



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑪ CH 650 767 A5

⑤① Int. Cl. 4: C 07 C 103/34
C 08 L 63/00
C 08 K 5/20

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳① Gesuchsnummer: 7209/82

⑳② Anmeldungsdatum: 10.12.1982

⑳③ Priorität(en): 17.12.1981 US 331856

⑳④ Patent erteilt: 15.08.1985

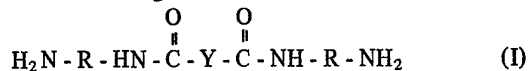
④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.08.1985

⑦③ Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

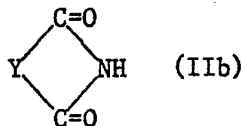
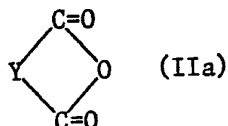
⑦② Erfinder:
Weiss, Jonas, Dr., Port Chester/NY (US)
Seltzer, Raymond, New City/NY (US)

⑤④ Amingruppenhaltige Carbonsäureamide und ihre Verwendung als Härter für Epoxidharze.

⑤⑦ Die Verbindungen der Formel I



worin Y einen in Nachbarstellung an die Carbonylgruppe gebundenen aromatischen, cycloaliphatischen oder aliphatischen Rest und R eine Arylen-, Aralkylen-, Cycloalkylen- oder Cycloalkylalkylengruppe bedeuten, können durch Umsetzung einer Verbindung der Formel IIa oder IIb



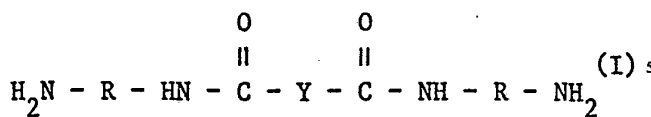
mit einem Amin der Formel III



hergestellt werden. Sie werden als latente Härter für Epoxidharze verwendet. Ihre Gemische mit Epoxidharzen weisen eine ausgezeichnete Lagerstabilität auf.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verbindungen der Formel I



worin Y einen aromatischen, cycloaliphatischen oder aliphatischen Rest, an welchem die beiden in der Formel dargestellten Carbonylgruppen in Nachbarstellung zueinander gebunden sind, und R eine Arylen-, Aralkylen-, Cycloalkylen- oder Cycloalkylengruppe bedeuten.

2. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Y in der Formel I den Rest der Phthalsäure, der Tetra- oder Hexahydrophthalsäure, der Bernsteinsäure, der Dodecylbernsteinsäure oder der Maleinsäure bedeutet.

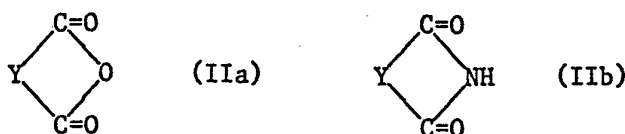
3. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R in der Formel die m-Xylylengruppe, 1,2- oder 1,4-Cyclohexylengruppe, Bis-(p-cyclohexylen)-methangruppe, 1,4-Bis-methylen-cyclohexangruppe, Bis-(3-methylcyclohex-1,4-ylen)-methangruppe oder 3,5,5-Trimethyl-3-methylen-cyclohexylgruppe bedeutet.

4. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R die m- oder p-Phenylengruppe, p,p'-Diphenylmethangruppe, die Bis-(p-phenyl)-sulfongruppe oder die 1-(p-Phenyl-1,3,3-trimethyl-indan-6-yl)gruppe bedeutet.

5. Verbindungen gemäss den Ansprüchen 2 und 3.

6. Verbindungen gemäss den Ansprüchen 2 und 4.

7. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel IIa oder IIb



mit einer Verbindung der Formel III



worin Y und R die in den Ansprüchen 1 bis 6 definierten Bedeutungen haben, umgesetzt.

8. Härtbare Mischungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Härter eine Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6 und eine Polyepoxidverbindung enthält.

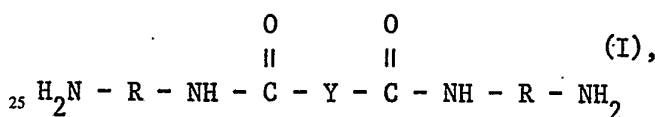
Die Erfindung betrifft besondere amingruppenhaltige Carbonsäureamide, welche latente Härter für Epoxidharze darstellen, sowie solche Amide und Epoxidharze enthaltende Gemische.

