



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 22 073 T2** 2005.11.24

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 942 028 B1**

(51) Int Cl.⁷: **C08G 59/66**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 22 073.4**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 301 667.4**

(96) Europäischer Anmeldetag: **04.03.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.09.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **24.11.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **24.11.2005**

(30) Unionspriorität:

6101698 12.03.1998 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:

Ajinomoto Co., Inc., Tokio/Tokyo, JP

(72) Erfinder:

**Orikabe, Hiroshi, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken
210-0801, JP; Hirai, Kiyomiki, Kawasaki-shi,
Kanagawa-ken 210-0801, JP**

(74) Vertreter:

Strehl, Schübel-Hopf & Partner, 80538 München

(54) Bezeichnung: **Epoxidharzzusammensetzung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Epoxidharzzusammensetzung vom Polythiol-Einkomponenten-Typ.

[0002] Es wurde eine Epoxidharzzusammensetzung, die unter Verwendung von Polythiol als Härter und eines tertiären Amins als Härtingsbeschleuniger hergestellt worden war, als bei niedrigen Temperaturen rasch härtende Epoxidharzzusammensetzung verwendet, die sogar bei derart niedrigen Temperaturen wie 0°C bis 20°C gehärtet werden kann und die als Kleber, Dichtungsmittel oder als Gussform verwendet wurde.

[0003] Eine solche Epoxidharzzusammensetzung verfügt jedoch für gewöhnlich über eine ziemlich kurze Topfzeit von einigen Sekunden bis zu einigen Minuten nach Vermischen der Ausgangsmaterialien, was den Nachteil hat, dass das Vermischen der Ausgangsmaterialien, das Entschäumen und die Beschichtung mit dem resultierenden Gemisch nicht zufrieden stellend durchgeführt werden können. Weiters verfügt es über schlechte Verarbeitbarkeit, da die Epoxidharzzusammensetzung, wann immer sie benutzt wird, hergestellt werden muss. Außerdem kann das, was von einer solchen Zusammensetzung übrigbleibt, nicht gelagert werden und muss somit verworfen werden, was wiederum ungünstig hinsichtlich Energieeinsparungen und Umweltproblematik ist.

[0004] In JP-B-41-7236, JP-B-42-26535, JP-B-47-32319, JP-A-46-732 und JP-B-60-21648 wird beispielsweise die Verwendung einer mittels Veresterungsreaktion enthaltenen Thiolverbindung eines Polyols mit einer Mercaptogruppen enthaltenden organischen Säure als Härter für eine Epoxidharzzusammensetzung beschrieben. Die in solchen Epoxidharzzusammensetzungen verwendeten Härtingsbeschleuniger sind jedoch flüssige Amine. Solche unter Verwendung von flüssigen Aminen erhaltenen Zusammensetzungen als Härtingsbeschleuniger haben eine sehr kurze Topfzeit, die von einigen Minuten bis zu einigen dutzend Minuten reicht, und derart kurze Topfzeiten sind während des Betriebs ziemlich problematisch. Unter diesen Bedingungen bestand große Nachfrage nach der Entwicklung einer Epoxidharzzusammensetzung vom Polythiol-Typ, die über eine zufrieden stellende Topfzeit verfügt bzw. die vom Einkomponenten-Typ ist, um die Verarbeitbarkeit zu verbessern.

[0005] Um dieses Problem zu lösen, wurde ein Verfahren (JP-A-61-159417) untersucht, worin ein Säureanhydrid oder eine Mercaptogruppe enthaltende organische Säure als Härtingsverzögerer zur Verlängerung der Topfzeit zugesetzt ist, allerdings erwies sich dies nicht als zufrieden stellend.

[0006] JP-A-02-103224 offenbart einen latenten Härter für Epoxidharze. Es wird ein Härter vom Imidazol-Typ zusammen mit Borsäure, einem Ester davon oder Phosphorsäure verwendet. Der Härter soll die Topfzeit verlängern, wobei gleichzeitig die rasche Härtung bei niedrigen Temperatur erhalten bleibt.

[0007] JP-A-06-211969 und JP-A-06-211970 beschreiben ein Beispiel für eine Epoxidharzzusammensetzung vom Polythiol-Typ, welche unter Verwendung eines latenten Aminaddukt-Härtingsbeschleunigers vom Festdispersionstyp oder eines Reaktionsprodukts einer Verbindung mit einer Isocyanatgruppe mit einer Verbindung mit zumindest einer primären oder sekundären Aminogruppe pro Molekül als Härtingsbeschleuniger erhalten wird, um die Topfzeit zu verbessern. Die Zusammensetzung ist jedoch hinsichtlich Lagerstabilität noch nicht zufrieden stellend, und der Vorzug einer Epoxidharzzusammensetzung vom Thiol-Typ, die bei niedrigen Temperaturen rasch härten kann, wird nicht ausreichend hervorgekehrt.

