



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 08 G 59/00
C 08 L 63/00
C 08 K 5/50

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



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

618 449

⑳ Gesuchsnummer: 8100/75

⑦③ Inhaber:
The Dow Chemical Company, Midland/MI (US)

㉒ Anmeldungsdatum: 20.06.1975

③⑦ Priorität(en): 21.06.1974 US 481599

⑦② Erfinder:
George Anthony Doorakian, Waltham/MA (US)
Lawrence Gilbert Duquette, Maynard/MA (US)

㉔ Patent erteilt: 31.07.1980

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 31.07.1980

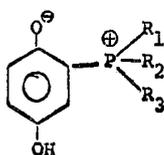
⑦④ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑥④ **Vorkatalysierte Mischung auf Basis eines Epoxyds.**

⑥⑦ Es werden vorkatalysierte Mischungen auf Basis eines Epoxyds beschrieben, welche ein (2,5-Dihydroxyphenyl)phosphonium-inneres Salz der Formel I und ausserdem ein Epoxyd mit im Mittel mehr als einer vicinalen Epoxygruppe pro Molekül enthalten.

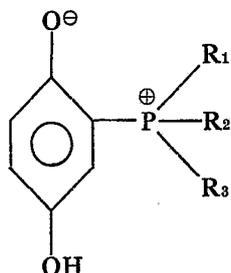
In dem inneren Salz der Formel I sind die Reste R₁, R₂ und R₃ gegebenenfalls inert substituierte aliphatische Reste, die jeweils 1 - 20 Kohlenstoffatome aufweisen, oder Cycloalkylreste.

Die in den vorkatalysierten Mischungen enthaltenen Katalysatoren der Formel I sind latente Katalysatoren, die eine lange Lagerung der Mischung erlauben, wobei sie dennoch beim Erhitzen sehr wirksam die Reaktion der vicinalen Epoxyde fördern, beispielsweise deren Reaktion mit Phenolen und/oder Carbonsäuren oder deren Anhydriden.



PATENTANSPRÜCHE

1. Vorkatalysierte Mischung auf Basis eines Epoxyds, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Epoxyd mit im Mittel mehr als einer vicinalen Epoxygruppe pro Molekül und ein (2,5-Dihydroxyphenyl)-phosphonium-inneres Salz der Formel I



(I)

in welchem die Reste

R_1 , R_2 und R_3 aliphatische Reste oder Cycloalkylreste sind, die gegebenenfalls solche Substituenten aufweisen, die gegenüber Epoxygruppen und phenolischen Hydroxylgruppen inert sind, wobei diese Reste unabhängig voneinander jeweils 1—20 Kohlenstoffatome enthalten, enthält.

2. Vorkatalysierte Mischung nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein inneres Salz der Formel I enthält, in welchem die Reste R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander die Bedeutung von Alkylresten mit 1—20 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylresten mit 3—6 Kohlenstoffatomen, Alkenylresten mit vorzugsweise bis zu 6 Kohlenstoffatomen, hydroxy-substituierten Alkylresten mit vorzugsweise 1—6 Kohlenstoffatomen, cyano-substituierten Alkylresten mit vorzugsweise bis zu 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder phenyl-substituierten Alkylresten mit vorzugsweise bis zu 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil besitzen.

3. Vorkatalysierte Mischung nach Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein inneres Salz der Formel I enthält, in welchem die Reste R_1 , R_2 und R_3 jeweils die Bedeutung eines Alkylrestes mit 2—10 Kohlenstoffatomen aufweisen.

4. Vorkatalysierte Mischung nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein inneres Salz der Formel I enthält, in welchem die Reste R_1 , R_2 und R_3 jeweils die gleiche Bedeutung besitzen.

5. Vorkatalysierte Mischung nach Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie als inneres Salz der Formel I das Tri-n-butyl(2,5-dihydroxyphenyl)-phosphoniumhydroxid-innere Salz, das Tri-n-octyl(2,5-dihydroxyphenyl)-phosphoniumhydroxid-innere Salz, das Tri-(2-cyanoäthyl)(2,5-dihydroxyphenyl)-phosphoniumhydroxid-innere Salz, oder das Tri-(hydroxymethyl)(2,5-dihydroxyphenyl)-phosphoniumhydroxid-innere Salz enthält.

6. Vorkatalysierte Mischung nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in ihr enthaltene Epoxyd ein Diglycidyläther von Bisphenol A ist.

7. Vorkatalysierte Mischung nach einem der Patentansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie als weitere Komponente ein Phenol, eine Carbonsäure, ein Carbonsäureanhydrid oder eine Mischung aus zwei oder mehr derartigen Komponenten enthält.