Amine, Aminderivate und substituierte Amine sind als latente Härter für Epoxidharze bereits bekannt, z. B. aus der US Patentschrift 3 759 914. Latente Härter aus Säureanhydriden und linearen aliphatischen Polyaminen werden z. B. in den US Patentschriften 3 261 882, 3 488 742 und 3 636 657 beschrieben. Insbesondere wird auf das in diesen Patentschriften erwähnte Reaktionsprodukt auf Phthalsäureanhydrid und Diäthylentriamin hingewiesen.

Die erfindungsgemässen neuen Verbindungen bilden eine neue Klasse latenter Härtungsmittel mit besseren Gebrauchs-

eigenschaften. Sie sind in Mischungen mit Epoxidharzen bei Raumtemperatur und bei leicht erhöhter Temperatur während mehrerer Monate stabil, härten aber in relativ kurzer Zeit bei erhöhten Temperaturen, z. B. in 10 bis 60 Minuten bei 100 bis 150 °C, das Epoxidharz zu einem Produkt mit sehr guten Eigenschaften, ungeachtet, ob eine frisch hergestellte Mischung oder eine während mehrerer Monaten gelagerte Mischung verwendet wird. Dies ist überraschend, da die erfindungsgemässen Amide freie Aminogruppen enthalten, von welchen man erwarten konnte, dass sie bereits bei Raumtemperaturen mit Epoxidgruppen reagieren. Die besseren Gebrauchseigenschaften gründen sich vor allem auf die bessere Temperaturbeständigkeit und Wasserfestigkeit sowie die höhere Glasumwandlungstemperatur der gehärteten Epoxidverbindungen. Die Mischungen der erfindungsgemässen Amide mit Epoxidharzen können daher für zahlreiche Anwendungen verwendet werden, z. B. bei der Herstellung von Prepregs, für die Produktion und Reparation von Verbundstrukturen.

Die erfindungsgemässen Verbindungen entsprechen der Formel I

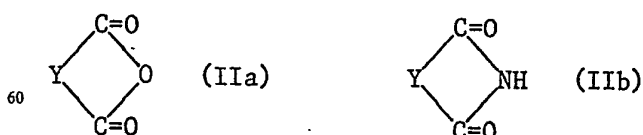


worin Y einen aromatischen, cycloaliphatischen oder aliphatischen Rest, an welchen die beiden in der Formel dargestellten Carbonylgruppen in Nachbarstellung zueinander gebunden sind, und R eine Arylen-, Aralkylen-, Cycloalkylen- oder Cycloalkylalkylengruppe bedeuten.

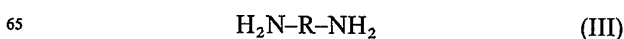
Vorzugsweise bedeutet Y in der Formel I den Rest der gegebenenfalls durch eine oder mehrere niedrige Alkylgruppen von 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere durch eine oder mehrere Methylgruppen, substituierten Phthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Methyltetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Bernsteinsäure, Dodecylbernsteinsäure oder Maleinsäure insbesondere stellt Y den Rest der Phthalsäure dar.

R in Formel I bedeutet vorzugsweise die Phenylgruppe, die durch Alkylgruppen mit 1 bis 4-Atomen substituiert sein kann, die Xylylengruppe oder die Cyclohexylengruppe. Insbesondere kommen die um die 2 Aminogruppen verminderten Reste der folgenden Verbindungen in Betracht: n-Xylylendiamin, n-Phenylendiamin, p,p'-Methylen-dianilin, Bis-(p-aminophenyl)-sulfon, 1,2-Diaminocyclohexan, 1,4-Diaminocyclohexan, Bis-(p-aminocyclohexyl)-methan, 1,3-Bis-(aminomethyl)-cyclohexan, Bis-(4-amino-methyl-cyclohexyl)-methan, 2,2-Bis-(4-amino-cyclohexyl)-propan, 3,5,5-Trimethyl-3-aminomethyl-cyclohexylamin (Isophorondiamin) und 6-Amino-1-(4-aminophenyl)-1,3,3-trimethylindan. Besonders bevorzugt sind die Reste von m-Xylylendiamin, 1,3-Diaminocyclohexan, Bis-(p-aminocyclohexyl)-methan und 1,3-Bis-(aminomethyl)-cyclohexan.

