hydroxylgruppen aufweisen.

15 -Hydroxyterminierte Polybutadienpolyole, wie beispielsweise solche, die durch Polymerisation von 1,3-Butadien und Allylalkohol oder durch Oxidation von Polybutadien hergestellt werden, sowie deren Hydrierungsprodukte;

20 -Styrol-Acrylnitril gefropfte Polyetherpolyole, wie sie beispielsweise von Elastogran unter dem Namen Lupranol® geliefert werden;

-Polyhydroxyterminierte Acrylnitril/Butadien-Copolymere, wie sie beispielsweise aus carboxylterminierten Acrylnitril/Butadien-Copolymeren (kommerziell erhältlich unter dem Namen Hycar® CTBN von Nanoresins AG, Deutschland) und Epoxiden oder Aminoalkoholen hergestellt werden können;

25 -Polyesterpolyole, hergestellt beispielsweise aus zwei- bis dreiwertigen Alkoholen wie beispielsweise 1,2-Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2-Propandiol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan oder Mischungen der vorgenannten Alkohole mit organischen Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden oder Estern
30 wie beispielsweise Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Sebacinsäure, Dodecandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und Hexahydrophthalsäure oder

Mischungen der vorgenannten Säuren, sowie Polyesterpolyole aus Lactonen wie beispielsweise ϵ -Caprolacton;

-Polycarbonatpolyole, wie sie durch Umsetzung beispielsweise der oben genannten – zum Aufbau der Polyesterpolyole eingesetzten – Alkohole mit Dialkylcarbonaten, Diarylcarbonaten oder Phosgen zugänglich sind.

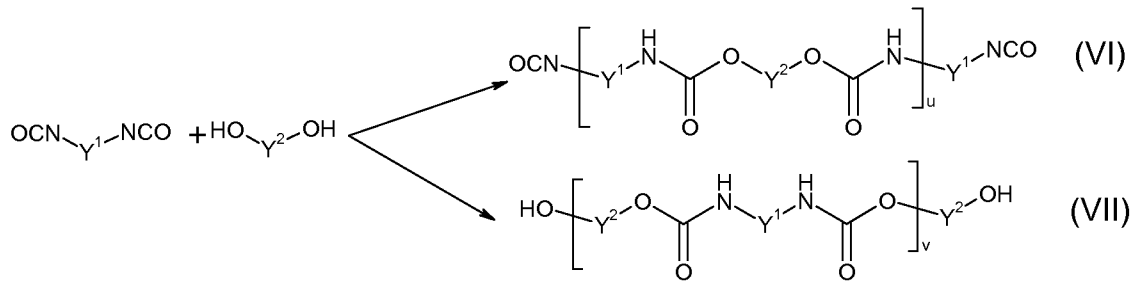
Vorteilhaft sind die Polymere Q_{PM} di- oder höherfunktioneller Polyole mit OH-Equivalentsgewichten von 300 bis 6'000 g/OH-Equivalent, insbesondere von 600 bis 4000 g/OH-Equivalent, vorzugsweise 700 - 2200 g/OH-Equivalent. Weiterhin vorteilhaft sind die Polyole ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyethylenglycolen, Polypropylenglycolen, Polyethylenglycol-Polypropylenglycol-Block-Co-polymeren, Polybutylenglycolen, hydroxylterminierten Polybutadienen, hydroxylterminierten Butadien/Acrylnitril-Copolymeren, hydroxylterminierten synthetischen Kautschuken, deren Hydrierungsprodukten und Gemischen dieser genannten Polyole.

Im Weiteren können als Polymere Q_{PM} auch di- oder höherfunktionelle aminoterminierte Polyethylenether, Polypropylenether, wie sie zum Beispiel unter dem Namen Jeffamine® von Huntsman vertrieben werden, Polybutylenether, Polybutadiene, Butadien/Acrylnitril-Copolymere, wie sie zum Beispiel die unter dem Namen Hycar® ATBN von Nanoresins AG, Deutschland vertrieben werden, sowie weitere aminoterminierte synthetische Kautschuke oder Gemische der genannte Komponenten verwendet werden.

Für gewisse Anwendungen sind als Polymere Q_{PM} insbesondere Hydroxyl-Gruppen aufweisende Polybutadiene oder Polyisoprene oder deren partiell oder vollständig hydrierte Reaktionsprodukte geeignet.

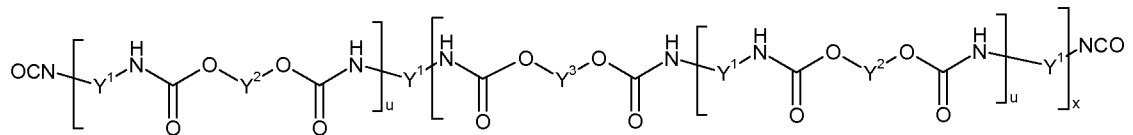
Es ist weiterhin möglich, dass die Polymere Q_{PM} auch kettenverlängert sein können, wie es in dem Fachmann bekannter Art und Weise durch die Reaktion von Polyaminen, Polyolen und Polyisocyanaten, insbesondere von Diaminen, Diolen und Diisocyanaten, durchgeführt werden kann.

Am Beispiel eines Diisocyanates und eines Diols bildet sich daraus, wie im Folgenden gezeigt, je nach gewählter Stöchiometrie eine Spezies der Formel (VI) oder (VII)

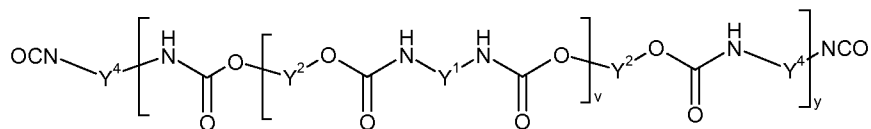


Die Reste Y^1 und Y^2 stellen einen divalenten organischen Rest dar und die Indizes u und v variieren je nach Stöchiometrieverhältnis von 1 bis typischerweise 5.

Diese Spezies der Formel (VI) oder (VII) können dann wiederum weiterreagiert werden. So kann beispielsweise aus der Spezies der Formel (VI) und einem Diol mit einem divalenten organischen Rest Y^3 ein kettenverlängertes Polyurethanprepolymer **PU1** der folgenden Formel gebildet werden:



Aus der Spezies der Formel (VII) und einem Diisocyanat mit einem divalenten organischen Rest Y^4 kann ein kettenverlängertes Polyurethanprepolymer **PU1** der folgenden Formel gebildet werden:



Die Indizes x und y variieren je nach Stöchiometrieverhältnis von 1 bis typischerweise 5, und sind insbesondere 1 oder 2.

Weiterhin kann auch die Spezies der Formel (VI) mit der Spezies der Formel (VII) umgesetzt werden, so dass ein NCO Gruppen aufweisendes kettenverlängertes Polyurethanprepolymer **PU1** entsteht.

Für die Kettenverlängerung werden insbesondere Diole und/oder Diamine und Diisocyanate bevorzugt. Selbstverständlich ist dem Fachmann klar, dass auch höherfunktionelle Polyole, wie beispielsweise Trimethylolpropan oder Pentaerythrit, oder höherfunktionelle Polyisocyanate, wie Isocyanurate von Diisocyanaten, für die Kettenverlängerung verwendet werden können.

Bei den Polyurethanprepolymeren **PU1** generell und bei den kettenverlängerten Polyurethanprepolymeren im Speziellen ist vorteilhaft darauf zu achten, dass die Prepolymere nicht zu hohe Viskositäten aufweisen, insbesondere wenn höher funktionelle Verbindungen für die Kettenverlängerung eingesetzt werden, denn dies kann deren Umsetzung zu den Polymeren der Formel (I) beziehungsweise die Applikation der Zusammensetzung erschweren.

Als Polymere **Q_{PM}** bevorzugt sind Polyole mit Molekulargewichten zwischen 600 und 6000 Dalton ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyethylenglykolen, Polypropylenglykolen, Polyethylenglykol-Polypropylenglykol-Blockpolymeren, Polybutylenglykolen, hydroxylterminierten Polybutadienen, hydroxylterminierten Butadien-Acrylnitril-Copolymeren sowie deren Gemische.

Als Polymere **Q_{PM}** sind insbesondere bevorzugt α,ω -Dihydroxypolyalkylenglykole mit C₂-C₆-Alkylengruppen oder mit gemischten C₂-C₆- Alkylengruppen, die mit Amino-, Thiol- oder, bevorzugt, Hydroxylgruppen terminiert sind. Besonders bevorzugt sind Polypropylenglykole oder Polybutylenglykole. Weiterhin besonders bevorzugt sind Hydroxylgruppen-terminierte Polyoxybutylene.

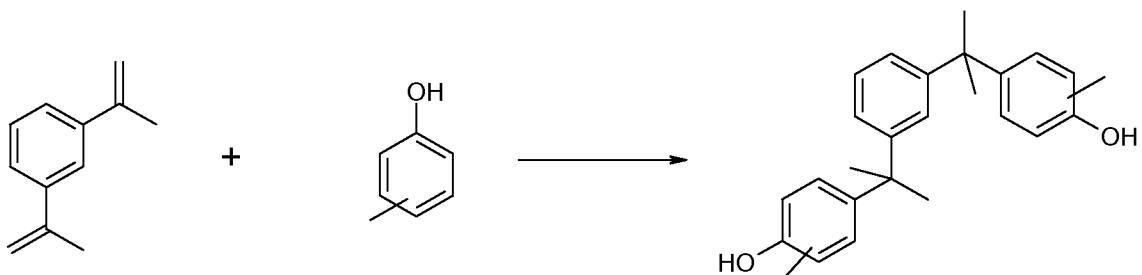
Als Polyphenol **Q_{PP}** sind insbesondere geeignet Bis-, Tris- und Tetraphenole. Hierunter werden nicht nur reine Phenole, sondern gegebenenfalls auch substituierte Phenole verstanden. Die Art der Substitution kann sehr vielfältig sein. Insbesondere wird hierunter eine Substitution direkt am aromatischen Kern, an den die phenolische OH-Gruppe gebunden ist, verstanden. Unter Phenolen werden weiterhin nicht nur einkernige Aromaten, sondern auch mehrkernige oder kondensierte Aromaten oder Heteroaromaten verstanden, welche die phenolische OH-Gruppe direkt am Aromaten beziehungsweise Heteroaromaten aufweisen.

Durch die Art und Stellung eines solchen Substituenten wird unter anderem die für die Bildung des Polyurethanprepolymeren **PU1** nötige Reaktion mit Isocyanaten beeinflusst.