8. Vorkatalysierte Mischung nach Patentanspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie als phenolische Komponente Bisphenol A und als Carbonsäureanhydrid-komponente Hexahydrophthalsäure-anhydrid enthält.

9. Vorkatalysierte Mischung nach Patentanspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie das innere Salz der Formel I in einer Menge von 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, enthält.

10. Vorkatalysierte Mischung nach Patentanspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie das innere Salz der Formel I in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, enthält.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine vorkatalysierte Mischung auf Basis eines Epoxyds, die ein Epoxyd mit im Mittel mehr als einer vicinalen Epoxygruppe pro Molekül und ferner ein (2,5-Dihydroxyphenyl)-phosphonium-inneres Salz enthält.

Die in den erfindungsgemässen Mischungen auf Basis eines Epoxyds enthaltenen inneren Salze wirken beispielsweise als Katalysator bei der Umsetzung von vicinalen Epoxyden mit Phenolen und/oder Carbonsäuren, oder deren Anhydriden. Derartige Umsetzungen sind von erheblicher wirtschaftlicher Bedeutung, da man mit ihrer Hilfe funktionelle Monomere (z. B. Hydroxyäthylacrylat), hydraulische Flüssigkeiten (z. B. 2-Phenoxyäthanol) und hochmolekulare lineare oder vernetzte Epoxyharze herstellen kann.

Die Umsetzung zwischen Epoxiden und Phenolen und/oder Carbonsäuren oder ihren Anhydriden ist eingehend bearbeitet und in zahlreichen Patentschriften und wissenschaftlichen Veröffentlichungen beschrieben worden. Beispielhaft sei auf die US-Patentschriften 2 216 099, 2 633 458, 2 658 885, 3 377 406, 3,477 990, 3 547 881, 3 547 885, 3 694 407 und 3 738 862, CA-PS 893 191 und die DT-PS 2 206 218 sowie auf das Buch «Handbook of Epoxy Resins» von H. Lee und K. Neville, McGraw Hill, N. Y., USA (1967) hingewiesen.

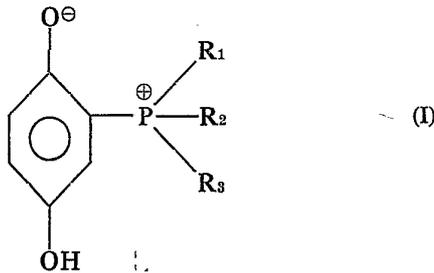
In diesen Druckschriften sind nicht nur die Klassen der Ausgangsstoffe beschrieben, sondern es wird dort auch darauf hingewiesen, dass ein Katalysator erforderlich ist, um eine befriedigende Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen. Ausserdem ist es in der Fachwelt wegen der Unterschiede in den Reaktionsprodukten anerkannt, dass die Reaktion zwischen Epoxiden und Phenolen einerseits und den Epoxiden und Carbonsäuren oder ihren Anhydriden andererseits nicht gleichzusetzen ist. Der Unterschied zwischen den beiden Reaktionstypen wird dadurch verdeutlicht, dass durch Umsetzung von Epoxyharzen mit polyfunktionellen Phenolen in Gegenwart eines Katalysators im wesentlichen lineare Polymere entstehen (vgl. US-PS 3 477 990), wogegen durch Umsetzung der gleichen Epoxyharze mit einer Polycarbonsäure oder einem Anhydrid einer Polycarbonsäure in Gegenwart des gleichen Katalysators vernetzte Polymere gebildet werden (vgl. US-PS 3 547 885). Es wird deshalb angenommen, dass die reaktionsfähige Verbindung, die die Umsetzung katalysiert, in beiden Fällen verschieden ist. Es würden also Verbindungen, die die eine Reaktion katalysieren, nicht notwendigerweise die andere Umsetzung auch fördern.

Die Verwendung der bekannten Katalysatoren ist auf diesem Gebiet mit verschiedenen Problemen verbunden. In manchen Fällen reagieren die Katalysatoren mit den Epoxid-Ausgangsstoffen und verhindern deshalb den Verlauf eines Verschnittes, der ein Epoxyharz und einen Katalysator enthält. Ein derartiger Verschnitt wird in der Regel als «vorkatalysiertes Epoxyharz» bezeichnet. In anderen Fällen treten Probleme durch die ungenügende Selektivität der bekannten Katalysatoren auf, da diese Katalysatoren gleichzeitig die Umsetzung zwischen dem Epoxid-Ausgangsstoff und der phenolischen Hydroxylgruppe (oder der Säuregruppe) des Ausgangsstoffs und der bzw. den aliphatischen Hydroxylgruppe(n) des Reaktionsproduktes fördern. Dadurch entstehen verzweigte oder vernetzte Polymere anstelle der gewünschten linearen Polymeren. In anderen bekannten Fällen ist die Reaktionsgeschwindigkeit nicht befriedigend und/oder das Reaktionsprodukt ist stark gefärbt und kommt infolgedessen für viele

