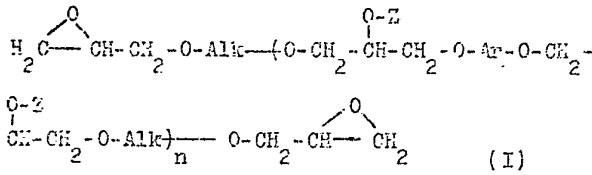


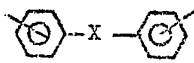


PATENTANSPRÜCHE

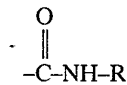
1. Härtbares Gemisch, enthaltend ein Epoxidharz und einen Aminhärter für Epoxidharze, dadurch gekennzeichnet, dass es als Epoxidharz Verbindungen der Formel I enthält



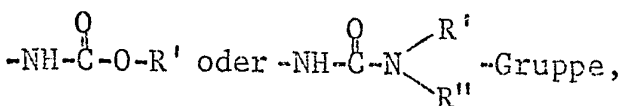
in welcher  
 Alk eine Alkylengruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet und  
 Ar für eine o-, m- oder p-Phenylengruppe oder eine Gruppe der Formel



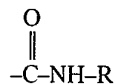
worin die Benzolkerne als Substituenten Halogen, Alkyl oder Alkenyl mit 1 bzw. 2 bis 4 Kohlenstoffatomen aufweisen können und  
 X eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, eine Carbonyl-, Sauerstoff- oder Sulfonylbrücke bedeutet, steht, wobei n für das Gemisch im Durchschnitt eine Zahl von 0,3 bis 1,5 ist, jedes Z unabhängig voneinander Wasserstoff oder die Gruppe



bedeutet, worin R für eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe mit 5 bis 6 Kohlenstoffatomen im Ring, eine Aalkylgruppe mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls durch Halogen und/oder niedere Alkylgruppen substituierte Phenylgruppe steht, wobei die genannten Gruppen R auch eine

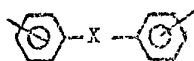


in welchen R' und R'' eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe mit 5 bis 6 Kohlenstoffatomen im Ring, eine Aalkylgruppe mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls durch Halogen und/oder niedere Alkylgruppen substituierte Phenylgruppe bedeuten, enthalten können, 50 bis 100% aller Z aber die Gruppe

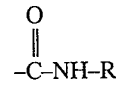


bedeuten und die Viskosität  $\eta$  des Gemisches bei 25°C höchstens 20 Pa s beträgt.

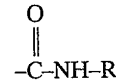
2. Gemisch gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Alk in der Formel I eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet und Ar für eine Gruppe der Formel



steht, worin die Benzolkerne mit Alkyl- oder Alkenylgruppen mit 1 bzw. 2 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein können und X für eine Alkylengruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Carbonyl- oder Sauerstoffbrücke steht, wobei n im Durchschnitt eine Zahl von 0,5 bis 1,0 ist, jedes Z unabhängig voneinander Wasserstoff oder die Gruppe



bedeutet, worin R für eine gegebenenfalls durch Halogen oder niedere Alkyl substituierte Phenylgruppe steht, 65 bis 100% aller Z aber die Gruppe

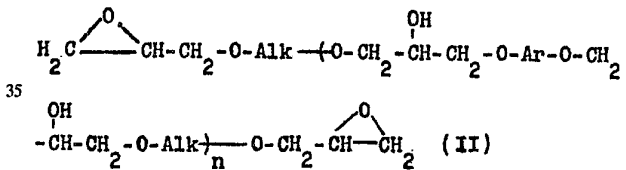


20 bedeuten und die Viskosität des Gemisches bei 25°C höchstens 20 Pa s beträgt.

3. Härtbares Gemisch gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Epoxidharzhärter ein aliphatisches Polyamin, ein Epoxid/Aminaddukt oder ein Polyaminoamid enthält.

4. Härtbares Gemisch nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es als Härter Trimethylhexamethyldiamin oder ein Addukt davon mit Cresylglycid enthält.

5. Verfahren zur Herstellung eines härtbaren Gemisches gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine bei Raumtemperatur flüssige Verbindung der Formel II



mit einer Verbindung der Formel III



wobei die Gruppen Alk, Ar und R sowie n die in Anspruch 1 angeführten Bedeutungen aufweisen, in solchen Mengen umgesetzt, dass auf 2 Hydroxylgruppen 1 bis 2 Moleküle der Verbindung der Formel III fallen, und das erhaltene Epoxidharz der Formel I mit einem Aminhärter für Epoxidharze abmischt.