[0008] Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die bekannten Zusammensetzungen unter Problemen wie schlechter Lagerstabilität (Lagerbarkeit) und/oder ungeeigneter Schnellhärtung bei niedrigen Temperaturen (d.h. ungeeignet rascher Härtung, insbesondere bei niedrigen Temperaturen) leiden.

[0009] Die Erfinder vorliegender Erfindung haben jedoch herausgefunden, dass eine Einkomponenten-Epoxidharzzusammensetzung vom Polythiol-Typ mit guter Lagerstabilität durch Versetzen einer aus 3 Komponenten bestehenden Zusammensetzung, nämlich aus (1) einem Epoxidharz, (2) einer Thiolverbindung mit zwei oder mehr Thiolgruppen pro Molekül als Härter und (3) eines latenten Härtingsbeschleunigers vom festen Dispersionstyp als Härtingsbeschleuniger, mit (4) einer Boratesterverbindung erhalten werden kann. Sie haben weiters herausgefunden, dass, wenn in den bevorzugten Beispielen das Mischungsverhältnis zwischen einem solchen Epoxidharz und einer Thiolverbindung 0,5 bis 1,2, bezogen auf das Verhältnis zwischen der SH-Grammäquivalent-Anzahl der Thiolverbindung und der Epoxid-Grammäquivalent-Anzahl des Epoxidharzes, und die Mengen solcher latenter Härtingsbeschleuniger vom festen Dispersionstyp und solcher Boratesterverbindungen 1 bis 60 Gewichtsteile bzw. 0,1 bis 30 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des Epoxidharzes

betragen, die Härtungsgeschwindigkeit bei niedrigen Temperaturen, verglichen mit bekannten Zusammensetzungen, verbessert werden kann, während gleichzeitig eine gute Lagerstabilität beibehalten werden kann.

[0010] Folglich betrifft vorliegende Erfindung eine Epoxidharzzusammensetzung, umfassend als wesentliche Bestandteile (1) ein Epoxidharz mit zwei oder mehr Epoxygruppen pro Molekül, (2) eine Thiolverbindung mit zwei oder mehr Thiolgruppen pro Molekül, (3) einen latenten Härtungsbeschleuniger vom festen Dispersionstyp und (4) eine Boratesterverbindung. Diese betrifft auch solche Epoxidharzzusammensetzungen, worin das Epoxidharz und die Thiolverbindung in einem Verhältnis von 0,5 bis 1,2, bezogen auf das Verhältnis zwischen der SH-Grammäquivalent-Anzahl der Thiolverbindung und der Epoxid-Grammäquivalent-Anzahl des Epoxidharzes, und der latente Härtungsbeschleuniger vom festen Dispersionstyp in einer Menge von 1 bis 60 Gewichtsteilen bzw. die Boratesterverbindung in einer Menge zwischen 0,1 bis 30 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile des Epoxidharzes vorliegen.

[0011] Die vorliegende Erfindung wird im Folgenden detaillierter beschrieben.

[0012] Gemäß vorliegender Erfindung kann jedes beliebige Epoxidharz verwendet werden, sofern es durchschnittlich über zwei oder mehr Epoxygruppen pro Molekül verfügt. Beispiele dafür umfassen einen Polyglycidylether, der durch Umsetzung eines mehrwertigen Phenols, wie z.B. Bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol AD, Katechin oder Resorcin, oder eines mehrwertigen Alkohols, wie z.B. Glycerin oder Polyethylenglykol, mit Epichlorhydrin erhalten wurde; einen Glycidyletherester, der durch Umsetzen einer Hydroxycarbonsäure, wie z.B. p-Hydroxybenzoesäure oder β -Hydroxynaphthoesäure, mit Epichlorhydrin erhalten wurde; einen Polyglycidylester, der durch Umsetzen einer Polycarbonsäure, wie z.B. Phthalsäure oder Terephthalsäure, mit Epichlorhydrin erhalten wurde; ein epoxidiertes Phenolnovolakharz; ein epoxidiertes Kresolnovolakharz; ein epoxidiertes Polyolefin; ein alicyclisches Epoxidharz; und ein urethanmodifiziertes Epoxidharz. Dies ist jedoch nicht entscheidend.

[0013] Die gemäß vorliegender Erfindung verwendbare Polythiolverbindung (eine Thiolverbindung mit zwei oder mehr Thiolgruppen pro Molekül) ist vorzugsweise eine Thiolverbindung, bei der basische Verunreinigungen in Hinblick auf gute Lagerstabilität so gering wie möglich gehalten werden. Beispiele dafür umfassen Thiolverbindungen mit zwei oder mehr Thiolgruppen pro Molekül, welche Verbindungen durch eine Veresterungsreaktion eines Polyols mit einer Mercaptogruppen enthaltenden organischen Säure ohne Verwendung einer basischen Substanz als Reaktionskatalysator hergestellt werden können, wie z.B. Trimethylolpropantris(thioglykolat), Pentaerythritetetrakis(thioglykolat), Ethylenglykoldithioglykolat, Trimethylolpropantris(β -thiopropionat), Pentaerythritetetrakis(β -thiopropionat) und Dipentaerythritpoly(β -thiopropionat).