Anwendungen nicht in Betracht. Ein anderer Nachteil kann darin bestehen, dass das Reaktionsprodukt mit korrodierenden Anionen, z. B. Chlorid, kontaminiert ist und für bestimmte Anwendungsgebiete, wie z. B. elektrische Einbettungsmassen, deshalb nicht in Betracht kommt.

Ziel der vorliegenden Erfindung war es, eine vorkatalysierte Mischung auf Basis eines Epoxydes zu entwickeln, die die oben erläuterten Nachteile bisher bekannter derartiger Mischungen nicht aufweist. Überraschenderweise hat es sich herausgestellt, dass diese Ziele durch Verwendung von in der Folge noch näher definierten (2,5-Dihydroxyphenyl)-phosphonium-inneren Salze als Katalysator erreicht werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine vorkatalysierte Mischung auf Basis eines Epoxyds, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie ein Epoxyd mit im Mittel mehr als einer vicinalen Epoxygruppe pro Molekül und ein (2,5-Dihydroxyphenyl)-phosphonium-inneres Salz der Formel I



in welchem die Reste

R_1 , R_2 und R_3 aliphatische Reste oder Cycloalkylreste sind, die gegebenenfalls solche Substituenten aufweisen, die gegenüber Epoxygruppen und phenolischen Hydroxylgruppen inert sind, wobei diese Reste unabhängig voneinander jeweils 1—20 Kohlenstoffatome enthalten, enthält.

Wie bereits erwähnt wurde, müssen in den Resten R_1 , R_2 und R_3 gegebenenfalls aufscheinende Substituenten sowohl gegenüber Epoxygruppen als auch gegenüber phenolischen Hydroxylgruppen bei der Lagerung inert sein. Beispiele für derartige Substituenten, die an den aliphatischen Resten aufscheinen können, sind Hydroxygruppen, Cyanogruppen oder Phenylgruppen.

Bevorzugte erfindungsgemässe vorkatalysierte Mischungen enthalten ein inneres Salz der Formel I, in welchem die Reste R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander die Bedeutung von Alkylresten mit 1—20 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylresten mit 3—6 Kohlenstoffatomen, Alkenylresten mit vorzugsweise bis zu 6 Kohlenstoffatomen, hydroxy-substituierten Alkylresten mit vorzugsweise 1—6 Kohlenstoffatomen, cyano-substituierten Alkylresten mit vorzugsweise 1—6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder phenylsubstituierten Alkylresten mit vorzugsweise 1—6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil besitzen.

Wenn die Reste R_1 , R_2 und R_3 die Bedeutung von Alkylresten mit jeweils 1—20 Kohlenstoffatomen besitzen, dann sind diejenigen, die 2—10 Kohlenstoffatome aufweisen speziell bevorzugt. Als Beispiele für derartige Reste seien genannt: der Äthylrest, der n-Butylrest, der Hexylrest, der Octylrest, der Dodecylrest oder der Octadecylrest, wobei von diesen Resten wieder der n-Butylrest speziell bevorzugt ist. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die Reste R_1 , R_2 und R_3 auch ohne weiteres die Bedeutung von Methylresten aufweisen können.

Wenn die Reste R_1 , R_2 und R_3 die Bedeutung von phenylsubstituierten Alkylresten mit vorzugsweise 1—6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil aufweisen, dann sind bevorzugte derartige Reste der Benzylrest, der Phenäthylrest, der Phenbutylrest oder der 2,5-Dimethylbenzylrest.

Beispiele für hydroxy-substituierte Alkylreste mit vorzugsweise 1—6 Kohlenstoffatomen, bzw. cyano-substituierten Alkylresten mit vorzugsweise 1—6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, sind der Hydroxymethylrest, der Cyanoäthylrest und der 2-Cyanopropylrest.

Als Beispiel für einen Alkenylrest mit vorzugsweise bis zu 6 Kohlenstoffatomen sei der Allylrest erwähnt.

Als Beispiel für einen Cycloalkylrest mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen sei der Cyclohexylrest genannt.