6. Verfahren gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet dass man eine Verbindung der Formel II mit einer Verbindung der Formel III umsetzt, wobei die Gruppen Alk, Ar und R die in Anspruch 2 angeführten Bedeutungen aufweisen, wobei 65 bis 100% aller OH-Gruppen mit III umgesetzt werden.

7. Verfahren gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in Gegenwart eines Lösungsmittels und/oder eines Katalysators bei einer Temperatur von 50–60°C durchführt.

8. Verwendung des Gemisches gemäss Anspruch I zur Herstellung flexibler Formstoffe mit hoher Weiterreissfestigkeit, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gemisch gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4 bei Raumtemperatur aushärtet.

Die Erfindung betrifft ein härtbares Epoxidharz/Aminhärter-Gemisch, welches zur Herstellung flexibler Formkörper geeignet ist, ein Verfahren zur Herstellung des Epoxidharz/Aminhärter-Gemisches und die Verwendung des Gemisches zur Herstellung flexibler Formkörper.

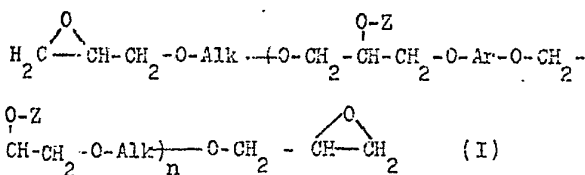
Flexible Formkörper aus Epoxidharzen werden entweder aus Gemischen mit langkettigen, aliphatischen Epoxidverbindungen und Härtern oder aus Epoxidharzen, welchen flexibilisierend wirkende Härter zugesetzt worden sind, oder aus Epoxidharz-Härter-Gemischen, welche bekannte äussere Weichmacher enthalten, hergestellt. Nachteilig wirkt sich eine für manche Zwecke ungenügende Weiterreissfestigkeit der nach diesem Verfahren hergestellten Formkörper aus.

Nach einem weiteren Verfahren werden Epoxidharze mit flüssigen Polymeren, welche reaktive Endgruppen enthalten, wie Carboxyendgruppen aufweisenden Butadien-Acrylnitril-Polymeren, gehärtet, wobei elastomere Produkte entstehen. Die hohe Viskosität ist ein Nachteil dieses Verfahrens.

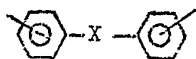
Für die Herstellung flexibler Überzüge, Verklebungen oder Formstoffe wurde auch schon vorgeschlagen, aus monomeren Bisphenol-A-Diglycidyläther durch Umsetzung mit Bisphenolen hergestellte höhermolekulare Harze durch Modifizierung mit Monoisocyanaten zu verbessern. Die hohe Viskosität oder der feste Aggregatzustand der so erhaltenen Harze schliessen jedoch eine lösungsmittelfreie Verarbeitung bei Raumtemperatur aus.

Das gleiche gilt für Epoxidharze, bei denen zunächst mit Isocyanat/Dioladdukten modifiziert und dann mit Bisphenolen umgesetzt wird.

Die Erfindung betrifft nun ein härtbares Gemisch von Epoxidharzen und Aminhärtern dafür, mit welchem man flexible Formkörper herstellen kann, welche die genannten Nachteile nicht aufweisen, oder welches ohne die genannten Nachteile verarbeitet werden kann. Das erfindungsgemässe Gemisch enthält als Epoxidharz Verbindungen der Formel I



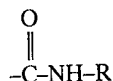
in welcher Alk eine Alkylengruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet und Ar für eine gegebenenfalls substituierte o-, m- oder p-Phenylengruppe oder eine Gruppe der Formel



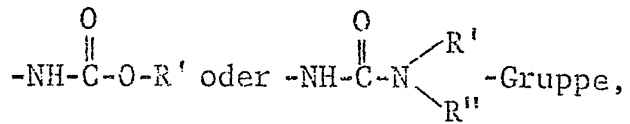
worin die Benzolkerne als Substituenten Halogen, Alkyl oder Alkenyl mit 1 bzw. 2 bis 4 Kohlenstoffatomen aufweisen können und