[0014] Ebenso kann eine Thiolverbindung mit zwei oder mehr Thiolgruppen pro Molekül verwendet werden, die in Gegenwart einer basischen Substanz als Reaktionskatalysator hergestellt wurde und in der die Alkalimetallionenkonzentration mittels Dealkalisierung auf 50 ppm reduziert wurde. Beispiele dafür umfassen eine Alkylpolythiolverbindung, wie z.B. 1,4-Butandithiol, 1,6-Hexandithiol oder 1,10-Decandithiol; einen endständige Thiolgruppen enthaltenden Polyether; einen endständige Thiolgruppen enthaltenden Polythioether; eine Thiolverbindung, die durch Umsetzung einer Epoxyverbindung mit Schwefelwasserstoff erhältlich ist; und eine endständige Thiolgruppen enthaltende Thiolverbindung, die durch Umsetzung einer Polythiolverbindung mit einer Epoxyverbindung erhältlich ist.

[0015] Beispiele für das Dealkalisierungsverfahren eines Polythiolverbindungsprodukts, das in Gegenwart einer basischen Substanz als Reaktionskatalysator hergestellt wurde, umfassen ein Verfahren, worin ein zu dealkalisierendes Polythiolverbindungsprodukt in einem organischen Lösungsmittel wie Aceton oder Methanol gelöst wird, woraufhin die resultierende Lösung mit verdünnter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, anschließend mittels Extraktion entsalzt, gewaschen und dergleichen wird; ein Verfahren, worin die Polythiolverbindungsgruppierung eines solchen Polythiolverbindungsprodukts an ein Ionenaustauschharz absorbiert wird; und ein Verfahren, worin die Reinigung mittels Destillation erfolgt. Dies ist jedoch nicht entscheidend.

[0016] Der latente Härtungsbeschleuniger vom festen Dispersionstyp, welcher gemäß vorliegender Erfindung verwendet werden kann, ist eine Verbindung, die einen in einem Epoxidharz bei Raumtemperatur unlöslichen Feststoff darstellt und die durch Erhitzen löslich gemacht wird, um als Härtungsbeschleuniger zu dienen. Beispiele dafür umfassen Imidazolverbindungen, die bei Raumtemperatur fest sind, latente Härtungsbeschleuniger vom festen Dispersions-Aminaddukt-Typ, wie Reaktionsprodukte eines Aminaddukts mit einer Epoxyverbindung (Amin-Epoxy-Addukttyp), und Reaktionsprodukte eines Aminaddukts mit einer Isocyanatverbindung oder einer Harnstoffverbindung (Harnstoffaddukttyp).

[0017] Beispiele für die Imidazolverbindung, die bei Raumtemperatur fest ist und gemäß vorliegender Erfindung verwendet werden kann, umfassen 2-Heptadecylimidazol, 2-Phenyl-4,5-dihydroxymethylimidazol, 2-Undecylimidazol, 2-Phenyl-4-methyl-5-hydroxymethylimidazol, 2-Phenyl-4-benzyl-5-hydroxymethylimidazol, 2,4-Diamino-6-(2-methylimidazolyl-(1))-ethyl-S-triazin, 2,4-Diamino-6-(2'-methylimidazolyl-(1))-ethyl-S-triazin-socyanursäureaddukt, 2-Methylimidazol, 2-Phenylimidazol, 2-Phenyl-4-methylimidazol, 1-Cyanoethyl-2-phenylimidazol, 1-Cyanoethyl-2-methylimidazoltrimellitat, 1-Cyanoethyl-2-phenylimidazoltrimellitat, N-(2-Methylimidazolyl-2-ethyl)harnstoff und N,N'-(2-Methylimidazolyl-(1)-ethyl)azipolydiamin. Dies ist jedoch nicht entscheidend.

[0018] Beispiele für eine Epoxyverbindung, die als eines der Ausgangsmaterialien verwendet werden kann, um latente Härtingsbeschleuniger vom festen Dispersions-Aminaddukt-Typ herzustellen (Amin-Epoxy-Addukttyp), welche gemäß vorliegender Erfindung verwendet werden können, umfassen einen Polyglycidylether, der durch Umsetzung eines mehrwertigen Phenols, wie etwa Bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol AD, Katechin oder Resorcin, oder eines mehrwertigen Alkohols, wie etwa Glycerin oder Polyethylenglykol, mit Epichlorhydrin erhalten wurde; ein Glycidyletherester, der durch Umsetzen einer Hydroxycarbonsäure, wie etwa p-Hydroxybenzoesäure oder β -Hydroxynaphthoesäure, mit Epichlorhydrin erhalten wurde; ein Polyglycidylester, der durch Umsetzen einer Polycarbonsäure, wie etwa Phthalsäure oder Terephthalsäure, mit Epichlorhydrin erhalten wurde; eine Glycidylaminverbindung, die durch Umsetzung von 4,4'-Diaminodiphenylmethan oder m-Aminophenol mit Epichlorhydrin erhalten wurde; eine polyfunktionelle Epoxyverbindung, wie etwa ein epoxidiertes Phenolnovolakharz; ein epoxidiertes Kresolnovolakharze; oder ein epoxidiertes Polyolefin; und eine monofunktionelle Epoxyverbindung, wie etwa Butylglycidylether, Phenylglycidylether oder Glycidylmethacrylat. Dies ist jedoch nicht entscheidend.