Bevorzugte erfindungsgemässe vorkatalysierte Mischungen enthalten ein inneres Salz der Formel I, in welchem die Reste R_1 , R_2 und R_3 jeweils die gleiche Bedeutung besitzen. Spezielle Beispiele für derartige innere Salze der Formel I sind die folgenden: das Tri-n-butyl(2,5-dihydroxyphenyl)-phosphoniumhydroxyd-innere Salz, das Tri-n-octyl(2,5-dihydroxyphenyl)-phosphoniumhydroxyd-innere Salz, das Tri-(2-cyanoäthyl)(2,5-dihydroxyphenyl)-phosphoniumhydroxyd-innere Salz, oder das Tri(hydroxymethyl)(2,5-dihydroxyphenyl)-phosphoniumhydroxyd-innere Salz.

Das in den vorkatalysierten Mischungen enthaltene Epoxyd kann beispielsweise ein Diglycidyläther von Bisphenol A sein.

Als weitere Komponente können die erfindungsgemässen vorkatalysierten Mischungen ein Phenol, eine Carbonsäure, ein Carbonsäureanhydrid oder eine Mischung aus zwei oder mehr derartigen Komponenten enthalten. Dabei sind von den phenolischen Komponenten Bisphenol A und von den Carbonsäureanhydrid-komponenten Hexahydrophthalsäureanhydrid bevorzugt.

Die zuletzt genannten vorkatalysierten Mischungen enthalten das innere Salz der Formel I vorzugsweise in einer Menge von 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, und insbesondere in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.

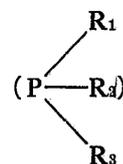
Die in den erfindungsgemässen Mischungen enthaltenen inneren Salze der Formel I sind latente Katalysatoren für die Förderung der Umsetzung zwischen Epoxyden mit im Mittel mehr als einer vicinalen Epoxygruppe pro Molekül und Phenolen und/oder Carbonsäuren oder deren Anhydriden.

Diese Katalysatoren der Formel I sind überraschend wirksam, indem sie die gewünschte Reaktion zwischen den Ausgangsstoffen bei einer befriedigenden Reaktionsgeschwindigkeit selektiv katalysieren. Man erhält die gewünschten Reaktionsprodukte in hohen Ausbeuten und mit einer im allgemeinen ausgezeichneten Farbe.

Ausserdem sind diese Katalysatoren mit Epoxyharzen bei den üblichen Lagerungstemperaturen überraschend reaktions-träge. Man kann deshalb vorkatalysierte Epoxyharze, bzw. Zusammensetzungen aus Epoxyharzen, und den neuen Katalysatoren in einfacher Weise dadurch herstellen, dass man die Epoxyharze mit diesen Katalysatoren verschneidet. Derartige Verschnitte von Epoxyharzen mit den Katalysatoren stellen selbstverständlich neue Mischungen dar.

Die Mischungen gemäss der Erfindung, die ein Epoxyharz und eines der (2,5-Dihydroxyphenyl)phosphoniumhydroxyd-inneren Salze enthalten, können wie erwähnt zusätzlich noch ein Phenol, eine Carbonsäure, ein Carbonsäureanhydrid oder eine Mischung davon enthalten. Ferner können die Mischungen auch übliche Zusatzstoffe enthalten.

Die neuen inneren Salze können dadurch hergestellt werden, dass man 1,4-Benzochinon mit einem tertiären Phosphin

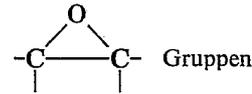


in einem inerten Lösungsmittel, z. B. Benzol, umgesetzt und das Reaktionsprodukt abfiltriert.

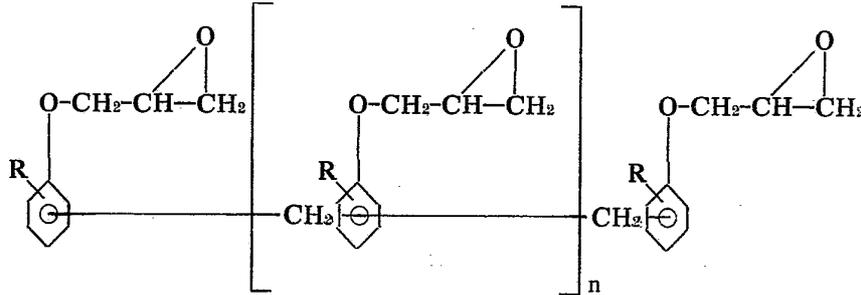
Die inneren Salze der Formel I eignen sich besonders zum Katalysieren der Umsetzung zwischen vicinalen Epoxiden und Phenolen und/oder Carbonsäuren. Bei dieser Anwendung lässt sich ihre Menge innerhalb weiter Grenzen variieren. Im allgemeinen werden sie aber in kleinen aber katalytischen Mengen benutzt, wie z. B. in Mengen von etwa 0,001 bis etwa 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Ausgangsstoffe. Bevorzugt wird der Katalysator in Mengen von etwa 0,05 bis etwa 5 Gew.-% zugegeben.