X eine Alkyl- oder Polyoxyalkylengruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, eine Carbonyl-, Sauerstoff- oder Sulfonylbrücke bedeutet,

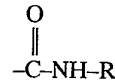
steht, wobei n für das Gemisch im Durchschnitt eine Zahl von 0,3 bis 1,5 ist, jedes Z unabhängig voneinander Wasserstoff oder die Gruppe



bedeutet, worin R für eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe mit 5 bis 6 Kohlenstoffatomen im Ring, eine Aralkylgruppe mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls durch Halogen und/oder niedere Alkylgruppen substituierte Phenylgruppe steht, wobei die genannten Gruppen R auch eine



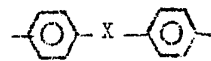
in welchen R' und R'' eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe mit 5 bis 6 Kohlenstoffatomen im Ring, eine Aralkylgruppe mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls durch Halogen und/oder niedere Alkylgruppen substituierte Phenylgruppe bedeuten, enthalten können, 50 bis 100% aller Z aber die Gruppe



bedeuten und die Viskosität  $\eta$  des Gemisches bei 25°C höchstens 20 Pa s (= 200 P) beträgt.

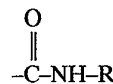
Vorzugsweise bedeutet Alk eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere eine solche mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, vor allem eine 1,4-Butylengruppe.

Ar steht vorzugsweise für eine Gruppe der Formel



worin die Benzolkerne mit Alkyl- oder Alkenylgruppen mit 1 bzw. 2 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein können und X die Bedeutung einer Carbonyl- oder Sauerstoffbrücke oder einer Alkylengruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere einer Methylen- oder einer 2,2-Propylengruppe, aufweist.

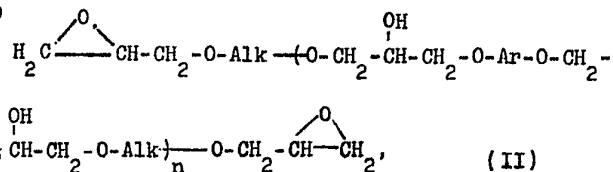
Vorzugsweise stehen 65 - 100 % aller Z für die Gruppe



in welcher R bevorzugt eine gegebenenfalls durch Halogen und/oder niedere Alkylgruppen (mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen) substituierte Phenylgruppe, insbesondere die unsubstituierte Phenylgruppe bedeutet.

n im Gemisch der Formel I beträgt vorzugsweise 0,5 bis 1,0 und die Viskosität der Mischung bei 25°C höchstens 15 Pa s, insbesondere liegt sie zwischen 0,1 und 10 Pa s.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines härtbaren Gemisches, indem man eine bei Raumtemperatur flüssige Verbindung der Formel II



mit einer Verbindung der Formel III



wobei die Gruppen Alk, Ar und R sowie n die gleichen Bedeutungen aufweisen wie in Formel I, in solchen Mengen umgesetzt, dass auf 2 Hydroxygruppen 1 bis 2 Moleküle der Verbindung der Formel III kommen, und das erhaltene Epoxidharz der Formel I mit einem Aminhärter für Epoxidharze abmischt. Vorzugsweise fallen auf 100 Hydroxygruppen 65 bis 100 Moleküle der Verbindung der Formel III.

Als Verbindungen der Formel III können aromatische, araliphatische, cycloaliphatische oder aliphatische Monoisocyanate eingesetzt werden. Die Monoisocyanate können z. B. auch aus Diisocyanaten durch Umsetzung der einen Isocyanatgruppe mit einem sekundären Monoamin oder einem monofunktionellen Alkohol hergestellt worden sein. Bevorzugt wird Phenylisocyanat verwendet.