[0019] Als weiteres Ausgangsmaterial des latenten Härtingsbeschleunigers vom festen Dispersions-Aminaddukts-Typ kann gemäß vorliegender Erfindung jede beliebige Aminverbindung verwendet werden, sofern sie über einen oder mehr aktive Wasserstoffe, die eine Additionsreaktion mit einer Epoxygruppe eingehen können, und über eine oder mehrere funktionelle Gruppen pro Molekül verfügt, die aus der aus primären Aminogruppen, sekundären Aminogruppen und tertiären Aminogruppen bestehenden Gruppe ausgewählt sind. Beispiele für solche Aminverbindungen umfassen aliphatische Amine, wie etwa Diethylentriamin, Triethylentetramin, n-Propylamin, 2-Hydroxyethylaminopropylamin, Cyclohexylamin und 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan; aromatische Aminverbindungen, wie etwa 4,4'-Diaminodiphenylmethan und 2-Methylanilin; und Stickstoffatom-hältige heterocyclische Verbindungen, wie etwa 2-Ethyl-4-methylimidazol, 2-Ethyl-4-methylimidazolin, 2,4-Dimethylimidazolin, Piperidin und Piperazin. Dies ist jedoch nicht entscheidend.

[0020] Davon kann insbesondere eine Verbindung mit einer tertiären Aminogruppe pro Molekül als Ausgangsmaterial verwendet werden, wodurch ein latenter Härtingsbeschleuniger mit ausgezeichneter Härtingsbeschleunigungsfähigkeit erhalten wird. Beispiele für eine solche Verbindung umfassen primäre oder sekundäre Amine mit einer tertiären Aminogruppe im Molekül, z.B. Aminverbindungen wie Dimethylaminopropylamin, Diethylaminopropylamin, Di-n-propylaminopropylamin, Dibutylaminopropylamin, Dimethylaminoethylamin, Diethylaminoethylamin und N-Methylpiperazin sowie Imidazolverbindungen wie 2-Methylimidazol, 2-Ethylimidazol, 2-Ethyl-4-methylimidazol und 2-Phenylimidazol; und Alkohole, Phenole, Thiole, Carbonsäuren und Hydrazide mit einer tertiären Aminogruppe im Molekül, wie etwa 2-Dimethylaminoethanol, 1-Methyl-2-dimethylaminoethanol, 1-Phenoxyethyl-2-dimethylaminoethanol, 2-Diethylaminoethanol, 1-Butoxyethyl-2-dimethylaminoethanol, 1-(2-Hydroxy-3-phenoxypropyl)-2-methylimidazol, 1-(2-Hydroxy-3-phenoxypropyl)-2-ethyl-4-methylimidazol, 1-(2-Hydroxy-3-butoxypropyl)-2-methylimidazol, 1-(2-Hydroxy-3-butoxypropyl)-2-ethyl-4-methylimidazol, 1-(2-Hydroxy-3-phenoxypropyl)-2-phenylimidazolin, 1-(2-Hydroxy-3-butoxypropyl)-2-methylimidazolin, 2-(Dimethylaminomethyl)phenol, 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol, N- β -Hydroxyethylmorpholin, 2-Dimethylaminoethanthiol, 2-Mercaptopyridin, 2-Benzoimidazol, 2-Mercaptobenzoimidazol, 2-Mercaptobenzothiazol, 4-Mercaptopyridin, N,N-Dimethylaminobenzoessäure, N,N-Dimethylglycin, Nicotinsäure, Isonicotinsäure, Picolinsäure, N,N-Dimethylglycinhydrazid, N,N-Dimethylpropionsäurehydrazid, Nicotinsäurehydrazid und Isonicotinsäurehydrazid.