Wie bereits festgestellt wurde, handelt es sich bei den Ausgangsstoffen der Reaktionen, die durch die neuen Katalysatoren gefördert werden, um gut bekannte Verbindungen.

So sind z. B. die vicinalen Epoxide organische Verbindungen, die eine oder mehrere



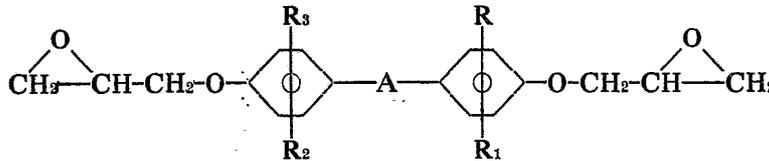
tragen. Wahrscheinlich sind die Alkylenoxide mit 2 bis etwa 24 Kohlenstoffatomen, die Epihalogenhydrine und die Epoxyharze die bekanntesten Verbindungen dieser Art. Die bevorzugten Monoepoxide sind Äthylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid und Epichlorhydrin. Bei den Epoxyharzen gibt es zwei bevorzugte Untergruppen. Die erste Untergruppe entspricht der allgemeinen Formel



in der R Wasserstoff oder ein Alkylrest ist und n eine Zahl von etwa 0,1 bis etwa 10, bevorzugt etwa 1 bis etwa 2 ist. Die Herstellung dieser Polyepoxide ist in den US-Patentschriften

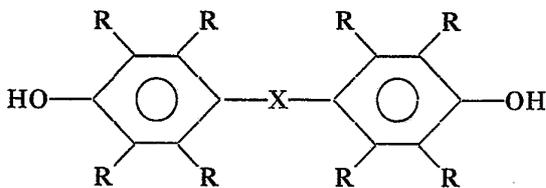
2 216 099 und 2 658 885 offenbart.

Die zweite Untergruppe entspricht der allgemeinen Formel



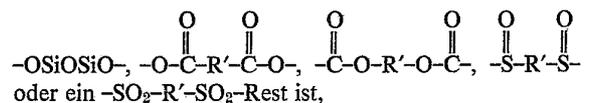
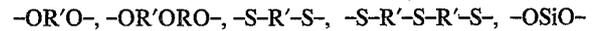
in der R, R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, Brom und Chlor sind und A ein Alkylrest, z. B. ein Methylenrest, oder ein Alkylidenrest, z. B. ein Isopropylidenrest mit etwa 1 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen, -S-, -S-S-, -SO-, -SO₂-, -CO- oder -O- ist.

Die ferner als Ausgangsstoffe in Betracht kommenden Phenole sind wohl bekannte organische Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen an einem aromatischen Kern enthalten. Zu dieser Verbindungsgruppe gehören beispielsweise Phenol, alpha- und beta-Naphthol, o-, m- oder p-Chlorphenol, alkylierte Derivate von Phenol, z. B. o-Methyl-, 3,5-Dimethyl-, p-t-Butyl- und p-Nonylphenol und andere einwertige Phenole sowie mehrwertige Phenole, wie z. B. Resorcin und Hydrochinon. Die mehrwertigen Phenole mit 2 bis 6 Hydroxylgruppen und 6 bis etwa 30 Kohlenstoffatomen sind für die Umsetzung mit Epoxyharzen von besonderem Interesse, um hochmolekulare, lineare oder vernetzte Harze zu erhalten, die sich als Überzugsmassen eignen. Besonders bevorzugte mehrwertige Phenole sind diejenigen, die der Formel



entsprechen, in der R Wasserstoff, Halogen (Fluor, Chlor oder Brom) oder ein Kohlenwasserstoffrest ist und X Sauerstoff, Schwefel, -SO-, -SO₂-, ein zweiwertiger Kohlenwasser-

stoffrest mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen oder ein sauerstoff-, schwefel- und stickstoffhaltiger Kohlenwasserstoffrest, wie



wobei R' ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest ist. 4,4'-Isopropylidendiphenol, d. h. Bisphenol A, ist das am meisten bevorzugte Phenol.