Die Umsetzung zwischen den Verbindungen der Formeln II und III kann in einem Lösungsmittel oder in Substanz erfolgen. Man kann das Isocyanat vorlegen und das Epoxidharz zugeben oder umgekehrt verfahren. Man kann die Umsetzung ohne Katalysator oder in Gegenwart eines der üblichen Katalysatoren für die Umsetzung OH/Isocyanat durchführen. Übliche Katalysatoren sind z. B. tert. Amine, Zinn-II- oder Zinn-IV-Verbindungen (Zinn-II-Octoat, Dibutylzinn-dilaurat), Zinksalze. Die Katalysatoren werden im allgemeinen in Mengen von 0,02–0,6 Gew.-% verwendet. Vorteilhafterweise wird wie folgt vorgegangen; Es wird ohne Lösungsmittel gearbeitet, da OH-gruppenhaltige Epoxidharz wird vorgelegt, auf 50–60°C erwärmt und dann langsam das Monoisocyanat zugegeben. Wenn alles Isocyanat zugegeben ist, wird die Temperatur noch so lange gehalten, bis das freie Monoisocyanat voll umgesetzt ist. Wird zur Umwandlung aller OH-Gruppen in Urethangruppen mit einem Überschuss an Monoisocyanat gearbeitet, so kann der verbleibende Rest entweder z. B. bei erhöhter Temperatur im Vakuum abdestilliert oder durch Umsetzung mit einem Monoalkohol in ein toxisch unbedenkliches Produkt übergeführt werden.

Die Herstellung der Verbindungen der Formel II entspricht dem bei der Synthese höhermolekularer Bisphenol-Epoxidharze angewandten Advancement-Verfahren: Als Basisprodukt dienen in diesem Fall aliphatische Diglycidylverbindungen. Als Kettenverlängerungsmittel werden zweifunktionelle phenolische Verbindungen eingesetzt. Die Umsetzung kann ohne Katalysator erfolgen; es können aber auch die beim Advancement-Verfahren üblicherweise verwendeten Katalysatoren zugesetzt werden. Geeignete Katalysatoren sind z. B. tert. Amine, heterocyclische N-Verbindungen, wie Imidazole, quaternäre Ammonium- oder Phosphoniumverbindungen.

Im aliphatischen Epoxidharz wird die als Kettenverlängerungsmittel dienende zweifunktionelle phenolische Verbindung gelöst. Die Katalysatorzugabe kann vorher oder nachher erfolgen. Die Mischung wird dann solange auf eine Temperatur von etwa 90–130°C, vorzugsweise 120–140°C, erwärmt, bis der Epoxidgehalt den gewünschten Wert erreicht hat und weitgehend konstant bleibt. Die Menge an Kettenverlängerungsmittel wird so gewählt, dass die Viskosität des erhaltenen höhermolekularen Harzes bei 25°C 15 Pa s nicht überschreitet.

Ausgangsprodukte für die Synthese der Verbindungen der Formel I sind bei Raumtemperatur flüssige Umsetzungsprodukte aus z. B. aliphatischen Diglycidyläthern (z. B. Butandiol-diglycidyläther, Hexandiol-diglycidyläther) und zweiwertigen Phenolen, die einkernig (Resorcin, Hydrochinon) oder zweikernig (Bisphenol-A, Bisphenol F, o,o'-Diallylbisphenol-A) sein können.

Einige Beispiele für die Herstellung von als Ausgangsmaterial geeigneten Harzen sind in der folgenden Tabelle I zusammengestellt. Als Epoxidharz wird ein technisch reiner Butandiol-diglycidyläther mit einem Epoxidgehalt von 9,25 Aeq./kg verwendet. Als zweiwertige phenolische Komponenten werden verwendet: Bisphenol A = A in Tab. 1, o,o'-Diallylbisphenol A = B in Tab. 1 und Resorcin = C in Tab. 1.

Die Umsetzung für die Herstellung der Produkte wird während 24 Stunden bei 120°C durchgeführt. Die Viskosität  $\eta$  des erhaltenen Harzes wird bei 25°C gemessen und ist in Pa s angegeben. Der Epoxidgruppengehalt, angegeben in Äquivalenten pro kg, ist gemessen worden, während der Hydroxylgruppengehalt, in Äquivalenten pro kg, und das mittlere Molekular-

gewicht berechnet worden sind (der Hydroxylgruppengehalt aus dem Verhältnis Bisphenol/Epoxidharz und das Molekulargewicht aus dem Epoxidgruppengehalt).