Besonders eignen sich die Bis- und Trisphenole. Als Bisphenole oder Trisphenole sind beispielsweise geeignet 1,4-Dihydroxybenzol, 1,3-Dihydroxy-

benzol, 1,2-Dihydroxybenzol, 1,3-Dihydroxytoluol, 3,5-Dihydroxybenzoate, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (=Bisphenol-A), Bis(4-hydroxyphenyl)methan (=Bisphenol-F), Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon (=Bisphenol-S), Naphtoresorcin, Dihydroxynaphthalin, Dihydroxyanthrachinon, Dihydroxy-biphenyl, 3,3-bis(p-
 5 hydroxyphenyl)phthalide, 5,5-Bis(4-hydroxyphenyl)hexahydro-4,7-methanoindan, Phenolphthalein, Fluorescein, 4,4'-[bis-(hydroxyphenyl)-1,3-Phenylenebis-(1-Methyl-ethyliden)] (=Bisphenol-M), 4,4'-[bis-(hydroxyphenyl)-1,4-Phenylenebis-(1-Methyl-ethyliden)] (=Bisphenol-P), 2,2'-Diallyl-bisphenol-A, Diphenole und Dikresole hergestellt durch Umsetzung von Phenolen oder
 10 Kresolen mit Di-isopropylidenbenzol, Phloroglucin, Gallsäureester, Phenol- oder Kresolnovolacke mit –OH-Funktionalität von 2.0 bis 3.5 sowie alle Isomeren der vorgenannten Verbindungen.

Bevorzugte Diphenole und Dikresole hergestellt durch Umsetzung von Phenolen oder Kresolen mit Di-isopropylidenbenzol weisen eine chemische
 15 Strukturformel auf, wie sie entsprechend für Kresol als Beispiel nachfolgend gezeigt ist:



Besonders bevorzugt sind schwerflüchtige Bisphenole. Als meist
 20 bevorzugt gelten Bisphenol-M, Bisphenol-S und 2,2'-Diallyl-Bisphenol-A.

Bevorzugt weist das **Q_{PP}** 2 oder 3 phenolische Gruppen auf.

In einer ersten Ausführungsform wird das Polyurethanprepolymer **PU1**
 aus mindestens einem Diisocyanat oder Triisocyanat sowie aus einem
 25 Polymeren **Q_{PM}** mit endständigen Amino-, Thiol- oder Hydroxylgruppen
 hergestellt. Die Herstellung des Polyurethanprepolymers **PU1** erfolgt in einer
 dem Polyurethan-Fachmann bekannten Art und Weise, insbesondere, indem
 das Diisocyanat oder Triisocyanat in einem stöchiometrischen Überschuss in

Bezug auf die Amino-, Thiol- oder Hydroxylgruppen des Polymeren Q_{PM} eingesetzt wird.

In einer zweiten Ausführungsform wird das Polyurethanprepolymer
5 **PU1** aus mindestens einem Diisocyanat oder Triisocyanat sowie aus einem, gegebenenfalls substituierten, Polyphenol Q_{PP} hergestellt. Die Herstellung des Polyurethanprepolymers **PU1** erfolgt in einer dem Polyurethan-Fachmann bekannter Art und Weise, insbesondere indem das Diisocyanat oder Triisocyanat in einem stöchiometrischen Überschuss in Bezug auf die
10 phenolischen Gruppen des Polyphenols Q_{PP} eingesetzt wird.

In einer dritten Ausführungsform wird das Polyurethanprepolymer **PU1** aus mindestens einem Diisocyanat oder Triisocyanat sowie aus einem Polymeren Q_{PM} mit endständigen Amino-, Thiol- oder Hydroxylgruppen sowie
15 aus einem, gegebenenfalls substituierten, Polyphenol Q_{PP} hergestellt. Zur Herstellung des Polyurethanprepolymers **PU1** aus mindestens einem Diisocyanat oder Triisocyanat sowie aus einem Polymeren Q_{PM} mit endständigen Amino-, Thiol- oder Hydroxylgruppen und / oder aus einem, gegebenenfalls substituierten, Polyphenol Q_{PP} stehen unterschiedliche Möglichkeiten zur Verfügung.

20 In einem ersten Verfahren, „Eintopfverfahren“ genannt, wird eine Mischung von mindestens einem Polyphenol Q_{PP} und mindestens einem Polymeren Q_{PM} mit mindestens einem Diisocyanat oder Triisocyanat in einem Isocyanatüberschuss umgesetzt.

In einem zweiten Verfahren, „2-Schrittverfahren I“ genannt, wird
25 mindestens ein Polyphenol Q_{PP} mit mindestens einem Diisocyanat oder Triisocyanat in einem Isocyanatüberschuss und anschliessend mit mindestens einem Polymeren Q_{PM} in Unterschuss umgesetzt.

Im dritten Verfahren schliesslich, „2-Schrittverfahren II“ genannt, wird
30 mindestens ein Polymer Q_{PM} mit mindestens einem Diisocyanat oder Triisocyanat in einem Isocyanatüberschuss und anschliessend mit mindestens einem Polyphenol Q_{PP} in Unterschuss umgesetzt.

Die drei Verfahren führen zu Isocyanat-terminierten Polyurethanprepolymeren **PU1**, die sich bei gleicher Zusammensetzung in der Sequenz ihrer

Bausteine unterscheiden können. Es sind alle drei Verfahren geeignet, jedoch ist das „2-Schrittverfahren II“ bevorzugt.

Werden die beschriebenen Isocyanat-endständigen Polyurethanprepolymeren **PU1** aus difunktionellen Komponenten aufgebaut, zeigte sich, dass
5 das Äquivalenz-Verhältnis Polymer Q_{PM} /Polyphenol Q_{PP} bevorzugt grösser als 1.50 und das Äquivalenz-Verhältnis Polyisocyanat/(Polyphenol Q_{PP} + Polymer Q_{PM}) bevorzugt grösser als 1.20 ist.

Wird die durchschnittliche Funktionalität der verwendeten Komponenten grösser als 2, so erfolgt eine raschere Molekulargewichtserhöhung als im rein difunktionellen Fall. Für den Fachmann ist klar, dass die
10 Grenzen der möglichen Äquivalenz-Verhältnisse stark davon abhängen, ob entweder das gewählte Polymer Q_{PM} , das Polyphenol Q_{PP} , das Polyisocyanat oder mehrere der genannten Komponenten eine Funktionalität >2 besitzen. Je nach dem können unterschiedliche Äquivalenz-Verhältnisse eingestellt werden,
15 deren Grenzen durch die Viskosität der resultierenden Polymere bestimmt wird und die experimentell von Fall zu Fall bestimmt werden müssen.

Das Polyurethanprepolymer **PU1** weist bevorzugt elastischen Charakter auf und zeigt eine Glasumwandlungstemperatur T_g von kleiner als 0°C .

20 Das derivatisierte Epoxid-Festharz der Formel (I) ist bei Raumtemperatur fest und lässt sich einfach zu Granulat oder zu Schuppen, Brocken, Pulver oder Perlen, insbesondere aus dem aufgeschmolzenen Zustand, verarbeiten, welche einfach dosiert werden können.

25 Das derivatisierte Epoxid-Festharz der Formel (I) lässt sich breit einsetzen. Es lässt sich alleine oder in einer Zusammensetzung verwenden.

Das derivatisierte Epoxid-Festharz der Formel (I) lässt sich wie ein übliches Festharz einsetzen. Bei der Aushärtung dieses Epoxidharzes können jedoch bedeutend höhere Schlagzähigkeiten festgestellt werden, als dies der
30 Fall mit üblichen Epoxidharzen der Fall ist.

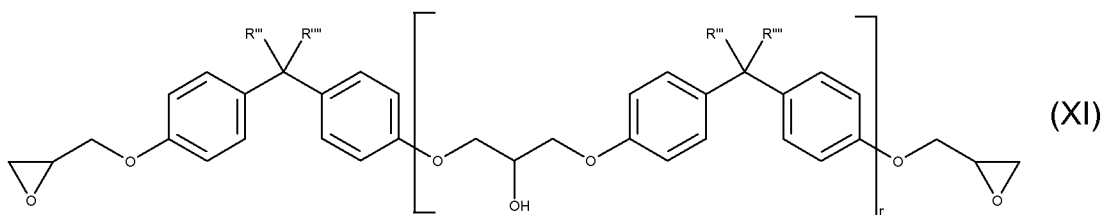
Bevorzugt sind Zusammensetzungen, welche ein derartiges derivatisiertes Epoxid-Festharz umfassen, insbesondere zu einem Anteil von 5 – 60 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung neben einem oben beschriebenen derivatisierten Epoxid-Festharz

- 5 - mindestens ein Epoxidharz **A** mit durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül;
- mindestens einen Härter **B** für Epoxidharze, welcher durch erhöhte Temperatur aktiviert wird.

Die Epoxidgruppe des Epoxidharzes **A** liegt vorzugsweise als Glycidylethergruppe vor. Das Epoxidharz **A** mit durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül ist vorzugsweise ein Epoxid-Flüssigharz oder ein Epoxid-Festharz. Die Möglichkeiten für ein Festharz sind dieselben, wie sie bereits für die Herstellung des derivatisierten Epoxid-Festharzes der Formel (I) beschrieben wurden.

Bevorzugte Epoxid-Flüssigharze weisen die Formel (XI) auf



- 15 Hierbei stehen die Substituenten R''' und R'''' unabhängig voneinander entweder für H oder CH₃. Weiterhin steht der Index r für einen Wert von 0 bis 1. Bevorzugt steht r für einen Wert von kleiner als 0.2.

Es handelt sich somit vorzugsweise um Diglycidylether von Bisphenol-A (DGEBA), von Bisphenol-F sowie von Bisphenol-A/F (Die Bezeichnung ,A/F' verweist hierbei auf eine Mischung von Aceton mit Formaldehyd, welche als Edukt bei dessen Herstellung verwendet wird). Solche Flüssigharze sind

20 beispielsweise als Araldite® GY 250, Araldite® PY 304, Araldite® GY 282 (Huntsman) oder D.E.R.™ 331 oder D.E.R.™ 330 (Dow) oder Epikote 828 (Hexion) erhältlich.

25

Bevorzugt stellt das Epoxidharz **A** ein Epoxid-Flüssigharz der Formel (XI) dar. In einer noch mehr bevorzugten Ausführungsform enthält die hitzehärtende Epoxidharzzusammensetzung sowohl mindestens ein Epoxid-

Flüssigharz der Formel (XI) als auch mindestens ein Epoxid-Festharz der Formel (I').

Der Anteil von Epoxidharzes **A** beträgt vorzugsweise 10 - 85 Gew.-%, insbesondere 15 - 70 Gew.-%, bevorzugt 15 – 60 Gew.-%, am Gewicht der
5 Zusammensetzung.

Beim Härter **B** für Epoxidharze, welcher durch erhöhte Temperatur aktiviert wird, handelt es sich vorzugsweise um einen Härter, welcher ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Dicyandiamid, Guanamine, Guanidine,
10 Aminoguanidine und deren Derivate. Weiterhin möglich sind beschleunigend wirksame Härter, wie substituierte Harnstoffe, wie beispielsweise 3-Chlor-4-Methylphenylharnstoff (Chlortoluron), oder Phenyl-Dimethylharnstoffe, insbesondere p-Chlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff (Monuron), 3-Phenyl-1,1-dimethylharnstoff (Fenuron) oder 3,4-Dichlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff (Di-
15 uron). Weiterhin können Verbindungen der Klasse der Imidazole und Amin-Komplexe eingesetzt werden.