Die Produkte der Formel I können erfindungsgemäss durch Umsetzung einer Verbindung der Formel IIa oder IIb



mit einem Amin der Formel III



hergestellt werden. Dabei findet unter Aufspaltung des Anhydrid- bzw. Imidrids und Abspaltung von Wasser bzw.

Ammoniak eine Kondensationsreaktion statt. Vorteilhaft verwendet man einen Ueberschuss an Amin, und zwar von wenig über der stöchiometrisch berechneten Menge bis zu einem sehr beträchtlichen Überschuss, d. h. bis zu einem 100 molarprozentigen Überschuss. Das Umsetzungsprodukt wird leicht durch Abdestillieren des überschüssigenamins unter vermindertem Druck gewonnen.

Die Umsetzungsreaktion wird vorteilhaft gemäss dem von Spring und Woods in Journal of the Chemical Society 1945, Seiten 625–628, beschriebenen allgemeinen Verfahren durchgeführt. Es handelt sich dabei um ein wässriges Verfahren bei Temperaturen von 20–50 °C, am besten durch Mischen der Komponenten bei 30 °C und Durchführung der Reaktion unter 50 °C.

Die Reaktion wird gewöhnlich bei Normaldruck durchgeführt; jedoch ist die Durchführung auch unter vermindertem Druck möglich.

Es ist auch möglich, die Umsetzung nach der in der US Patentschrift 3 639 657 beschriebenen Methode auszuführen, wenn auch einige der so hergestellten Härtungsmittel zu allzu rascher Reaktion mit Epoxidharzen neigen. Zur Vermeidung dieses Nachteils wird das Verfahren dadurch modifiziert, dass man die Reaktion in einer Dioxanlösung durchführt und danach das Produkt gründlich reinigt. Die entstehenden Produkte sind im allgemeinen glasige feste Stoffe mit niedrigem Schmelzpunkt.

Die Umsetzung der Säureanhydride mit den Diaminen führt nicht immer zu reinen Diamiden; es entstehen gewöhnlich auch Monoamide. Diese können entweder abgetrennt werden oder aber im Gemisch mit den Diamiden verbleiben.

Die Reaktionsprodukte können durch bekannte Mischverfahren (Rühren, Kneten, Walzen usw.) mit einem Epoxidharz vermischt werden. Als Epoxidharze verwendet man solche, die im Durchschnittsmolekül mehr als 1 Epoxidgruppe aufweisen. Beispielsweise kommen Polyglycidyläther mehrwertiger Phenole, wie Bisphenol A, F und S, Kresol- und Phenolnovolake, glycidylierte Hydantoine, aromatische Amine und Aminophenole, Polyglycidylester und gewisse cycloaliphatische Epoxidharze in Betracht. Tetraglycidyliertes Methyldianilin wird bevorzugt; Harze, basierend auf Diglycidyläthern von Bisphenol A, sind für die Verwendung in der Klebstoff-, Beschichtungs- und Fadenwicklungstechnik ebenfalls bevorzugt.

Mit Bezug auf das Epoxidharz können die erfindungsgemässen Verbindungen in Mengen eingesetzt werden, die 50 bis 150%, vorzugsweise 100%, der stöchiometrischen Menge, betragen. Mit Polyepoxiden, z. B. Diepoxiden, bei höheren Temperaturen umgesetzt, ergeben die Verbindungen hochvernetzte Produkte, die unschmelzbar und unlöslich sind. Unter gleichzeitiger Formgebung durch Giessen oder Pressen können geformte Giesslinge, Pressteile oder Laminate hergestellt werden. Ferner können die Harz/Härter-Mischungen auf Substrate aufgebracht und in Form einer Beschichtung, eines Lacküberzugs oder Klebverbindung gehärtet werden.

Solche Systeme werden oft in der Raumfahrtindustrie verwendet. Sie können zur Vorimprägnierung von Fasern verschiedener Art, z. B. Graphit-, Glas- oder Kevlarfasern dienen, die dann zur Herstellung von Beplankungen mit Wabenkern eingesetzt werden können. Auch für die Herstellung von Laminaten sind diese Systeme geeignet. Die Lamine können nach bekannten Techniken, wie durch Pressen oder nach der Autoklavmethode, hergestellt werden. Ihre Schichtdicken können sehr verschieden sein.