5  
Tabelle I  
Herstellung und Eigenschaften von als Ausgangspunkt verwendbaren Harzen.

10 Bezeichnung des Umsetzungsproduktes	Phenolische Komponente g/100 g Harz	Viskosität $\eta$ in Pa s	Epoxidgehalt Aeq/kg	OH-Gehalt Aeq./kg	Mittleres Mol.-Gew.
15 A 30	A, 30	0,745	4,89	2,02	408
B 30	B, 30	0,205	5,65	1,5	370
B 50	B, 50	1,310	3,83	2,2	522
B 70	B, 70	7,780	2,72	2,7	735
20 C 10	C, 10	0,110	6,41	1,65	312
C 20	C, 20	1,875	4,20	3,03	476

Herstellung von in erfindungsgemässen Gemischen enthaltenen  
25 Epoxidharzen (Harze I bis IX)

Die in der Tabelle 1 angeführten Ausgangsprodukte werden mit Phenylisocyanat ohne Zugabe eines Katalysators bei einer Temperatur von 50°C umgesetzt, und zwar die Harze I bis VI während 2 und die Harze VII bis IX während 4 Stunden. Die Ergebnisse sind aus der Tabelle 2 ersichtlich. Die Viskosität wird bei 25°C gemessen und ist in Pa s angegeben.

35  
Tabelle 2

40 Beispiel	Bezeichnung des Ausgangsproduktes (Tab.1)	g Isocyanat pro 1000 g Harz	Aeq. Isocyanat pro kg Harz	Modifizierungsgrad	Viskosität	Epoxidgehalt Aeq./kg	Mittl. Mol.-gew.
45 I	A30	60	0,5	25%	1,48	4,54	440
II	A30	119	1,0	50%	2,55	4,3	465
III	A30	179	1,5	75%	5,30	4,1	488
45 IV	A30	238	2,0	100%	9,50	3,88	515
V	B30	179	1,5	100%	0,93	4,53	442
VI	B30	179	1,5	67%	7,74	3,25	615
VII	C10	130	1,09	67%	0,29	5,74	348
VIII	C10	195	1,64	100%	0,40	5,45	367
IX	C20	240	2,02	67%	15,0	3,39	590

Die mit Isocyanat modifizierten Epoxidharze lassen sich dank ihres flüssigen Aggregatzustandes und ihrer Reaktivität bei Raumtemperatur ohne Zusatz von Lösungsmittel verarbeiten und ergeben zusammen mit Aminhärttern (aliphatischen Polyaminen, Polyaminoamiden, cycloaliphatischen Polyaminen, z. B. mit Phenolen beschleunigten Addukten aromatischer Amine) nach dem Aushärten Formstoffe mit hoher Bruchdehnung im Zugversuch und hoher Weiterreissfestigkeit nach DIN 53363.

60 Beschichtungen mit den erfindungsgemässen Gemischen härten aus, ohne eine matte oder klebrige Oberfläche auszubilden, und weisen gut mechanische Eigenschaften auf.

65 Vergleich mit einem gemäss DT OS 1 644 812, aber lösungsmittelfrei hergestellten mit Isocyanat modifizierten Epoxidharz.

Verwendet man als Ausgangsmaterial ein höhermolekulares, OH-gruppenhaltiges Epoxidharz auf Basis Bisphenol A, das als



Tabelle 4

Eigenschaften von Formstoffen und Filmen aus erfindungsgemässen Gemischen, enthaltend verschiedene Härter

Beispiel	Anwendungsbeispiele								
	7	8	9	10	11	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub>	V <sub>4</sub>	V <sub>5</sub>
Harz (vgl. Tabelle 2)	III	V	VI	III	III	X	X	XI	XI
Gew. T. Härter auf 100 Gew.T. Harz	43,4	49	35	40	22,6	25	25	45	45
Shore-A-Härte (Einheiten)	H2	H2	H2	H3	H4	H3	H2	H3	H2
Zugfestigkeit (N/mm <sup>2</sup> ) DIN 53455	95	70	50	83	50	58	32	72	62
Bruchdehnung (%) DIN 53455	10	3	3,4	8	1	0,4	0,2	1,3	1,4
Weiterreissfestigkeit (N/mm) DIN 53 363	200	125	190	83	127	185	115	21	62
Aussehen des 50 µm Lackfilms	46	20	25	7	55	1,8	3,9	2,1	4,5
	i.O. hoher Glanz					klebrige Oberfläche			i.O. hoher Glanz
Ericksentiefung (mm bei 20°C)	> 10	3	6,4	9,6	7,0	8,2	7,3	7,6	7,8
Schlagtiefung (Fallhöhe/Fallgewicht)	100/2	100/2	100/2	100/2	100/2	50/2	50/2	70/2	100/2
Dornbiegewinkel (°)	180	180	180	180	180	180	180	180	180