Bevorzugt handelt es sich beim Härter **B** um einen Härter, welcher ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Dicyandiamid, Guanamine, Guanidine, Aminoguanidine und deren Derivate; substituierte Harnstoffe, ins-
20 besondere 3-Chlor-4-Methylphenylharnstoff (Chlortoluron), oder Phenyl-Dimethylharnstoffe, insbesondere p-Chlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff (Monuron), 3-Phenyl-1,1-dimethylharnstoff (Fenuron), 3,4-Dichlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff(Diuron), sowie Imidazole und Amin-Komplexe.

Besonders bevorzugt als Härter **B** ist Dicyandiamid.

Vorteilhaft beträgt der Gesamtanteil des Härters **B** 0.5 – 12 Gewichts-
25 %, vorzugsweise 2 – 8 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung.

Die Zusammensetzung kann weiterhin ein Thixotropiermittel **C** auf
30 Basis eines Harnstoffderivates enthalten. Das Harnstoffderivat ist insbesondere ein Umsetzungsprodukt eines aromatischen monomeren Diisocyanates mit einer aliphatischen Aminverbindung. Es ist auch durchaus möglich, mehrere unterschiedliche monomere Diisocyanate mit einer oder

mehreren aliphatischen Aminverbindungen oder ein monomeres Diisocyanat mit mehreren aliphatischen Aminverbindungen umzusetzen. Als besonders vorteilhaft hat sich das Umsetzungsprodukt von 4,4'-Diphenyl-methylen-diisocyanat (MDI) mit Butylamin erwiesen.

5 Das Harnstoffderivat ist vorzugsweise in einem Trägermaterial vorhanden. Das Trägermaterial kann ein Weichmacher, insbesondere ein Phthalat oder ein Adipat sein, vorzugsweise ein Diisodecylphthalat (DIDP) oder Dioctyladipat (DOA). Das Trägermittel kann auch ein nicht-diffundierendes Trägermittel sein. Dies ist bevorzugt, um möglichst eine geringe Migration nach
10 Aushärtung von nicht regierten Bestandteilen zu gewährleisten. Bevorzugt sind als nicht-diffundierende Trägermittel blockierte Polyurethanprepolymere.

Die Herstellung von solchen bevorzugten Harnstoffderivaten und Trägermaterialien sind im Detail in der Patentanmeldung EP 1 152 019 A1 beschrieben. Das Trägermaterial ist vorteilhaft ein blockiertes Polyurethanpre-
15 polymer **PU2**, insbesondere erhalten durch Umsetzung eines trifunktionellen Polyetherpolyols mit IPDI und anschließender Blockierung der endständigen Isocyanatgruppen mit ϵ -Caprolactam.

Vorteilhaft beträgt der Gesamtanteil des Thixotropiermittels **C** 0 - 40 Gewichts-%, vorzugsweise 5 - 25 % Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht
20 der gesamten Zusammensetzung. Das Verhältnis vom Gewicht des Harnstoffderivates zum Gewicht des allenfalls vorhandenen Trägermittels beträgt vorzugsweise 2 / 98 bis 50 / 50, insbesondere 5 / 95 – 25 / 75.

Die Zusammensetzung enthält vorzugsweise weiterhin einen
25 Zähigkeitsverbesserer **D**. Unter einem „Zähigkeitsverbesserer“ wird hierbei und im Folgenden ein Zusatz zu einer reaktiven Matrix verstanden, der bereits bei geringen Zuschlägen von 0.1 – 15 Gew.-%, insbesondere von 0.5 – 8 Gew.-%, eine deutliche Zunahme der Zähigkeit nach der Härtung der reaktiven Matrix bewirkt und somit in der Lage ist, höherer Biege-, Zug-, Schlag- oder Stoss-
30 beanspruchung aufzunehmen, bevor die gehärtete Matrix einreißt oder bricht.

Der Zähigkeitsverbesserer kann ein Flüssigkautschuk **D'** oder ein fester Zähigkeitsverbesserer **E** sein.

Der Zähigkeitsverbesserer **D** ist insbesondere ein carboxyl- oder epoxid-terminiertes Polymer, insbesondere ein carboxyl- oder epoxid-terminiertes Acrylnitril/Butadien-Copolymer, oder ein Derivat davon, oder ein Blockcopolymer.

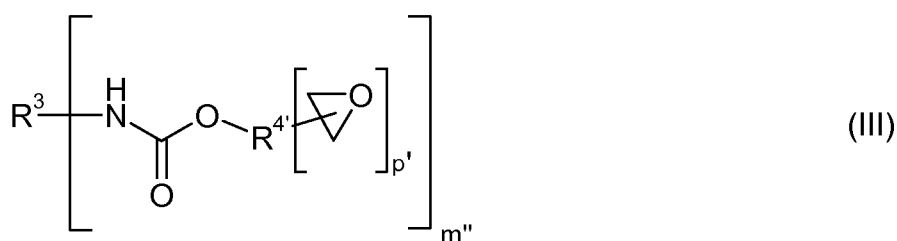
5 In einer ersten Ausführungsform ist der Flüssigkautschuk **D'** ein carboxyl- oder epoxidterminiertes Acrylnitril/Butadien-Copolymer oder ein Derivat davon. Derartige Flüssigkautschuke sind beispielsweise unter dem unter dem Namen Hycar® CTBN und CTBNX und ETBN von Nanoresins AG, Deutschland kommerziell erhältlich. Als Derivate sind insbesondere Epoxid-
 10 gruppen aufweisende Elastomer-modifizierte Prepolymere, wie sie unter der Produktlinie Polydis®, vorzugsweise aus der Produktlinie Polydis® 36., von der Firma Struktol® (Schill+Seilacher Gruppe, Deutschland) oder unter der Produktlinie Albipox (Nanoresins, Deutschland) kommerziell vertrieben werden, geeignet.

15 Es ist dem Fachmann klar, dass natürlich auch Mischungen von Flüssigkautschuken verwendet werden können, insbesondere Mischungen von carboxyl- oder epoxidterminierten Acrylnitril/Butadien-Copolymeren oder von Derivaten davon.

20 In einer zweiten Ausführungsform ist dieser Flüssigkautschuk **D'** ein Polyacrylatflüssigkautschuk, der mit flüssigen Epoxidharzen vollständig mischbar ist und sich erst beim Aushärten der Epoxidharzmatrix zu Mikrotröpfchen entmischt. Derartige Polyacrylatflüssigkautschuke sind beispielsweise unter der Bezeichnung 20208-XPA von Rohm und Haas erhältlich.

25

In einer dritten Ausführungsform ist der Flüssigkautschuk **D'** ein Flüssigkautschuk der Formel (III).



wobei R^3 für ein mit m'' Isocyanatgruppen terminiertes lineares oder verzweigtes Polyurethanprepolymer **PU1'** nach dem Entfernen aller endständigen Isocyanatgruppen steht,

5 $R^{4'}$ steht für einen Rest eines eine primäre oder sekundäre Hydroxylgruppe enthaltenden aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Epoxids nach dem Entfernen der Hydroxyl- und Epoxidgruppen. Die detaillierten Möglichkeiten und bevorzugten Ausführungsformen für $R^{4'}$ entsprechen denjenigen von R^4 , wie sie für die Formel (I) resp. Formel (V) bereits vorgängig beschrieben wurden.

10 p' steht für die Werte 1, 2 oder 3. Die detaillierten Möglichkeiten und bevorzugten Ausführungsformen für p' entsprechen denjenigen von p , wie sie für die Formel (I) resp. Formel (V) bereits vorgängig beschrieben wurden.

15 m'' steht für einen Wert $m \geq 0$. Die detaillierten Möglichkeiten und bevorzugten Ausführungsformen für m'' entsprechen denjenigen von m , wie sie für die Formel (I) resp. Formel (IV) bereits vorgängig beschrieben wurden.

20 Die Möglichkeiten und Details für die Herstellung des Isocyanatgruppen terminiertes linearen oder verzweigten Polyurethanprepolymers **PU1'** entsprechen denjenigen, wie sie bereits für das Isocyanatgruppen terminierte lineare oder verzweigte Polyurethanprepolymer **PU1** beschrieben wurden.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung mindestens einen epoxidfunktionellen Flüssigkautschuk auf Basis eines Acrylnitril/Butadien-Copolymers und mindestens einen epoxidfunktionellen Flüssigkautschuk der Formel (III).

30 Der feste Zähigkeitsverbesserer **E** ist in einer ersten Ausführungsform ein organisches Ionen-getauschtes Schichtmineral **E1**.

Das Ionen-getauschte Schichtmineral **E1** kann entweder ein Kationen-getauschtes Schichtmineral **E1c** oder ein Anionen-getauschtes Schichtmineral **E1a** sein.

Das Kationen-getauschte Schichtmineral **E1c** wird hierbei erhalten aus
5 einem Schichtmineral **E1'**, bei welchem zumindest ein Teil der Kationen durch organische Kationen ausgetauscht worden sind. Beispiele für derartige Kationen-getauschte Schichtmineralien **E1c** sind insbesondere diejenigen, welche in US 5,707,439 oder in US 6,197,849 erwähnt sind. Ebenso ist dort das Verfahren zur Herstellung dieser Kationen-getauschten Schichtminerale
10 **E1c** beschrieben. Bevorzugt als Schichtmineral **E1'** ist ein Schichtsilikat. Insbesondere bevorzugt handelt es sich beim Schichtmineral **E1'** um ein Phyllosilikat, wie sie in US 6,197,849 Spalte 2, Zeile 38 bis Spalte 3, Zeile 5 beschrieben sind, insbesondere um einen Bentonit. Als besonders geeignet haben sich Schichtmineral **E1'** wie Kaolinit oder ein Montmorillonit oder ein
15 Hectorit oder ein Illit gezeigt.

Zumindest ein Teil der Kationen des Schichtminerals **E1'** wird durch organische Kationen ersetzt. Beispiele für derartige Kationen sind n-Octylammonium, Trimethyldodecylammonium, Dimethyldodecylammonium oder Bis(hydroxyethyl)octadecylammonium oder ähnliche Derivate von Aminen, die
20 aus natürlichen Fetten und Ölen gewonnen werden können; oder Guanidinium Kationen oder Amidiniumkationen; oder Kationen der N-substituierten Derivate von Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin, Morpholin, Thiomorpholin; oder Kationen von 1,4-Diazobicyclo[2.2.2]octan (DABCO) und 1-Azobicyclo[2.2.2]octan; oder Kationen von N-substituierten Derivaten von Pyridin, Pyrrol, Imidazol, Oxazol,
25 Pyrimidin, Chinolin, Isochinoilin, Pyrazin, Indol, Bezimidazol, Benzoxazol, Thiazol Phenazin und 2,2'-Bipyridin. Weiterhin sind geeignet cyclische Amidiniumkationen, insbesondere solche, wie sie in US 6,197,849 in Spalte 3 Zeile 6 bis Spalte 4 Zeile 67 offenbart werden. Cyclische Ammoniumverbindungen zeichnen sich gegenüber linearen Ammoniumverbindungen
30 durch eine erhöhte Thermostabilität aus, da der thermische Hoffmann – Abbau bei ihnen nicht auftreten kann.

Bevorzugte Kationen-getauschte Schichtminerale **E1c** sind dem Fachmann unter dem Term Organoclay oder Nanoclay bekannt und sind

kommerziell zum Beispiel unter den Gruppennamen Tixogel® oder Nanofil® (Südchemie), Cloisite® (Southern Clay Products) oder Nanomer® (Nanocor Inc.) erhältlich.