Die organischen Carbonsäuren und ihre Anhydride gehören selbstverständlich auch zu den gut bekannten Verbindungen. Die Säuren tragen eine oder mehrere Carboxylgruppen an einem organischen Rest. Die Anhydride erhält man aus derartigen Säuren durch Entfernung von Wasser in einer intra- oder intermolekularen Kondensationsreaktion. Von dieser Klasse von Verbindungen sind beispielsweise von Interesse: Essigsäure, Propionsäure, Octansäure, Stearinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Ölsäure, Benzoesäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Itaconsäure, Polyacrylsäure und Polymethacrylsäure sowie Anhydride von solchen Säuren, wie Essigsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid und Hexahydrophthalsäureanhydrid.

Für die Umsetzung mit Epoxyharzen sind zwei Untergruppen der Carbonsäuren und ihrer Anhydride von besonderer Bedeutung.

Durch die Umsetzung von äthylenisch-ungesättigten Monocarbonsäuren mit Epoxyharzen entstehen hydroxysubstituierte Ester oder Polyester, die für die Herstellung von Über-

zugsmassen, Klebstoffen und dergleichen besonders geeignet sind (vgl. z. B. US-PS 3 377 406). Auf diesem Gebiet sind Acrylsäure und Methacrylsäure besonders geeignet, so dass die äthylenisch-ungesättigten Monocarbonsäuren eine bevorzugte Untergruppe der Säuren darstellen.

Die zweite bevorzugte Untergruppe der Säuren schliesst solche Säuren ein, die als Vernetzungsmittel für Epoxyharze geeignet sind. Die Mitglieder dieser Untergruppe sind normalerweise zwei- oder dreibasische Säuren oder deren Anhydride, wobei es sich bevorzugt um flüssige Verbindungen oder niedrig schmelzende Feststoffe handelt. Beispiele dafür sind Bernsteinsäure, Maleinsäure oder Hexahydrophthalsäure und ihre Anhydride. Andere derartige Säuren und Anhydride sind z. B. in den US-Patentschriften 2 970 983 und 3 547 885 beschrieben.

Bei der Umsetzung kann das Verhältnis von vicinalem Epoxid zu Phenol und/oder zur Carbonsäure innerhalb eines weiten Bereichs in Abhängigkeit von dem gewünschten Produkt schwanken. Wenn z. B. ein Reaktionsprodukt erwünscht ist, das eine endständige Phenoläthergruppe enthält, wird offensichtlich mit einem Überschuss an Phenol bei diesem Verfahren gearbeitet.

Die Ausgangsstoffe sind in zahlreichen Fällen flüssig, so dass kein Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel benötigt wird. Es gibt jedoch Fälle, bei denen ein oder beide Ausgangsstoffe fest oder viskose Flüssigkeiten sind, so dass ein inertes Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel mit Vorteil mitverwendet werden kann. Geeignete derartige Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel sind dem Fachmann bekannt, so dass nur einige Verbindungsgruppen und Verbindungen als Beispiele angeführt werden, wie Ketone (Aceton oder Methyläthylketon) und Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Xylol, Cyclohexan und Ligroin).

Für die Umsetzung wird die Reaktionsmischung im allgemeinen auf Temperaturen im Bereich von etwa 50 bis etwa 225° C, bevorzugt 100 bis 175° C erwärmt, bis eine exotherme Reaktion auftritt. Nachdem die exotherme Umsetzung abgeklungen ist, wird die Reaktionsmischung im wesentlichen auf eine Temperatur in dem bereits angegebenen Bereich zusätzlich erwärmt, um sicherzugehen, dass die Umsetzung vollständig ist. Üblicherweise wird bei atmosphärischem oder erhöhtem Druck, z. B. bei Drücken bis zu 14 kg/cm² abs. gearbeitet.

Man erhält durch die Umsetzung Produkte, die grundsätzlich in der Technik bekannt sind. Das speziell hergestellte Produkt schwankt in seinen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Auswahl und dem Verhältnis der Ausgangsstoffe. In der nachfolgenden Diskussion werden die Typen der Produkte erläutert, die mit den neuen Katalysatoren erhalten werden können.