[0021] Um die Lagerstabilität der Epoxidharzzusammensetzung vorliegender Erfindung noch weiter zu verbessern, kann eine aktive Wasserstoffverbindung mit zwei oder mehr aktiven Wasserstoffen pro Molekül verwendet werden, indem diese als drittes Ausgangsmaterial bei der Herstellung des latenten Härtingsbeschleunigers zugesetzt wird, der gemäß vorliegender Erfindung mittels Additionsreaktion einer Epoxyverbindung mit einer Aminverbindung verwendet werden kann. Beispiele für solche aktive Wasserstoffverbindungen umfassen mehrwertige Phenole, wie etwa Bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol S, Hydrochinon, Katechin, Resorcin, Pyrogallol und Phenolnovolakharze; mehrwertige Alkohole, wie etwa Trimethylolpropan; mehrbasige Carbonsäuren, wie etwa Adipinsäure und Phthalsäure; 1,2-Dimercaptoethan; 2-Mercaptoethanol; 1-Mercapto-3-pheno-

xy-2-propanol; Mercaptoessigsäure; Anthranilsäure; und Milchsäure.

[0022] Beispiele für Isocyanatverbindungen, welche ebenfalls als Ausgangsmaterialien des latenten Härtingsbeschleunigers vom festen Dispersions-Aminaddukts-Typ gemäß vorliegender Erfindung verwendet werden können, umfassen monofunktionelle Isocyanatverbindungen, wie etwa n-Butylisocyanat, Isopropylisocyanat, Phenylisocyanat und Benzylisocyanat; polyfunktionelle Isocyanatverbindungen, wie etwa Hexamethylen-diisocyanat, Toluylidendiisocyanat, 1,5-Naphthalindiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, Xylylendiisocyanat, p-Phenylendiisocyanat, 1,3,6-Hexamethylentriisocyanat und Bicycloheptantriisocyanat; und endständige Isocyanatgruppen enthaltende Verbindungen, die durch Umsetzung einer dieser polyfunktionellen Isocyanate mit einer aktiven Wasserstoffverbindung erhalten werden. Beispiele für endständige Isocyanatgruppen enthaltende Verbindungen umfassen ein endständiges Isocyanatgruppen enthaltendes Addukt, das durch Umsetzung eines Toluylidendiisocyanats mit Trimethylolpropan erhalten wird, und ein endständiges Isocyanatgruppen enthaltendes Addukt, das durch Umsetzung eines Toluylidendiisocyanats mit Pentaerythrit erhalten wird. Dies ist jedoch nicht entscheidend.

[0023] Darüber hinaus umfassen Beispiele für Harnstoffverbindungen Harnstoff und Thioharnstoff. Dies ist jedoch nicht entscheidend.

[0024] Der gemäß vorliegender Erfindung verwendbare latente Härtingsbeschleuniger vom festen Dispersionsstyp kann einfach erhalten werden, indem die relevanten Ausgangsmaterialien in einer Kombination von (A) zwei Ausgangsmaterialien, nämlich einer Aminverbindung und einer Epoxyverbindung, (B) drei Ausgangsmaterialien, nämlich den zwei Ausgangsmaterialien und einer aktiven Wasserstoffverbindung, oder (C) zwei oder drei Ausgangsmaterialien, nämlich einer Aminverbindung und einer Isocyanatverbindung und/oder einer Harnstoffverbindung, vermischt werden, das Gemisch bei einer Temperatur in einem Bereich von Raumtemperatur bis 200°C umgesetzt wird, anschließend das Reaktionsgemisch abgekühlt, verfestigt und pulverisiert wird, oder indem die Ausgangsmaterialien in einem Lösungsmittel wie Methylethylketon, Dioxan oder Tetrahydrofuran umgesetzt werden, das Lösungsmittel entfernt und anschließend der Feststoff pulverisiert wird.

[0025] Typische Beispiele für am Markt erhältliche latente Härtingsbeschleuniger vom festen Dispersionsstyp umfassen Amin-Epoxy-Addukttypen (Aminaddukttypen), wie etwa "Amicure PN-23" (Handelsname eines von Ajinomoto Co., Inc. hergestellten Produkts), "Amicure PN-H" (Handelsname eines von Ajinomoto Co., Inc. hergestellten Produkts), "Hardener-X-3661S" (Handelsname eines von A.C.R.K.K. hergestellten Produkts), "Hardener-X-3670S" (Handelsname eines von A.C.R.K.K. hergestellten Produkts), "Novacure HX-3742" (Handelsname eines von Asahi Chemical Industry Co., Ltd. hergestellten Produkts) und "Novacure HX-3721" (Handelsname eines von Asahi Chemical Industry Co., Ltd. hergestellten Produkts), und Harnstoffaddukttypen wie "Fujicure FXE-1000" (Handelsname eines von Fuji Kasei K.K. hergestellten Produkts) und "Fujicure FXR-1030" (Handelsname eines von Fuji Kasei K.K. hergestellten Produkts). Dies ist jedoch nicht entscheidend.