Das Anionen-getauschte Schichtmineral **E1a** wird hierbei erhalten aus
5 einem Schichtmineral **E1''**, bei welchem zumindest ein Teil der Anionen durch organische Anionen ausgetauscht worden sind. Ein Beispiel für ein derartig Anionen-getauschtes Schichtmineral **E1a** ist ein Hydrotalcit **E1''**, bei dem zumindest ein Teil der Carbonat-Anionen der Zwischenschichten durch organische Anionen ausgetauscht wurden. Ein weiteres Beispiel sind
10 funktionalisierte Alumoxane wie z. B. in US Patent 6 322890 beschrieben.

Es ist durchaus auch möglich, dass die Zusammensetzung gleichzeitig ein Kationen-getauschtes Schichtmineral **E1c** und ein Anionen-getauschtes Schichtmineral **E1a** enthält.

Der feste Zähigkeitsverbesserer ist in einer zweiten Ausführungsform
15 ein Blockcopolymer **E2**. Das Blockcopolymer **E2** wird erhalten aus einer anionischen oder kontrollierten radikalischen Polymerisation von Methacrylsäureester mit mindestens einem weiteren eine olefinisch Doppelbindung aufweisenden Monomeren. Als eine olefinische Doppelbindung aufweisende Monomere sind insbesondere solche bevorzugt, bei denen die Doppelbindung
20 unmittelbar mit einem Heteroatom oder mit mindestens einer weiteren Doppelbindung konjugiert ist. Insbesondere sind Monomere geeignet, welche ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Styrol, Butadien, Acrylnitril und Vinylacetat. Bevorzugt sind Acrylat-Styrol-Acrylsäure (ASA) Copolymere, erhältlich z.B. unter dem Namen GELOY 1020 von GE Plastics.

25 Besonders bevorzugte Blockcopolymere **E2** sind Blockcopolymere aus Methacrylsäuremethylester, Styrol und Butadien. Derartige Blockcopolymere sind beispielsweise als Triblockcopolymere unter der Gruppenbezeichnung SBM bei Arkema erhältlich.

30 Der feste Zähigkeitsverbesserer **E** ist in einer dritten Ausführungsform ein Core-Shell Polymer **E3**. Core-Shell-Polymere bestehen aus einem elastischen Kernpolymer und einem starren Schalen-Polymer. Insbesondere geeignete Core-Shell-Polymere bestehen aus einem Kern (Core) aus

elastischem Acrylat- oder Butadien-Polymer, den eine starre Schale (Shell) eines starren thermoplastischen Polymers umhüllt. Diese Core-Shell Struktur bildet sich entweder spontan durch Entmischen eines Blockcopolymeren oder ist durch die Polymerisationsführung als Latex oder Suspensions-
5 polymerisation mit nachfolgender Pfropfung vorgegeben. Bevorzugte Core-Shell-Polymere sind sogenannte MBS Polymere, welche kommerziell unter dem Handelsnamen Clearstrength™ von Atofina, Paraloid™ von Rohm und Haas oder F-351™ von Zeon erhältlich sind.

Besonders bevorzugt sind Core-Shell Polymerpartikel, die bereits als
10 getrockneter Polymerlatex vorliegen. Beispiele hierfür sind GENIOPERL M23A von Wacker mit Polysiloxankern und Acrylatschale, strahlungsvernetzte Kautschukpartikel der NEP Reihe, hergestellt von Eliokem oder Nanoprene von Lanxess oder Paraloid EXL von Rohm und Haas.

Weitere vergleichbare Beispiele für Core-Shell-Polymere werden unter
15 dem Namen Albidur™ von Nanoresins AG, Deutschland, angeboten.

Der feste Zähigkeitsverbesserer **E** ist in einer vierten Ausführungsform ein festes Umsetzungsprodukt **E4** eines carboxylierten festen Nitrilkautschuks mit überschüssigem Epoxidharz.

20 Als fester Zähigkeitsverbesserer **E** sind Core-Shell Polymere bevorzugt.

Die Zusammensetzung enthält den Zähigkeitsverbesserer **D** vorteilhaft
25 in einer Menge von 1 – 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung zusätzlich mindestens einen Füllstoff **F**. Bevorzugt handelt
30 es sich hierbei um Glimmer, Talk, Kaolin, Wollastonit, Feldspat, Syenith, Chlorit, Bentonit, Montmorillonit, Calciumcarbonat (gefällt oder gemahlen), Dolomit, Quarz, Kieselsäuren (pyrogen oder gefällt), Cristobalit, Calciumoxid, Aluminiumhydroxid, Magnesiumoxid, thermoplastische Polymerpulver wie

Polyamid oder Poly(methylmethacrylat) Keramikhohlkugeln, Glashohlkugeln, organische Hohlkugeln, Glaskugeln, Farbpigmente und Fasern. Als Fasern sind insbesondere Langfasern oder kurzgeschnittene Glasfasern, Kohlefasern, Polyacrylnitrilfasern oder Phenolharzfasern geeignet. thermoplastische
5 Polymerpulver wie Polyamid oder Poly(methylmethacrylat) Keramikhohlkugeln, Glashohlkugeln, organische Hohlkugeln, Glaskugeln, Farbpigmente und Fasern. Als Fasern sind insbesondere Langfasern oder kurzgeschnittene Glasfasern, Kohlefasern, Polyacrylnitrilfasern oder Phenolharzfasern geeignet. Als Füllstoff **F** sind sowohl die organisch beschichteten als auch die
10 unbeschichteten kommerziell erhältlichen und dem Fachmann bekannten Formen gemeint.

Vorteilhaft beträgt der Gesamtanteil des gesamten Füllstoffs **F** 3 – 50 Gewichts-%, vorzugsweise 5 – 35 Gewichts-%, insbesondere 5 – 25 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung.

15

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung ein physikalisches oder chemisches Treibmittel, wie es beispielsweise unter dem Handelsnamen Expancel™ der Firma Akzo Nobel oder Celogen™ der Firma Chemtura erhältlich ist. Der Anteil des Treibmittels beträgt vorteilhaft 0.1 – 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zusammen-
20 setzung.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung zusätzlich mindestens einen Epoxidgruppen-tragenden
25 Reaktivverdünner **G**. Bei diesen Reaktivverdünnern **G** handelt es sich insbesondere um:

- Glycidylether von monofunktionellen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten, zyklischen oder offenkettigen C₄ - C₃₀ Alkoholen, z.B. Butanoglycidylether, Hexanoglycidylether, 2-Ethylhexanoglycidylether, Allylglycidylether, Tetrahydrofurfuryl- und Furfurylglycidylether, Trimethoxysilylglycidylether etc.
- Glycidylether von difunktionellen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten, zyklischen oder offenkettigen C₂ - C₃₀

Alkolen, z.B Ethylenglykol-, Butandiol-, Hexandiol-, Oktandiolglycidylether, Cyclohexandimethanoldiglycidylether, Neopentylglycoldiglycidylether etc.

- 5 - Glycidylether von tri- oder polyfunktionellen, gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten, zyklischen oder offenkettigen Akoholen wie epoxidiertes Rhizinusöl, epoxidiertes Trimethylolpropan, epoxidiertes Pentaerythrol oder Polyglycidylether von aliphatischen Polyolen wie Sorbitol, Glycerin, Trimethylolpropan etc.
- 10 - Glycidylether von Phenol- und Anilinverbindungen wie Phenylglycidylether, Kresylglycidylether, p-tert.-Butylphenylglycidylether, Nonylphenolglycidylether, 3-n-Pentadecenyl-glycidylether (aus Cashewnuss-Schalen-Öl), N,N-Diglycidylanilin etc.
- Epoxidierte Amine wie N, N-Diglycidylcyclohexylamin etc.
- Epoxidierte Mono- oder Dicarbonsäuren wie Neodecansäure-glycidylester, Methacrylsäureglycidylester, Benzoesäureglycidylester, Phthalsäure-, Tetra- und Hexahydrophthalsäurediglycidylester, Diglycidylester von dimeren Fettsäuren etc.
- 15 - Epoxidierte di- oder trifunktionelle, nieder- bis hochmolekulare Polyetherpolyole wie Polyethylenglycol-diglycidylether, Polypropyleneglycol-diglycidylether etc.
- 20

Besonders bevorzugt sind Hexandioldiglycidylether, Kresylglycidylether, p-tert.-Butylphenylglycidylether, Polypropylenglycoldiglycidylether und Polyethylenglycoldiglycidylether.

25

Vorteilhaft beträgt der Gesamtanteil des epoxidgruppentragenden Reaktivverdünners **G** 0.5 – 20 Gewichts-%, vorzugsweise 1 – 8 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung.

30

Die Zusammensetzung kann weitere Bestandteile, insbesondere Katalysatoren, Hitze- und/oder Lichtstabilisatoren, Thixotropiermittel, Weichmacher, Lösungsmittel, mineralische oder organische Füllstoffe, Treibmittel, Farbstoffe und Pigmente, umfassen.

Die Zusammensetzungen lassen sich besonders als einkomponentige Klebstoffe verwenden. Somit betrifft die Erfindung in einem weiteren Aspekt eine Verwendung der vorgängig beschriebenen Zusammensetzung als einkomponentigen hitzehärtenden Klebstoff. Ein derartiger einkomponentiger Klebstoff weist breite Einsatzmöglichkeiten auf. Insbesondere sind hiermit hitzehärtende einkomponentige Klebstoffe realisierbar, die sich durch eine hohe Schlagzähigkeit, sowohl bei höheren Temperaturen und vor allem bei tiefen Temperaturen, insbesondere zwischen 0°C bis -40°C auszeichnen. Solche Klebstoffe werden für das Verkleben von hitzestabilen Materialien benötigt.

Unter hitzestabilen Materialien werden Materialien verstanden, welche bei einer Aushärtetemperatur von 100 – 220 °C, vorzugsweise 120 - 200°C zumindest während der Aushärtezeit formstabil sind. Insbesondere handelt es sich hierbei um Metalle und Kunststoffe wie ABS, Polyamid, Polyphenylenether, Verbundmaterialien wie SMC, ungesättigte Polyester GFK, Epoxid- oder Acrylatverbundwerkstoffe. Bevorzugt ist die Anwendung, bei der zumindest ein Material ein Metall ist. Als besonders bevorzugte Verwendung gilt das Verkleben von gleichen oder verschiedenen Metallen, insbesondere im Rohbau in der Automobilindustrie. Die bevorzugten Metalle sind vor allem Stahl, insbesondere elektrolytisch verzinkter, feuerverzinkter, beölter Stahl, Bonazinkbeschichteter Stahl, und nachträglich phosphatierter Stahl, sowie Aluminium insbesondere in den im Autobau typischerweise vorkommenden Varianten.