Den Mischungen von Verbindungen der Formel I mit Epoxidharzen können weitere übliche Bestandteile zugegeben werden, wie Streckmittel, Füllmittel, Verstärkungsmittel, Pigmente, Farbstoffe, organische Lösungsmittel, flamm-

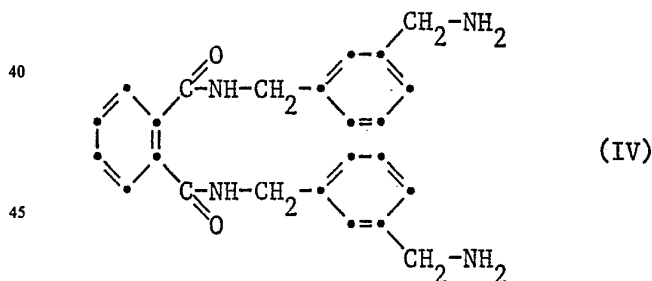
hemmende Mittel, Thixotropiemittel, Fließmittel und ähnliche Stoffe. Als Streckmittel, Verstärkungsmittel und Pigmente seien erwähnt: Kohlenteer, Bitumen, Glasfasern, Borfasern, Kohlefasern, Cellulose, Polyäthylpulver, Polypropylenpulver, Glimmer, Asbest, Quarzpulver, Gips, Antimontrioxid, Montmorillonitderivate (wie «Bentone»[®]) Silicaerogel («Aerosil»[®]), Lithopon, Baryt, Titandioxid, Russ, Graphit, Eisenoxid und Metallpulver, wie Aluminium- oder Eisenpulver. Aus Fließmittel kommen z. B. Silikone, Celluloseacetatbutyrat, Polyvinylbutyral, Wachse, Stearate und ähnliche Produkte, die z. B. auch als Trennmittel dienen.

In Klebstoffen, die ein Epoxidharz und eine Verbindung der Formel I enthalten, können Gummisubstanzen, wie carbonylgruppenhaltiges Acrylnitrilbutadiengummi, modifizierende Harze, wie triglycidiliertes p-Aminophenol, Beschleuniger, wie Bortrifluoridmonoäthylamin-Komplexe oder Imidazolkomplexe, oder weitere zusätzliche Härter, wie Dicyandiamid, enthalten sein.

In den folgenden Beispielen bedeuten Teile Gewichtsteile und % Gewichtsprozente.

Beispiel 1:

Zu einer unter Stickstoff am Rückflusskühler siedenden (110–120 °C) Lösung von m-Xylyldiamin in Dioxan wird tropfenweise eine 20%ige Lösung von Phthalsäureanhydrid in Dioxan in einer solchen Menge, dass auf 1 Mol des Anhydrids 4 Mol des Amins kommen, zugegeben. Nach 80 Minuten ist die Zugabe beendet, und die Mischung wird während 2 Stunden bei 110–120 °C gehalten. Entstehendes Wasser und Dioxan werden unter Vakuum abgezogen, bis die Lösung viskos geworden ist. Nacheinander werden heisses Heptan, Toluol, Hexan und Äthyläther zugegeben, bis in einer Ausbeute von etwa 70% ein fester Stoff entstanden ist. Die Analyse (Dünnschichtchromatographie, Infrarot- und NMR-Spektroskopie, Amintitration, Elementaranalyse und elektrische Leitfähigkeit) zeigt, dass es sich dabei um das Amid der Formel IV handelt (F: 124–127 °C):



Das erhaltene Produkt enthält keine salzartigen Verbindungen, wie Amincarboxylat.

Eine Mischung von 100 Teilen IV mit 54 Teilen tetraglycidyliertem Methyldianilin und 54 Teilen triglycidyliertem p-Aminophenol ist bei RT während 4 Monaten genügend lagerstabil.

Beispiel 2:

Nach der im J. Chem. Soc. 1945, Seiten 625–628, beschriebenen Methode werden in wässrigem Milieu Bis-(p-aminocyclohexyl)-methan mit Phthalsäureimid zu Bis-(p-aminocyclohexyl)-methan-phthalsäurediamid umgesetzt, indem man zu einer wässrigen Emulsion des Amins, die durch kräftiges Rühren hergestellt wird, bei Raumtemperatur innerhalb 10 Minuten fein gemahlenes Phthalsäureimid in einer Menge von 1 Mol auf 2,4 Mol Amin zufügt, die Mischung während weiterer 40 Minuten rührt, in einen Scheidetrichter giesst und mit Chloroform extrahiert. Der Extrakt wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und vom

Chloroform befreit. Dann wird das Produkt mit Hexan und anschliessend mit wasserfreiem Äthyläther gewaschen; die Waschmittelmittelrückstände werden im Vakuumofen abdestilliert.