Die Produkte, die man durch Umsetzung eines Epoxyharzes mit einem Phenol in Gegenwart der neuen Katalysatoren erhält, sind Phenoläther, die eine oder mehrere aliphatische sekundäre Hydroxylgruppen enthalten. Derartige aliphatische Hydroxylgruppen entstehen bei der Ringöffnung durch die Umsetzung des Oxirans und einer phenolischen Hydroxylgruppen. Zusätzlich tragen diese Produkte in Abhängigkeit von dem Verhältnis der Ausgangsstoffe eine oder mehrere endständige Epoxygruppe oder eine oder mehrere phenolische Hydroxylgruppe. Sie sind infolgedessen reaktionsfähige Zwischenprodukte, die mit vielen polyfunktionellen Härtingsmitteln gehärtet bzw. vernetzt werden können, wobei sie harte, unlösliche Feststoffe bilden, die als Überzüge geeignet sind. Eine Aufzählung von einigen geeigneten Härtingsmitteln, die für eine derartige Härting in Betracht kommen, ist in der US-PS 3 477 990 zu finden. Die gehärteten Produkte, insbe-

sondere diejenigen von hohem Molekulargewicht, eignen sich zur Oberflächenbeschichtung, als Klebstoffschichten in Laminaten, Überzügen von Faserwickeln oder als Bindemittel im Bauwesen. Die aus halogenierten, insbesondere bromierten Phenolen hergestellten Produkte eignen sich für flammfeste Anwendungen, da sie dazu neigen selbstverlöschend zu sein. Deshalb sind sie besonders für gehärtete Überzüge von Holztäfelungen und als Klebstoffschichten in Schichthölzern geeignet.

Die durch die Umsetzung eines Epoxyharzes mit einer Monocarbonsäure oder deren Anhydrid hergestellten Produkte haben eine endständige Estergruppe. Sie lassen sich als Überzugsmassen, Klebstoffe, verstärkte Kunststoffe oder als Formmassen verwenden. Durch Umsetzung von Epoxyharzen mit Polycarbonsäuren oder ihren Anhydriden erhält man vernetzte unlösliche Harze, die als Überzüge Verwendung finden.

Funktionelle Monomere kann man dadurch herstellen, dass man ein C₂- bis C₄-Alkylenoxid mit Acrylsäure oder Methacrylsäure umsetzt. Hydraulische Flüssigkeiten bilden sich, wenn man ein niedriges Alkylenoxid mit Phenol in etwa äquimolaren Mengen umsetzt. Nichtionische oberflächenaktive Mittel entstehen, indem man ein alkyliertes einwertiges Phenol mit einem C₂- bis C₄-Alkylenoxid oder einer Mischung solcher Alkylenoxide umsetzt.

In ähnlicher Weise kann man andere, vielseitig verwendbare Produkte durch Umsetzung von vicinalen Epoxiden mit Phenolen und/oder Carbonsäuren oder Anhydriden in Gegenwart der neuen Katalysatoren erhalten.

In den folgenden Beispielen wird die Erfindung noch näher erläutert.

Beispiel 1

Es wurde ein Versuch durchgeführt, bei dem ein Reaktionsgefäß, das mit einem Thermometer und einem mechanischen Rührer ausgerüstet und mit Stickstoff vorgespült war, mit einem Diglycidyläther von Bisphenol A mit einem Epoxidäquivalenzgewicht von 187 (4,5 g), Bisphenol A (2,628 g) und 0,011 g Tri-n-butyl(2,5-dihydroxyphenyl)phosphoniuminneres Salz-Katalysator, gelöst in Methanol, beschickt wurde. Die Reaktionsmischung wurde auf 150° C erwärmt und dann wurde die Erwärmung unterbrochen. Es wurde eine exotherme Reaktion beobachtet und nachdem sie abgeklungen war, wurde die Reaktionsmischung für 3 weitere Stunden auf 160° Celsius erwärmt. Das erhaltene Harz hatte eine ausgezeichnete Farbe. Der theoretische Prozentgehalt an Epoxid betrug 2,00; der tatsächliche Prozentgehalt an Epoxid lag bei 2,04.

Beispiel 2

Es wurde ein weiterer Versuch in ähnlicher Weise wie bei Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, dass 2,812 g Bisphenol A verwendet wurde und die Reaktionsmischung 5 Stunden auf 160° C erwärmt wurde. Der theoretische Epoxidgehalt betrug 1,00 %, der praktische Epoxidgehalt lag bei 1,11 %.

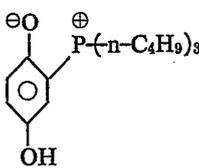
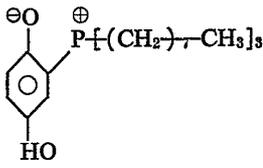
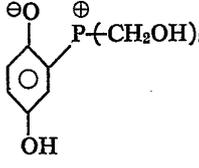
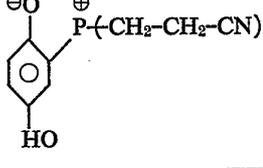
Beispiele 3 bis 6

Diese Versuchsreihe wurde in ähnlicher Weise wie die vorhergehenden Versuche durchgeführt, mit der Ausnahme, dass 1,698 g Bisphenol in jedem Fall verwendet wurde und die Reaktionsmischungen nur für 1,5 Stunden auf 160° C erwärmt wurden.

Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I

Herstellung von linearen hochmolekularen Epoxyharzen mit verschiedenen Katalysatoren

Beispiel	Katalysator	% theor. Epoxid-gehalt	% tats. Epoxid-gehalt
3		8,00	7,90
4		8,00	7,94
5		8,00	8,07
6		8,00	10,75

Beispiel 7

Bei diesem Versuch wurde ein Diglycidyläther von Bisphenol A mit einem Epoxidäquivalenzgewicht von 172—178 (100,0 g) und Hexahydrophthalsäureanhydrid (80,0 g) und Tributyl-(2,5-Dihydroxyphenyl)phosphonium-inneres Salz (0,15 g) sorgfältig gemischt und unter Vakuum gehalten, bis die Blasenbildung im Vakuum sehr gering war. Die Reaktionsmischung wurde dann auf 110° C für 2 Stunden erwärmt, dann wurde die Wärmezufuhr abgestellt und die exotherme Reaktion ausklingen gelassen. Die Reaktionsmischung wurde dann für 2 weitere Stunden auf 150° C erwärmt und anschließend abgekühlt. Das gehärtete Produkt ist klar, farblos und sehr hart.

In einer anderen Versuchsreihe wurden aliquote Teile dieser Mischungen vor dem Härten zwei Wochen bei Raumtemperatur gehalten. Es trat keine nennenswerte Änderung der Viskosität der ungehärteten Mischungen ein.

Ähnlich gute Ergebnisse wurden bei einer Versuchsreihe

erhalten, bei der das Hexahydrophthalsäureanhydrid durch Dodecenylnbernsteinsäure- und «Nadicmethylanhydrid» ersetzt wurde. Es wurden hierbei aber längere Härtingszeiten benötigt.

Die gehärteten Produkte hafteten stark an dem Reaktionsgefäß und liessen sich als Schutzüberzüge verwenden.

Diese Versuche können in vielfältiger Weise abgewandelt werden. So kann man z. B. die Anhydride durch andere Anhydride ersetzen, wie z. B. durch Maleinsäureanhydrid, wobei man vernetzte Produkte erhält. Alternativ kann man Acrylsäure oder Methacrylsäure verwenden, wodurch Epoxyharze entstehen, die Vinylgruppen enthalten, die durch freie Radikale bildende Katalysatoren oder thermisch polymerisierbar sind.

Beispiel 8

Herstellung von Tri-n-butyl(2,5-dihydroxyphenyl)phosphoniumhydroxid-inneres Salz

In einen Edelstahlbecher, der Aceton (1,33 l) enthielt, wurde Tri-n-butylphosphin von 95%iger Reinheit (849,6 g; 4,2 Mol) gegeben.

Eine Acetonlösung (2,89 l) von 1,4-Benzochinon (432,4 g; 4 Mol) wurde in einem Erlenmeyer-Kolben hergestellt und in einen Scheidetrichter überführt. Die Chinonlösung wurde dann langsam (1,5 Stunden) unter heftigem Rühren der Phosphinlösung zugegeben. Da die Reaktion geringfügig exotherm verlief, wurde die Zugabegeschwindigkeit der Chinonlösung so kontrolliert, dass eine Temperatur von 28° C nicht überschritten wurde. Die Reaktionsmischung entwickelte sofort eine weinrote Farbe, wobei das Reaktionsprodukt sofort als leicht brauner amorpher Feststoff bei der Zugabe von weiterem Chinon ausfiel. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Reaktion noch eine Stunde bei Raumtemperatur geführt.

Das Produkt wurde abfiltriert, mit Aceton (4 × 1 l) gewaschen und an der Luft über Nacht getrocknet. Man erhielt 1,138 kg (Ausbeute 92 %) eines 98%igen acetonfreien leicht braunen Feststoffes mit einem Schmelzpunkt von 180 bis 190° C.

In ähnlicher Weise wurden die folgenden Verbindungen hergestellt.

Verbindung	Fp. °C
Tri-n-Octyl(2,5-dihydroxyphenyl)phosphoniumhydroxid-inneres Salz	
Tri(2-cyanoäthyl)(2,5-dihydroxyphenyl)phosphoniumhydroxid-inneres Salz	130—140
Tri(hydroxymethyl)(2,5-dihydroxyphenyl)phosphoniumhydroxid-inneres Salz	> 300

Beim Erwärmen auf Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes neigen diese inneren Salze zum Polymerisieren oder Zersetzen.