Mit einem Klebstoff basierend auf einer erfindungsgemässen Zusammensetzung ist es möglich, die gewünschte Kombination von hoher Crashfestigkeit sowohl hoher als auch tiefer Einsatztemperatur zu erreichen. Zusätzlich hierzu weist die Zusammensetzung hohe mechanische Werte auf. Insbesondere hat sich gezeigt, dass Glasübergangstemperaturen von über 90°C, insbesondere von 100°C oder höher, erreicht werden können, was insbesondere wichtig ist für Anwendungen mit hohen Arbeitstemperaturen.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft somit ein Verfahren zum Verkleben von hitzestabilen Materialien, bei welchem diese Materialien mit einer vorgängig beschriebenen Epoxidharzzusammensetzung kontaktiert werden und welches einen oder mehrere Schritte des Aushärtens bei einer

Temperatur von 100 – 220 °C, vorzugsweise 120 - 200°C umfasst. Ein derartiger Klebstoff wird insbesondere zuerst mit den zu verklebenden Materialien bei einer Temperatur von zwischen 10° C und 80°C, insbesondere zwischen 10°C und 60°C, kontaktiert und später ausgehärtet bei einer
5 Temperatur von typischerweise 100 – 220 °C, vorzugsweise 120 - 200°C.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft einen verklebten Artikel, welcher durch ein Verkleben mit einer vorgängig beschriebenen Zusammensetzung und Erhitzen der verklebten Materialien auf eine Temperatur von 100 – 220 °C, vorzugsweise 120 - 200°C, erhalten wird.

10 Ein derartiger Artikel ist vorzugsweise ein Fahrzeug oder ein Anbauteil eines Fahrzeugs.

Selbstverständlich können mit einer erfindungsgemässen Zusammensetzung neben hitzehärtenden Klebstoffen auch Dichtmassen oder Beschichtungen realisiert werden. Ferner eignen sich die erfindungsgemässen
15 Zusammensetzungen nicht nur für den Automobilbau sondern auch für andere Anwendungsgebiete. Besonders zu erwähnen sind verwandte Anwendungen im Transportmittelbau wie Schiffe, Lastwagen, Busse oder Schienenfahrzeuge oder im Bau von Gebrauchsgütern wie beispielsweise Waschmaschinen.

20 Die mittels einer erfindungsgemässen Zusammensetzung verklebten Materialien kommen bei Temperaturen zwischen typischerweise 120°C und -40°C, vorzugsweise zwischen 100°C und -40°C, insbesondere zwischen 80°C und -40°C zum Einsatz.

25 Es wurde gefunden, dass das derivatisierte Epoxid-Festharz der Formel (I) in hervorragender Art und Weise als Schlagzähigkeitsmodifikator, das heisst als Mittel zur Verbesserung der Schlagzähigkeit, insbesondere von Epoxidharzen, verwendet werden kann.

30

Eine besonders bevorzugte Anwendung der erfindungsgemässen hitzehärtenden Epoxidharzzusammensetzung ist die Anwendung als hitzehärtender Rohbauklebstoff im Fahrzeugbau.

Die besonders bevorzugten Zusammensetzungen, welche ein Treibmittel enthalten, lassen sich als Strukturschaum für die Verstärkung sowie Schalldämmung von Hohlräumen, insbesondere von metallischen Strukturen, verwenden. Insbesondere handelt es sich bei diesen Hohlräumen um
5 Hohlräume von Transportmittel, vorzugsweise Automobilen, Bussen, Lastkraftwagen oder Schienenfahrzeugen. Diese metallischen Strukturen, die zu verfüllende Hohlräume aufweisen, sind insbesondere tragende Metallstrukturen, wie beispielsweise A-, B- oder C-Säulen oder Schweller von Automobilen.

10 Die Zusammensetzung wird insbesondere vor der Elektrotauchlackierung in den Hohlraum appliziert. Später im Lackofen unter Hitzeeinwirkung von 100 – 220 °C, vorzugsweise 120 - 200°C, schäumt diese auf und vernetzt.

Somit betrifft die Erfindung in einem weiteren Aspekt geschäumte Artikel, welche durch ein zumindest partielles Verfüllen eines Hohlraumes mit
15 einer vorgängig beschriebenen Zusammensetzung und Erhitzen der verklebten Materialien auf eine Temperatur von 100 – 220 °C, vorzugsweise 120 - 200°C, erhalten wird.

Dieser geschäumte Artikel ist insbesondere ein Fahrzeug oder ein Anbauteil eines Fahrzeugs.

20

Beispiele

Im Folgenden sollen einige Beispiele aufgezeigt werden, welche die Erfindung weiter veranschaulichen, den Umfang der Erfindung aber in keiner
25 Weise beschränken sollen.

Beispielhafte Herstellung eines monohydroxylhaltigen Epoxides

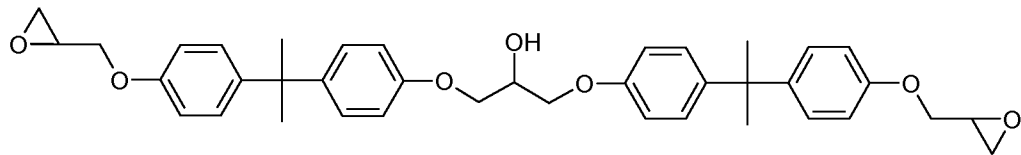
Monohydroxylhaltiges Epoxides **MHE1**

Trimethylolpropanglycidylether wurde gemäss dem Verfahren in Patent
30 US 5,668,227, Beispiel 1, aus Trimethylolpropan und Epichlorhydrin mit Tetramethylammoniumchlorid und Natronlauge hergestellt. Man erhält ein gelbliches Produkt mit einer Epoxidzahl von 7.5 eq/kg und einem Hydroxylgruppengehalt von 1.8 eq/kg. Aus dem HPLC-MS Spektrum kann geschlossen

werden, dass im Wesentlichen ein Gemisch von Trimethylolpropandiglycidylether und Trimethylolpropantriglycidylether vorliegt. Dieses Produkt wurde als *MHE1* eingesetzt.

5 Monohydroxylhaltiges Epoxid **MHE2**

1,3-bis(4-(2-(4-(oxiran-2-ylmethoxy)phenyl)propan-2-yl)phenoxy)propan-2-ol):



Entsprechend Verbindung der Formel (IX), in welcher mit R für Methyl steht.

- 10 1,3-bis(4-(2-(4-(oxiran-2-ylmethoxy)phenyl)propan-2-yl)phenoxy)propan-2-ol) wurde aus technischem Bisphenol-A-diglycidylether (DGEBA) (Araldite® GY 250, Hersteller Huntsman) gewonnen, in welchem es ca. zu 15 Gew.-% vorhanden ist. Es kann durch destillatives Entfernen von DGEBA aufkonzentriert werden. In einem Dünnschichtverdampfer (Hersteller: Fa Ilmag) wird bei 180 °C Heizmanteltemperatur im Ölpumpenvakuum technischer Bisphenol-A-diglycidylether (EEW = 195 g/Epoxidequivalent, bestimmt durch Titration) mit einer Membranpumpe mit 200 ml/h dosiert. Dabei destilliert reines DGEBA ab, das bei Raumtemperatur kristallisiert. Der verbleibende Sumpf weist ein EEW = 207.1 g/Epoxidequivalent auf. Mit THF als Lösungsmittel zeigt das GPC Diagramm ein Flächenverhältnis der Peaks von „DGEBA-Dimer“ und DGEBA von 40:60. Dieses Produkt wurde als *MHE2* eingesetzt.

Beispiel eines Polyurethanprepolymers: **PU1-1**

- 25 400 g PolyTHF 2000 (OH-Zahl 57.5 mg/g KOH) (BASF) wurden 30 Minuten unter Vakuum bei 100°C getrocknet. Anschliessend wurden 93.9 g IPDI und 0.04 g Dibutylzinndilaurat zugegeben. Die Reaktion wurde unter Vakuum bei 90°C bis zur Konstanz des NCO-Gehaltes bei 3.58% nach 2.5 h geführt (theoretischer NCO-Gehalt: 3.70%).

- 30 In zu *PU1-1* analoger Art und Weise wurden die Polyurethanprepolymere *PU1-2*, *PU1-3* und *PU1-4* aus den Diolen, Triol und Diisocyanaten

gemäss Tabelle 1 hergestellt. Für **PU1-4** wurde zu Beginn eine Diol/Triol-Mischung verwendet.

	Diol	Triol	Diisocyanat
PU1-1	400 g D1 ¹		93.9 g IPDI
PU1-2	300 g D1 ¹		71.3 g IPDI
PU1-3	264.8 g D2 ²		35.15 g MDI
PU1-4	148.16 g D2 ²	296.31 g T1 ³	55.53 g IPDI

Tabelle 1. Herstellung von beispielhaften Polyurethanprepolymeren.

¹D1= Polybutylenoxid-Diol (OH-Zahl:57.5 mg/g KOH, OH-Equivalentgewicht: ca.1000 g/OH-Eq.) (Poly-THF 2000, BASF) ²D2= Polypropylenoxid-Diol (OH-Zahl: 28.1 mg/g KOH, OH-Equivalentgewicht: ca. 2000 g/OH-Eq.) ³T1= Polypropylenoxid-Triol (OH-Zahl: 31.2 mg/g KOH, OH-Equivalentgewicht: ca. 1800 g/OH-Eq.)

Beispiel eines teilweise blockierten Polyurethanprepolymers: **TBP-1**

- 5 Zu den obig beschriebenen 493.94 g Polyurethanprepolymer **PU1-1** wurden anschliessend 173.7 g des oben beschriebenen Monohydroxylhaltigen Epoxids **MHE1** zugegeben. Es wurde bei 90°C unter Vakuum weitergerührt, bis der NCO-Gehalt nach weiteren 3h konstant bei 0.69 % NCO verblieb.
- 10 In zu **TBP-1** analoger Art und Weise wurden die teilweise blockierten Polyurethan-prepolymere **TBP-1**, **TBP-2**, **TBP-3**, **TBP-4** und **TBP-5** aus den Polyurethanprepolymeren und den Blockierungsmittel gemäss Tabelle 2 hergestellt.

	Polyurethanprepolymer	Blockierungsmittel	NCO-Gehalt
TBP-1	493.94 g PU1-1	173.7 g MHE1	0.69 %
TBP-2	299.99 g PU1-3	184.7 g MHE2	0.34 %
TBP-3	299.99 g PU1-3	30.5 g NC700 ¹	0.49 %
TBP-4	500.04 g PU1-4	249.8 g MHE2	0.70 %

Tabelle 2. Herstellung von beispielhaften teilblockierten Polyurethanprepolymeren der Formel (V). ¹NC700 = Cardolite NC700 (Cardanol, meta-substituiertes Alkenyl-mono-Phenol) (Cardolite)

Beispiel eines derivatisierten Epoxid-Festharzes: 1

Das teilblockierte Polyurethanprepolymer wurde mit den Hydroxylgruppen eines Epoxid-Festharzes in einem Extruder wie folgt umgesetzt:

In einem Zweiwellenextruder (L/D 40, Wellendurchmesser 25 mm, Hersteller OMC, Italien) mit neun Heizzonen wurde das Epoxid-Festharz Araldite® GT 7004 (Huntsman)(hergestellt durch Advancement –Reaktion von Bisphenol-A-diglycidylether mit Bisphenol-A, Epoxid-Equivalentgewicht 735 g/ Epoxid-equivalent) bei 90 °C und 450 rpm extrudiert. Der Massenfluss betrug 2,640 kg/h. In Heizzone 4 wurde über eine Flüssigdosierung das auf 90 °C erhitzte teilblockierte Polyurethanprepolymer **TBP-1** mit 660 ml/h zudosiert. Das derivatisierte Epoxid-Festharz **1** fiel nach Durchlaufen eines gekühlten Zweiwalzenkalenders als feste spröde Platten an, die in einer Schlagmühle zerkleinert wurden.