[0026] Die als essentielles Additiv in der Epoxidharzzusammensetzung vorliegender Erfindung verwendbare Boratesterverbindung dient zur Verbesserung der Lagerstabilität einer solchen Epoxidzusammensetzung. Es wird angenommen, dass die Funktionalität einem Mechanismus folgt, der die Verbindung mit der Oberfläche von Teilchen des latenten Härtingsbeschleunigers vom festen Dispersionsstyp reagieren lässt, um diesen für die Einkapselung zu modifizieren. Typische Beispiele für die Boratesterverbindung umfassen Trimethylborat, Triethylborat, Tri-n-propylborat, Triisopropylborat, Tri-n-butylborat, Tripentylborat, Triallylborat, Trihexylborat, Tricyclohexylborat, Trioctylborat, Trinonylborat, Tridecylborat, Tridodecylborat, Trihexadecylborat, Trioctadecylborat, Tris(2-ethylhexyloxy)boran, Bis(1,4,7,10-tetraoxaundecyl)(1,4,7,10,13-pentaoxatetradecyl)(1,4,7-trioxaundecyl)boran, Tribenzylborat, Triphenylborat, Tri-o-tolylborat, Tri-m-tolylborat und Triethanolaminborat. Dies ist nicht entscheidend. Davon wird Triethylborat bevorzugt.

[0027] Die Boratesterverbindung kann in die Epoxidharzzusammensetzung vorliegender Erfindung gleichzeitig mit den anderen Inhaltsstoffen, nämlich dem Epoxidharz, der Thiolverbindung und dem latenten Härtingsbeschleuniger vom festen Dispersionsstyp, oder durch vorheriges Vermischen mit dem latenten Härtingsbeschleuniger vom festen Dispersionsstyp eingeführt werden. In diesem Fall kann das Vermischen durch Kontaktieren beider Inhaltsstoffe in einem Lösungsmittel wie Methylethylketon oder Toluol oder in Abwesenheit eines Lösungsmittels in einem flüssigen Epoxidharz erfolgen.

[0028] Die Herstellung der Epoxidharzzusammensetzung vorliegender Erfindung unter Verwendung der vier Inhaltsstoffe, nämlich des Epoxidharzes, der Thiolverbindung, des latenten Härtingsbeschleuniger vom festen Dispersionsstyp und der Boratesterverbindung, ist nicht sonderlich schwierig. Die Herstellung kann auf übliche Weise, beispielsweise durch Vermischung derselben mit beispielsweise einem Henschel-Mischer, durchge-

führt werden. Die bevorzugten Verhältnisse der vier Inhaltsstoffe sind wie oben beschrieben.

[0029] Außerdem ist es nicht besonders schwierig die Zusammensetzung zu härten. Dies kann auf übliche Weise, z.B. durch Erhitzen, erfolgen.

[0030] Die Epoxidharzzusammensetzung vorliegender Erfindung kann je nach Bedarf oder Wunsch verschiedene Additive enthalten, die auf diesem Gebiet üblicherweise verwendet werden, wie etwa Füllstoffe, Verdünnungsmittel, Lösungsmittel, Pigmente, Weichmacher, Haftmittel, Antioxidantien, Thixotropiermittel und Dispergiermittel.

BEISPIELE

[0031] Die vorliegende Erfindung wird anhand folgender Beispiele näher veranschaulicht.

[0032] In den folgenden Beispielen wurde die Lagerstabilität (Lagerbarkeit) untersucht, indem die bis zum Verschwinden der Fließfähigkeit vergangene Zeit oder vergangenen Tage in einem Bad mit konstanter Temperatur bei einer vorbestimmten Temperatur (25°C und 40°C) gemessen wurde(n).

[0033] Die Härbarkeit wurde durch Messen der Gelzeit bei 80°C auf einer Heizplatte als Standard für Schnellhärbarkeit bei niedrigen Temperaturen untersucht. In diesem Zusammenhang wird die Gelzeit wie folgt gemessen. Eine Testzusammensetzung, die bei einer bestimmten Temperatur gehalten wird (hier 80°C), wird auf eine Heizplatte gestellt und als dünner Film darauf aufgetragen. Es wird beobachtet, wie die Viskosität steigt, indem die dünn aufgetragene Zusammensetzung mit einer Spatel berührt wird. Die Viskosität der Zusammensetzung erhöht sich, und die Zusammensetzung wird nach und nach klebrig. Die Viskosität steigt weiter, und die Zusammensetzung ist schließlich nicht mehr klebrig (d.h. sie ist fest geworden). Die Zeit, die bis zum letztgenannten Zustand verstrichen ist, wird "Gelzeit" genannt.

[0034] Die Teile in den Beispielen sind Gewichtsteile.