Man erhält ein glasiges Produkt in einer Ausbeute von 28% mit einem Schmelzintervall von 75 bis 90 °C. Die Analyse (NMR-Spektrum) ergibt ein Umsetzungsprodukt aus 2 Mol des Amins mit einem Mol des Imids.

Beispiel 3:

In gleicher Weise wie in Beispiel 2 beschrieben setzt man Phthalsäureimid mit 1,3-Bis-(aminomethyl)-cyclohexan um. Ein glasiges Produkt mit einem Schmelzintervall von 54–66 °C wird erhalten. Gemäss IR- und NMR-Spektren handelt es sich um das Diamid aus 1 Molekül Phthalsäure und 2 Molekülen des Amins.

Beispiel 4:

In gleicher Weise wie in Beispiel 2 beschrieben setzt man Phthalsäureimid mit 1,2-Diaminocyclohexan um. Man erhält ein schwach bräunlich gefärbtes Produkt mit dem Schmelzintervall von 69–75 °C. IR- und NMR-Spektren zeigen, dass es sich um ein Diamid aus 1 Molekül Phthalsäure und 2 Molekülen des Amins handelt.

Beispiel 5:

Das gleiche Produkt wie in Beispiel 4 wird auch durch Umsetzung von Phthalsäureanhydrid mit 1,2-Diaminocyclohexan erhalten, wobei man 2 Mol des Amins mit 2 Mol des Anhydrids während 45 Minuten bei 125 °C ohne Verwendung eines Lösungsmittels reagieren lässt.

In gleicher Weise wie in den Beispielen beschrieben lassen sich auch die übrigen vorher genannten Amine mit den ent-

4

sprechenden Imiden oder Säureanhydriden zu erfindungsgemässen Verbindungen umsetzen.

Anwendungsbeispiele

5 Eine homogene Paste aus 100 Teilen der Verbindung gemäss Beispiel 1 als Härter, 54 Teilen tetraglycidyliertes Methylendianilin (Araldit®) (Araldit®MY 720) und 54 Teilen triglycidyliertes p-Aminophenol (Araldit®0510) wird einer Differentialthermoanalyse (DSC = differential scanning calorimetry) unterworfen. Es ergibt sich, dass sie bei 114 °C eine Reaktionswärme von 293,16 kJ pro Mol entwickelt. Dieser Wert zeigt, dass die Reaktion unter 150 °C im wesentlichen vollständig abläuft. Die Mischung wird bei Raumtemperatur gelagert und in regelmässigen Zeitabständen auf ihre Lagerfähigkeit untersucht. Es zeigt sich, dass die Reaktionswärme während 11 Wochen nur unwesentlich abnimmt (von 293 kJ auf 279 kJ/Mol, das sind 96,5% des Anfangswerts). Nach 16 Wochen beträgt sie immer noch 84% des Anfangswertes. Nach fünf Monaten sind Farbe und Fließbarkeit 20 fast unverändert. Alle Untersuchungen zeigen eine Lagerfähigkeit bei Raumtemperatur von vier Monaten.

Die Mischung wird zu runden Scheiben mit 2,5 cm Durchmesser in einer Formpresse während 30 Minuten bei 150 °C unter einem Druck von 412 MPa gepresst. Nach einer 25 Nachhärtung bei 150% wird die Glasumwandlungstemperatur zu 120 bis 130% bestimmt (DCS-Methode). Die Wasseradsorption in einer Atmosphäre von 95%iger relativer Feuchtigkeit und bei einer Temperatur von 71 °C beträgt 5,5%.

30 Ähnliche Werte ergeben sich unter Verwendung von Verbindungen gemäss den Beispielen 2 bis 5 und Epoxidharzgemischen gemäss diesem Beispiel oder Epoxidharzen auf Bisphenol A-Basis oder cycloaliphatischen Epoxidharzen.

35

40

45

50

55

60

65