In zu **1** analoger Art und Weise wurden die derivatisierten Epoxid-Festharze **2, 3, 4** und **5** aus den teilweise blockierten Polyurethanprepolymere und den Festharzen gemäss Tabelle 3 hergestellt.

	teilweise blockiertes Polyurethanprepolymer	Epoxid-Festharz
1	TBP-1	Araldite® GT 7004 (Epoxid-Equivalentgewicht 735 g/ Epoxidequivalent)
2	TBP-2	Araldite® GT 7071 (Epoxid-Equivalentgewicht 500 g/ Epoxidequivalent)
3	TBP-3	Araldite® GT 7004
4	TBP-4	Araldite® GT 7071
5	TBP-4	Araldite® GT 7004

Tabelle 3. Herstellung von beispielhaften derivatisierten Epoxid-festharzen der Formel (I).

Beispiel von Zusammensetzungen

Klebstoffe

Es wurden die Klebstoffzusammensetzungen **Z1** bis **Z7** gemäss Tabelle 4 hergestellt. In einem Planetenmischer werden alle Komponenten ausser Dicyandiamid vorgelegt und bei 90 – 100°C im Vakuum eine Stunde gerührt und dann in Kartuschen abgefüllt. Die Prüfung der mechanischen Eigenschaften nach den beschriebenen Prüfmethoden.

10 **Prüfmethoden:**

Zugscherfestigkeit (ZSF) (DIN EN 1465)

Die Probekörper wurden aus den beschriebenen Zusammensetzungen und mit elektrolytisch verzinktem DC04 Stahl (eloZn) mit dem Mass 100 x 25 x 1.5 mm hergestellt, dabei betrug die Klebfläche 25 x 10 mm bei einer Schichtdicke von 0.3 mm. Gehärtet wurde 30 Min. bei 180°C. Die Zuggeschwindigkeit betrug 10 mm/min.

Zugfestigkeit (ZF) / Bruchdehnung (BD) / E-Modul (DIN EN ISO 527)

Eine Klebstoffprobe wurde zwischen zwei Teflonpapieren auf eine Schichtdicke von 2 mm verpresst. Anschliessend wurde der Klebstoff während 30 Minuten bei 180°C gehärtet. Die Teflonpapiere wurden entfernt und die Probekörper nach DIN-Norm wurden im heissen Zustand ausgestanzt. Die Prüfkörper wurden nach 1 Tag Lagerung unter Normklima mit einer Zuggeschwindigkeit von 2 mm/min gemessen.

25 Die Zugfestigkeit, Bruchdehnung und E-Modul (0.05-0.25%) wurde gemäss DIN EN ISO 527 bestimmt.

Schlagschälarbeit (ISO 11343)

30 Die Probekörper wurden aus den beschriebenen Zusammensetzungen und mit elektrolytisch verzinktem DC04 Stahl (eloZn) mit dem Mass 90 x 20 x 0.8 mm hergestellt, dabei betrug die Klebfläche 20 x 30 mm bei einer Schichtdicke von 0.3mm. Gehärtet wurde 30 Min. bei 180°C. Die Messung der Schlagschälarbeit erfolgte jeweils bei Raumtemperatur und bei minus 20°C. Die Schlag-

geschwindigkeit betrug 2 m/s. Als Bruchenergie (*BE*) in Joule wird die Fläche unter der Messkurve (von 25% bis 90%, gemäss ISO 11343) angegeben.

Die Ergebnisse dieser Prüfungen sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

5

	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7
DGBEA ¹ [GT ²]	50	50	100	100	60	140	140
Struktol ³ [GT ²]			100	100	100	100	100
1 [GT ²]				140		60	
2 [GT ²]	175						
3 [GT ²]			100		140		60
4 [GT ²]		175					
Dicyandiamid [GT ²]	9.6	8.4	11.9	11.1	9.2	15.8	14.8
Füllstoffmischung [GT ²]	85	85	45	45	45	45	45
E-Modul [MPa]	1920	1802	1872	1902	1328	1884	1777
ZF [MPa]	47.1	35.5	40.2	42.4	28.0	46.2	40.8
BD [%]	7.2	3.5	6.1	8.5	5.8	7.4	5.4
ZSF [MPa]	24.9	22.4	30.0	29.1	22.7	n.m. ⁵	n.m. ⁵
BE ⁴ bei 23°C[J]	12.2	15.4	11.5	17.2	10.5	14.1	14.2
BE ⁴ bei -20°C[J]	9.7	11.9	n.m. ⁵	7.1	n.m. ⁵	n.m. ⁵	n.m. ⁵

Tabelle 4. Zusammensetzungen und Resultate. ¹DGBEA = D.E.R. 330 (Dow)(Epoxid-Flüssigharz) ² GT= Gewichtsteile ³ Struktol = Struktol® Polydis® VP-3611 (Bisphenol-F-Diglycidylether modifizierter Nitril-Butadien-Rubber (EEW = 560 g/val)(Schill&Seilacher) ⁴BE =Bruchenergie ⁵n.m.= nicht gemessen.

Strukturschäume

Es wurden Strukturschäume mit der Zusammensetzung gemäss der Tabelle 5 hergestellt. Hierbei wurden die festen Inhaltsstoffe als Granulat über einen Feststoffdosierer in Zone 1 in einem Zweiwellenextruder (L/D 40, Wellen-

5 durchmesser 25 mm, Hersteller OMC, Italien) mit neun Heizzonen, gekühlter Schlitzdüse und gekühltem Zweiwalzenkalenders zu einem spritzgussfähigen Granulat homogenisiert. Typische Einstellungen waren:

Temperaturen in Zone 1-4: 30,70,90,90, Zone 5-9: 90/ 90/ 90/ 85/ 80°C
Temperatur der Schmelze am Ausgang 72°C.

10 Bei den Beispielen **Ref. 1** und **Ref. 2** wurde der hochviskose Flüssigkautschuk **EP1** wurde auf 80°C geheizt und über eine Flüssigdosierung in Zone 5 eingespritzt. **EP1** wurde wie folgt hergestellt:

Beispiel der Herstellung eines Epoxidgruppen-terminierten Polyurethanprepolymers (EP1)

15 160 g PolyTHF 1800 (BASF) (OH-Zahl 62.3 mg/g KOH), 110 g Liquiflex H H (Hydroxylterminiertes Polybutadien, Krahn)(OH-Zahl 46 mg/g KOH) und 130 g Caradol ED 56-10(Difunktionelles Polypropylenglykol, Shell) (OH-Zahl 56 mg/g KOH) wurden 30 Minuten unter Vakuum bei 105°C getrocknet. Nachdem

20 die Temperatur auf 90°C reduziert worden war, wurden 92.5 g IPDI und 0.08 g Dibutylzinndilaurat zugegeben. Die Reaktion wurde unter Vakuum bei 90°C bis zur Konstanz des NCO-Gehaltes bei 3.60% nach 2.5 h geführt (berechneter NCO-Gehalt: 3.62%). Anschliessend wurden zu diesem Polyurethanprepolymer 257.8 g des oben beschriebenen **MHE1** zugegeben und die Reaktion

25 wurde bei 90°C unter Vakuum weitergeführt, bis der kein NCO-Gehalt mehr messbar war.

Prüfmethoden:

Glasübergangstemperatur (T_g)

30 Die Glasübergangstemperatur wurde mittels DSC bestimmt. Es wurde hierfür ein Gerät Mettler DSC822^e verwendet. 20 – 30 mg Klebstoffmuster wurden jeweils in einen Aluminiumtiegel eingewogen. Nachdem die Probe im DSC während 30 Min. bei 180°C gehärtet worden war, wurde die Probe auf minus

20°C abgekühlt und anschliessend mit einer Heizrate von 20°C/min bis 150°C aufgeheizt. Die Glasübergangstemperatur wurde mit Hilfe der DSC-Software aus der gemessenen DSC-Kurve bestimmt.

5 Zugfestigkeit (ZF) (DIN EN ISO 527)

Eine Klebstoffprobe wurde zwischen zwei Teflonpapieren auf eine Schichtdicke von 2 mm verpresst. Anschliessend wurde der Klebstoff während 30 Minuten bei 180°C gehärtet. Die Teflonpapiere wurden entfernt und die Probekörper nach DIN-Norm wurden im heissen Zustand ausgestanzt. Die Prüfkörper
10 wurden nach 1 Tag Lagerung unter Normklima mit einer Zuggeschwindigkeit von 2 mm/min gemessen.

Die Zugfestigkeit, Bruchdehnung und E-Modul (0.05-0.25%) wurde gemäss DIN EN ISO 527 bestimmt.

15 3-Punkt-Biegung (ISO 178)

Die Probekörper wurden nach ISO 178 einem 3-Punkt-Biegetest unterworfen. Aus dieser Messung resultieren Biegespannung („BSP“), Biegemodul (im Bereich 0.05-0.25 %) („BM“) sowie die maximale Durchbiegung „ d_{max} “.

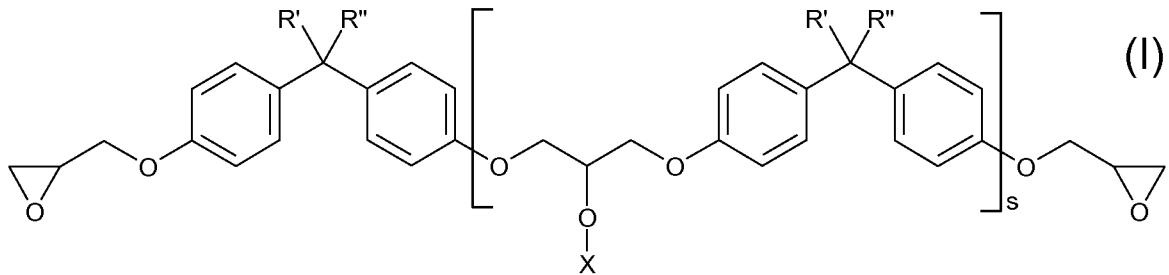
20 Die Ergebnisse dieser Prüfungen sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

	Ref.1	Ref.2	SS1	SS2	SS3	SS4	SS5	SS6
GT 7004 ¹ [GT ²]	53.1	55.3	53.4	55.7	51.9	54.4	51.9	54.4
Nipol ³ [GT ²]	8.6	7.3	8.6	7.3	8.6	7.3	8.6	7.3
1 [GT ²]					8.6	7.3		
3 [GT ²]			7	5.9				
5 [GT ²]							8.6	7.3
EP1 [GT ²]	7.4	6.3						
Dicyandiamid[GT ²]	1.2	1.4	1.3	1.4	1.2	1.3	1.2	1.3
Kevlarfasern[GT ²]	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
Glasfasern (3mm) [GT ²]	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
Aerosil® R202[GT ²]	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
Calciumcarbonat[GT ²]	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4
Glasfaser (gemahlen)[GT ²]	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4
Expancel 95DU120 ⁴ [GT ²]	1.6	1.6		1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
T _g [°C]	95	99	96	99	91	99	107	108
ZF [MPa]	19.9	11.8	9.7	10.1	8.4	9.8	8.7	5.3
E-Modul [MPa]	1096	848	865	945	759	846	502	591
BSP [MPa]	19.3	18.5	16.1	14.6	24.1	13.4	15.6	11.8
BM [MPa]	1061	681	858	802	757	496	638	558
d _{max} [mm]	2.6	3.1	2.3	2.2	3.5	2.1	4.9	2.5

Tabelle 5. Beispielhafte Strukturschaumzusammensetzungen und deren Messresultate.¹ GT 7004 = Araldite® GT 7004 (Huntsman) ² GT= Gewichtsteile ³ Nipol = Nipol 1472 (Zeon, Granulat eines festen, hochmolekularen carboxylierten Nitrilkauschuks). ⁴ Expancel 95DU120 ist ein Treibmittel, Hersteller Akzo.