Beispiele 1 bis 7

[0035] 100 Teilen eines Epoxidharzes vom Bisphenol A-Typ "Epikote (EP)-828" (Handelsname eines von Yuka Shell Epoxy K.K. hergestellten Produkts) wurden 70 Teile einer Polythiolverbindung "TMTP (Trimethylolpropantris(β-thiopropionat))" (Handelsname eines von Yodo Kagaku K.K. hergestellten Produkts) zugesetzt. Diesem Gemisch wurden als latenter Härtingsbeschleuniger vom festen Dispersionstyp eine Menge "Amicure PN-H" (Handelsname eines von Ajinomoto Co., Inc. hergestellten Produkts) oder "Novacure HX-3721" (Handelsname eines von Asahi Chemical Industry Co., Ltd. hergestellten Produkts) und als Boratesterverbindung B(OBu)₃(tributylborat) oder B(OEt)₃(triethylborat) zur Herstellung einer Epoxidharzzusammensetzung zugesetzt. Jede so hergestellte Epoxidharzzusammensetzung wurde untersucht. Die Zusammensetzung und die Eigenschaften jedes Beispiels sind in folgender Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1

Inhaltsstoffe		Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7
Epoxidharz (Teile)	EP828	100	100	100	100	100	100	100
Polythiol (Teile)	TMP	70	70	70	70	70	70	70
Latenter Härtings- beschleuniger (Teile)	PN-H	5	5	20	5	20		
	HX-3721						5	20
Boratester (Teile)	B(OEt) ₃				2	2		
	B(OEt) ₃	2	5	2			2	2
Gelzeit (80 °C)		1440 s	2140 s	80 s	1018 s	380 s	3060 s	911 s
Lagerstabilität (40 °C)		1 Monat	1 Monat	3 Wochen	1 Monat	3 Wochen	1 Monat	3 Wochen
Lagerstabilität (25 °C)		2 Monate	3 Monate	1 Monat	3 Monate	1 Monat	3 Monate	2 Monate

Vergleichsbeispiele 1 bis 4

[0036] Es wurden Epoxidharzzusammensetzungen hergestellt, die frei von der Boratesterverbindung als vier-tem Inhaltsstoff der Epoxidharzzusammensetzung vorliegender Erfindung waren, und die Bewertung wurde

wie in den Beispielen 1 bis 7 durchgeführt. Die Zusammensetzung und die Eigenschaften jedes Vergleichsbeispiels sind in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2

Inhaltsstoffe		Vergleichs- beispiel 1	Vergleichs- beispiel 2	Vergleichs- beispiel 3	Vergleichs- beispiel 4
Epoxidharz (Teile)	EP828	100	100	100	100
Polythiol (Teile)	TMTP	70	70	70	70
Latenter Härtings- beschleuniger (Teile)	PN-H	5	20		
	HX-3721			5	20
Gelzeit (80 °C)		190 s	60 s	590 s	234 s
Lagerstabilität (40 °C)		2 h	2 h	8 h	5 h
Lagerstabilität (25 °C)		2 Wochen	7 Tage	2 Tage	2 Tage

Wirkung der Erfindung

[0037] Die Epoxidharzzusammensetzung vom Polythiol-Typ vorliegender Erfindung besitzt sogar bei 40°C eine gute Lagerstabilität von 2 oder mehr Wochen und ist eine ausgezeichnete Einkomponenten-Epoxidharzzusammensetzung vom Polythiol-Typ mit langer Topfzeit, welche in der Anwendung praktisch ist und herkömmliche Epoxidharzzusammensetzungen vom Polythiol-Einkomponenten-Typ, welche nach Vermischen der Inhaltsstoffe hinsichtlich Topfzeit problematisch sind, ersetzen kann.

[0038] Außerdem verfügt sie über gute Schnellhärbarkeit bei niedrigen Temperaturen, die von herkömmlichen Einkomponenten-Harzzusammensetzungen nicht bereitgestellt werden konnte, und insbesondere konnte gemäß vorliegender Erfindung eine Zusammensetzung hergestellt werden, die bei 80 bis 90°C mehrere dutzend Sekunden bis zu einigen Minuten lang gehärtet werden kann.

[0039] Folglich erweist sich die Epoxidharzzusammensetzung vom Polythiol-Typ der vorliegenden Erfindung im Vergleich mit herkömmlichen Zweikomponenten-Epoxidharzzusammensetzungen vom Polythiol-Typ hinsichtlich der Verbesserung von Verarbeitbarkeit und Energieeinsparung als sehr vorteilhaft und eignet sich als Kleber, Dichtungsmittel oder als Beschichtungsmittel auf allen Gebieten, die Schnellhärbarkeit bei niedrigen Temperatur erfordern, einschließlich Elektronik.

Patentansprüche

1. Epoxidharzzusammensetzung, umfassend als wesentliche Bestandteile (1) ein Epoxidharz mit zwei oder mehr Epoxygruppen pro Molekül, (2) eine Thiolverbindung mit zwei oder mehr Thiolgruppen pro Molekül, (3) einen latenten Härtingsbeschleuniger vom festen Dispersionstyp und (4) eine Boratesterverbindung in effektiven Mengen.