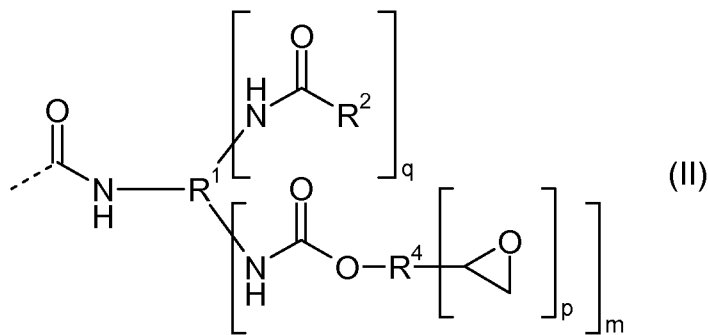
Patentansprüche

1. Derivatisiertes Epoxid-Festharz der Formel (I)



wobei R' und R'' unabhängig voneinander entweder für H oder CH₃ steht;

X unabhängig voneinander für H oder einen Rest der Formel (II) steht



5 wobei R¹ für ein mit (m+q+1) Isocyanatgruppen terminiertes lineares oder verzweigtes Polyurethanprepolymer **PU1** nach dem Entfernen aller endständigen Isocyanatgruppen steht;

R² unabhängig voneinander für eine Blockierungsgruppe, welche sich bei einer Temperatur über 100°C abspaltet, steht;

10 R⁴ für einen Rest eines eine primäre oder sekundäre Hydroxylgruppe enthaltenden aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Epoxids nach dem Entfernen der Hydroxid- und Epoxidgruppen, steht;

p = 1, 2 oder 3 ist;

15 m ≥ 0 und q ≥ 0 ist, mit der Bedingung, dass 1 ≤ (m+q) ≤ 8 ist;

s für einen Wert von 2 bis 12 steht;

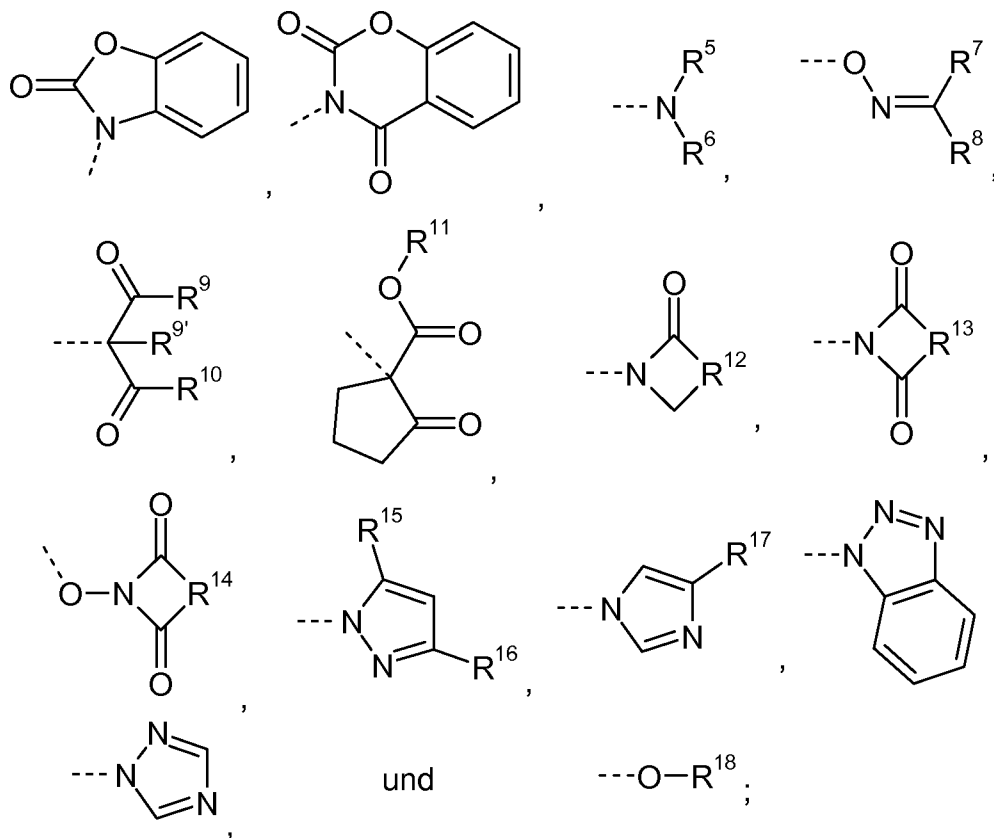
mit der Massgabe, dass mindestens ein X in der Formel (I) für einen Rest der Formel (II) steht.

2. Derivatisiertes Epoxid-Festharz gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I) sowohl Reste X, welche für H stehen als auch Reste X, welche für einen Rest der Formel (II) stehen, vorhanden sind.

5

3. Derivatisiertes Epoxid-Festharz gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass maximal 90 %, insbesondere 10 – 80 %, bevorzugt 10 - 50 %, aller Reste X für einen Rest der Formel (II) stehen.

- 10 4. Derivatisiertes Epoxid-Festharz gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass R^2 für einen Rest steht, welcher ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus



wobei

- 15 R^5 , R^6 , R^7 und R^8 je unabhängig voneinander für eine Alkyl- oder Cycloalkyl- oder Aryl- oder Aralkyl- oder Arylalkyl-Gruppe steht oder R^5 zusammen mit R^6 , oder R^7 zusammen mit R^8 , einen Teil eines 4- bis 7-gliedrigen Rings bilden, welcher allenfalls substituiert ist;

- R^9 , R^9 und R^{10} je unabhängig voneinander für eine Alkyl- oder Aralkyl- oder Aryl- oder Arylalkyl-Gruppe oder für eine Alkyloxy- oder Aryloxy- oder Aralkyloxy-Gruppe steht;
- R^{11} für eine Alkylgruppe steht,
- 5 R^{12} , R^{13} und R^{14} je unabhängig voneinander für eine Alkylengruppe mit 2 bis 5 C-Atomen, welche gegebenenfalls Doppelbindungen aufweist oder substituiert ist, oder für eine Phenylengruppe oder für eine hydrierte Phenylengruppe stehen;
- R^{15} , R^{16} und R^{17} je unabhängig voneinander für H oder für eine
- 10 Alkylgruppe stehen; und
- R^{18} für eine Aralkylgruppe oder für eine ein- oder mehrkernige substituierte oder unsubstituierte Aromatengruppe steht, welche gegebenenfalls aromatische Hydroxylgruppen aufweist.
- 15 6. Derivatisiertes Epoxid-Festharz gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass R^2 für ein Monophenol oder Polyphenol, insbesondere für ein Bisphenol, nach Entfernung eines phenolischen Wasserstoffatom steht.
- 20 7. Derivatisiertes Epoxid-Festharz gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass $m > 0$ ist.
8. Derivatisiertes Epoxid-Festharz gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass $q = 0$ ist.
- 25 9. Derivatisiertes Epoxid-Festharz gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass $m+q = 1$, insbesondere $m = 1$ und $q = 0$, ist.
- 30 10. Derivatisiertes Epoxid-Festharz gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass R^4 für einen Rest steht, welcher ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Butandiolmonoglycidylether, Hexandiolmonoglycidylether, Trimethylolpropandiglycidyl-

ether, Glycerindiglycidylether, Pentaerythritriglycidylether, Glycidol, 3-Glycidyloxybenzylalkohol, Hydroxymethyl-cyclohexenoxid und 1,3-bis(4-(2-(4-(oxiran-2-ylmethoxy)phenyl)propan-2-yl)phenoxy)propan-2-ol) nach Entfernung aller OH- und Epoxid-Gruppen.

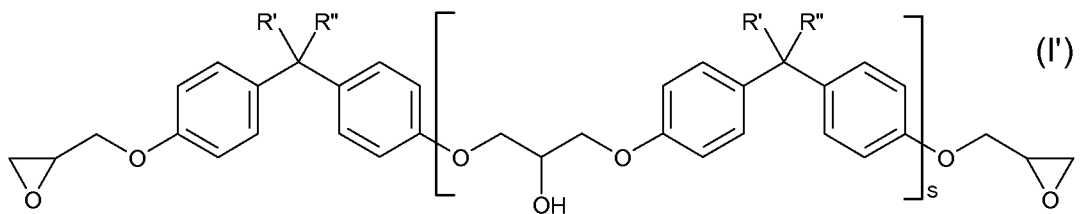
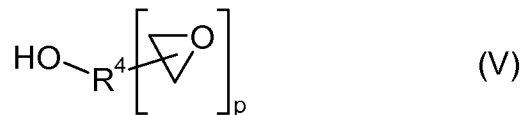
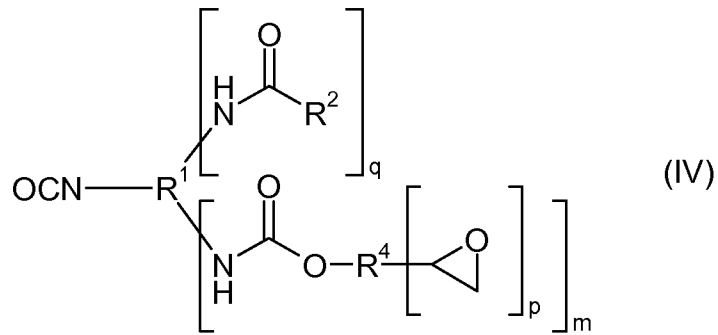
5

11. Derivatisiertes Epoxid-Festharz gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethanprepolymer **PU1** hergestellt wird aus mindestens einem Diisocyanat oder Triisocyanat sowie
- 10 aus einem Polymeren **Q_{PM}** mit endständigen Amino-, Thiol- oder Hydroxylgruppen;
und / oder
aus einem, gegebenenfalls substituierten, Polyphenol **Q_{PP}**.
- 15 12. Derivatisiertes Epoxid-Festharz gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer **Q_{PM}** 2 oder 3 endständige Amino-, Thiol- oder Hydroxylgruppen aufweist.
- 20 13. Derivatisiertes Epoxid-Festharz gemäss Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer **Q_{PM}** ein α,ω -Dihydroxypolyalkylenglykol mit C₂-C₆-Alkylengruppen oder mit gemischten C₂-C₆- Alkylengruppen ist, welches mit Amino-, Thiol- oder, bevorzugt, Hydroxylgruppen terminiert ist.
- 25 14. Derivatisiertes Epoxid-Festharz gemäss Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer **Q_{PM}** ein Hydroxyl-Gruppen aufweisendes Polybutadien oder Polyisopren oder ein partiell oder vollständig hydriertes Reaktionsprodukt davon ist.
- 30 15. Derivatisiertes Epoxid-Festharz gemäss einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer **Q_{PM}** ein OH-Equivalenzgewicht von 300 – 6'000 g/OH-Equivalent, insbesondere von 500 – 2200 g/OH-Equivalent ist.

16. Derivatisiertes Epoxid-Festharz gemäss einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyphenol **Q_{PP}** 2 oder 3 phenolische Gruppen aufweist.
- 5
17. Derivatisiertes Epoxid-Festharz gemäss einem der Ansprüche 11 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das für die Herstellung des Polyurethan-prepolymers **PU1** eingesetzte Diisocyanat oder Triisocyanat ein Diisocyanat, bevorzugt HDI, IPDI, MDI oder TDI, ist.
- 10
18. Zusammensetzung umfassend ein derivatisiertes Epoxid-Festharz nach einem der Ansprüche 1 bis 17.
19. Zusammensetzung gemäss Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass
- 15 der Anteil des derivatisierten Epoxid-Festharzes nach einem der Ansprüche 1 bis 17 am Gewicht der Zusammensetzung 5 – 60 Gew.-% beträgt.
20. Zusammensetzung gemäss Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung weiterhin
- mindestens ein Epoxidharz **A** mit durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül;
 - mindestens einen Härter **B** für Epoxidharze, welcher durch erhöhte Temperatur aktiviert wird;
- 25 enthält.
21. Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung weiterhin einen Zähigkeitsverbesserer **D**, insbesondere ein Zähigkeitsverbesserer **D**,
- 30 welcher ein carboxyl- oder epoxid-terminiertes Polymer, insbesondere ein carboxyl- oder epoxid-terminiertes Acrylnitril/Butadien-Copolymer, oder ein Derivat davon, oder ein Blockcopolymer ist, insbesondere in einer

Menge von 1 – 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, enthält.

- 5 22. Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 18 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung weiterhin mindestens einen Füllstoff **F**, insbesondere in einer Menge von 3 – 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, enthält.
- 10 23. Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 18 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung weiterhin einen Epoxidgruppen-tragenden Reaktivverdünner **G**, insbesondere in einer Menge von 0.5 – 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, enthält.
- 15 24. Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 18 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Epoxidharzzusammensetzung mindestens ein Treibmittel, insbesondere in einer Menge von 0.1 – 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, enthält.
- 20 25. Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 18 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Epoxidharzzusammensetzung bei Raumtemperatur fest ist und insbesondere durch Heisspressen und/oder insbesondere im Spritzguss verarbeitbar ist.
- 25 26. Verfahren zur Herstellung eines derivatisiertes Epoxid-Festharzes der Formel (I) gemäss einem der Ansprüche 11 bis 17, dadurch gekennzeichnet, in einem ersten Schritt ein teilweise blockiertes Polyurethanprepolymer der Formel (IV) aus dem Isocyanatgruppen terminierten linearen oder verzweigten Polyurethanprepolymer **PU1** und
30 der Verbindung R^2H und/oder der Formel (V) gebildet wird



und in einem zweiten Schritt dann dieses NCO-Gruppenhaltige Zwischenprodukt der Formel (IV) mit einem Festharz der Formel (I') zum derivatisierten Epoxid-Festharz der Formel (I) umgesetzt wird.

5

27. Verwendung eines derivatisierten Epoxidharz gemäss einem der Ansprüche 1 bis 17 als Mittel zur Verbesserung der Schlagzähigkeit, insbesondere von Epoxidharzzusammensetzungen.
- 10 28. Verwendung einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 18 bis 25 als einkomponentiger hitzehärtender Klebstoff, insbesondere als hitzehärtender Rohbauklebstoff im Fahrzeugbau.
- 15 29. Verwendung einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 18 bis 25 als Strukturschaum für die Verstärkung von Hohlräumen, insbesondere von metallischen Strukturen.

30. Verklebter Artikel, welcher durch ein Verkleben mit einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 18 bis 25 und Erhitzen der verklebten Materialien auf eine Temperatur von 100 – 220 °C, vorzugsweise 120 - 200°C, erhalten wird.
- 5
31. Verklebter Artikel gemäss Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass der Artikel ein Fahrzeug oder ein Anbauteil eines Fahrzeugs ist.
32. Geschäumter Artikel, welcher durch ein zumindest partielles Verfüllen eines Hohlraumes mit einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 18 bis 25 und Erhitzen der verklebten Materialien auf eine Temperatur von 100 – 220 °C, vorzugsweise 120 - 200°C, erhalten wird.
- 10
33. Geschäumter Artikel gemäss Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, dass der Artikel ein Fahrzeug oder ein Anbauteil eines Fahrzeugs ist.
- 15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/061419

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08G18/10 C08G18/12 C08G59/40 C08L63/00 C09J175/04

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C08G C09J

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 03/093387 A (SIKA SCHWEIZ AG [CH]; KRAMER ANDREAS [CH]) 13 November 2003 (2003-11-13) * Anspruch 1 * * Tabelle auf Seite 17 * * Seite 15 Zeilen 1-10 * -----	1-33
A	WO 2005/007720 A (SIKA TECHNOLOGY AG [CH]; KRAMER ANDREAS [CH]; FINTER JUERGEN [CH]; GER) 27 January 2005 (2005-01-27) * Anspruch 1 * * Seite 26 Zeilen 13-28 * * Seite 27 Zeilen 6-20 * -----	1-33
	-/--	

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search

12 Dezember 2007

Date of mailing of the international search report

21/12/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Marquis, Damien

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/061419

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Week 197811 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1978-20257A XP002419283 & JP 53 010652 A (ASAHI ELECTROCHEMICAL CO LTD) 31 January 1978 (1978-01-31) abstract -----	1-33
A	WO 2004/055092 A (SIKA TECHNOLOGY AG [CH]; KRAMER ANDREAS [CH]; FINTER JUERGEN [CH]) 1 July 2004 (2004-07-01) * Anspruch 1 * * Beispiele 1-6 *	1-33
A	WO 2005/007766 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]; LUTZ ANDREAS [CH]; ROHRER PAUL [CH];) 27 January 2005 (2005-01-27) * Anspruch 1 * * Beispiele * -----	1-33

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/061419

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03093387	A	13-11-2003	AU 2003229684 A1	17-11-2003
			EP 1359202 A1	05-11-2003
			JP 2005524736 T	18-08-2005
			US 2005159511 A1	21-07-2005
WO 2005007720	A	27-01-2005	AT 364644 T	15-07-2007
			CA 2532215 A1	27-01-2005
			EP 1498441 A1	19-01-2005
			JP 2007527453 T	27-09-2007
			KR 20060036093 A	27-04-2006
			MX PA06000429 A	05-04-2006
			US 2007066721 A1	22-03-2007
JP 53010652	A	31-01-1978	JP 1259977 C	12-04-1985
			JP 59036928 B	06-09-1984
WO 2004055092	A	01-07-2004	AT 337351 T	15-09-2006
			AU 2003290065 A1	09-07-2004
			CA 2510486 A1	01-07-2004
			CN 1726242 A	25-01-2006
			EP 1431325 A1	23-06-2004
			ES 2270139 T3	01-04-2007
			JP 2006509879 T	23-03-2006
			MX PA05006457 A	26-08-2005
			US 2007105983 A1	10-05-2007
WO 2005007766	A	27-01-2005	BR PI0412062 A	05-09-2006
			CA 2529737 A1	27-01-2005
			CN 1816606 A	09-08-2006
			EP 1646698 A1	19-04-2006
			JP 2007521377 T	02-08-2007
			KR 20060033901 A	20-04-2006

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/061419

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08G18/10 C08G18/12 C08G59/40 C08L63/00 C09J175/04

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08G C09J

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 03/093387 A (SIKA SCHWEIZ AG [CH]; KRAMER ANDREAS [CH]) 13. November 2003 (2003-11-13) * Anspruch 1 * * Tabelle auf Seite 17 * * Seite 15 Zeilen 1-10 * -----	1-33
A	WO 2005/007720 A (SIKA TECHNOLOGY AG [CH]; KRAMER ANDREAS [CH]; FINTER JUERGEN [CH]; GER) 27. Januar 2005 (2005-01-27) * Anspruch 1 * * Seite 26 Zeilen 13-28 * * Seite 27 Zeilen 6-20 * -----	1-33

-/--

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist | <ul style="list-style-type: none"> *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |
|---|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
12. Dezember 2007	21/12/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Marquis, Damien</p>
---	---

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Week 197811 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1978-20257A XP002419283 & JP 53 010652 A (ASAHI ELECTROCHEMICAL CO LTD) 31. Januar 1978 (1978-01-31) Zusammenfassung -----	1-33
A	WO 2004/055092 A (SIKA TECHNOLOGY AG [CH]; KRAMER ANDREAS [CH]; FINTER JUERGEN [CH]) 1. Juli 2004 (2004-07-01) * Anspruch 1 * * Beispiele 1-6 * -----	1-33
A	WO 2005/007766 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]; LUTZ ANDREAS [CH]; ROHRER PAUL [CH];) 27. Januar 2005 (2005-01-27) * Anspruch 1 * * Beispiele * -----	1-33

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/061419

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03093387	A	13-11-2003	AU 2003229684 A1	17-11-2003
			EP 1359202 A1	05-11-2003
			JP 2005524736 T	18-08-2005
			US 2005159511 A1	21-07-2005
WO 2005007720	A	27-01-2005	AT 364644 T	15-07-2007
			CA 2532215 A1	27-01-2005
			EP 1498441 A1	19-01-2005
			JP 2007527453 T	27-09-2007
			KR 20060036093 A	27-04-2006
			MX PA06000429 A	05-04-2006
			US 2007066721 A1	22-03-2007
JP 53010652	A	31-01-1978	JP 1259977 C	12-04-1985
			JP 59036928 B	06-09-1984
WO 2004055092	A	01-07-2004	AT 337351 T	15-09-2006
			AU 2003290065 A1	09-07-2004
			CA 2510486 A1	01-07-2004
			CN 1726242 A	25-01-2006
			EP 1431325 A1	23-06-2004
			ES 2270139 T3	01-04-2007
			JP 2006509879 T	23-03-2006
			MX PA05006457 A	26-08-2005
			US 2007105983 A1	10-05-2007
			WO 2005007766	A
CA 2529737 A1	27-01-2005			
CN 1816606 A	09-08-2006			
EP 1646698 A1	19-04-2006			
JP 2007521377 T	02-08-2007			
KR 20060033901 A	20-04-2006			