2. Epoxidharzzusammensetzung nach Anspruch 1, umfassend das Epoxidharz und die Thiolverbindung in einem Verhältnis zwischen von 0,5 bis 1,2, bezogen auf das Verhältnis zwischen der SH-Grammäquivalentanzahl der Thiolverbindung und der Epoxy-Grammäquivalentanzahl des Epoxidharzes, und den latenten Härtingsbeschleuniger vom festen Dispersionstyp in einer Menge von 1 bis 60 Gewichtsteilen bzw. die Boratesterverbindung in einer Menge von 0,1 bis 30 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile des Epoxidharzes.

3. Epoxidharzzusammensetzung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, worin das Epoxidharz ein Polyglycidylether ist, der durch Umsetzung eines mehrwertigen Phenols mit Epichlorhydrin erhalten wurde; ein Polyglycidylether, der durch Umsetzen eines mehrwertigen Alkohols mit Epichlorhydrin erhalten wurde; ein Glycidyletherester, der durch Umsetzen einer Hydroxycarbonsäure mit Epichlorhydrin erhalten wurde; oder ein Polyglycidylester, der durch Umsetzen einer Polycarbonsäure mit Epichlorhydrin erhalten wurde.

4. Epoxidharzzusammensetzung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, worin das Epoxidharz aus der aus epoxydierten Phenolnovolakharzen, epoxydierten Kresolnovolakharzen, epoxydierten Polyolefinen, Acrylepoxyharzen und urethanmodifizierten Epoxidharzen bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

5. Epoxidharzzusammensetzung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, worin die Thiolverbindung

aus der aus Trimethylolpropantris(thioglykolat), Pentaerythrittrikis(thioglykolat), Ethylenglykoldithioglykolat, Trimethylolpropantris(β -thiopropionat), Pentaerythrittrikis(β -thiopropionat) und Dipentaerythritpoly(β -thiopropionat), 1,4-Butandithiol, 1,6-Hexandithiol und 1,10-Decandithiol, endständige Thiolgruppen enthaltenden Polyethern, endständige Thiolgruppen enthaltenden Polythioethern, Thiolverbindungen, die durch Umsetzung einer Epoxyverbindung mit Schwefelwasserstoff erhältlich sind, und endständige Thiolgruppen enthaltenden Thiolverbindungen, die durch Umsetzung einer Polythiolverbindung mit einer Epoxyverbindung erhältlich sind, bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

6. Epoxidharzzusammensetzung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, worin der latente Härtingsbeschleuniger vom festen Dispersionstyp eine Imidazolverbindung ist, die bei Raumtemperatur fest ist.

7. Epoxidharzzusammensetzung nach Anspruch 6, worin die Imidazolverbindung, die bei Raumtemperatur fest ist, aus der aus 2-Heptadecylimidazol, 2-Phenyl-4,5-dihydroxymethylimidazol, 2-Undecylimidazol, 2-Phenyl-4-methyl-5-hydroxymethylimidazol, 2-Phenyl-4-benzyl-5-hydroxymethylimidazol, 2,4-Diamino-6-(2-methylimidazolyl-(1))-ethyl-S-triazin, 2,4-Diamino-6-(2'-methylimidazolyl-(1))-ethyl-S-triazinisocyanursäureaddukt, 2-Methylimidazol, 2-Phenylimidazol, 2-Phenyl-4-methylimidazol, 1-Cyanoethyl-2-phenylimidazol, 1-Cyanoethyl-2-methylimidazoltrimellitat, 1-Cyanoethyl-2-phenylimidazoltrimellitat, N-(2-Methylimidazolyl-2-ethyl)harnstoff und N,N'-(2-Methylimidazolyl-(1)-ethyl)azipolydiamin bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

8. Epoxidharzzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin der latente Härtingsbeschleuniger vom festen Dispersionstyp aus der aus (a) Reaktionsprodukten einer Aminverbindung mit einer Epoxyverbindung und (b) Reaktionsprodukten einer Aminverbindung mit einer Isocyanatverbindung oder einer Harnstoffverbindung bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

9. Epoxidharzzusammensetzung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, worin die Boratesterverbindung aus der aus Trimethylborat, Triethylborat, Tri-n-propylborat, Triisopropylborat, Tri-n-butylborat, Tripentylborat, Triallylborat, Trihexylborat, Tricyclohexylborat, Trioctylborat, Trinonylborat, Tridecylborat, Tridodecylborat, Trihexadecylborat, Trioctadecylborat, Tri(2-ethylhexyloxy)boran, Bis(1,4,7,10-tetraoxaundecyl)(1,4,7,10,13-pentaoxatetradecyl)(1,4,7-trioxaundecyl)boran, Tribenzylborat, Triphenylborat, Tri-o-tolylborat, Tri-m-tolylborat und Triethanolaminborat bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

10. Epoxidharzzusammensetzung nach Anspruch 9, worin die Boratesterverbindung Triethylborat ist.

11. Verfahren zur Herstellung eines gehärteten Produkts, umfassend das Härten einer Epoxidharzzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10.

12. Gehärtetes Produkt, das durch Härten einer Epoxidharzzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 erhältlich ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen