

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 160768 B

PATENTDIREKTORATET  
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 0089/79

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> C 08 G 59/40

(22) Indleveringsdag: 09 jan 1979

C 08 G 14/12

(41) Alm. tilgængelig: 12 aug 1979

(44) Fremlagt: 15 apr 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 11 feb 1978 DE 2805853 31 maj 1978 DE 2823682

(71) Ansøger: \*SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT; Berlin und Bergkamen; Muellerstrasse 170-178; D-W 1 Berlin 65, DE

(72) Opfinder: Ulrich \*Goeke; DE, Michael \*Richter; DE

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af epoxidpolyaddukter og hærdemiddel til brug ved udførelse af fremgangsmåden

(56) Fremdragne publikationer

DE off. g. skrift nr. 2332177

(57) Sammendrag:

89-79

Hærdemiddel og fremgangsmåde til fremstilling af epoxidpolyaddukter.

Fremgangsmåde til fremstilling af epoxidpolyaddukter også ved lave hærdetemperaturer, hvor der til hærdning af epoxider med gennemsnitlig mere end én epoxidgruppe pr. molekyle anvendes modificerede aktiverede hærdemidler, der fås som produkter ved omsetning af (A) aminoamidforbindelser og/eller aminoimidazolinforbindelser og/eller imidazolingruppeholdige aminoamidforbindelser og/eller polyaminforbindelser med (B) mannichbaser, som er fremkommet ved omsetning af (b1) formaldehyd og (b2) mono- og/eller polyphenoler og (b3) sekundære aminer, under aminombytning og fraspaltning af sekundær amin.

DK 160768 B

5 Kondensationsprodukter af monomere eller polymere carbonsyrer med alkylpolyaminer i et ækvivalentforhold amin - til carboxylgruppe  $\lambda$  1 har længe været anvendt som hårdere til epoxidharpikser.

10 Fordelene ved disse produkter ligger i, at de med epoxidharpikser fremkomne film er hårdelastiske, at blandingsforholdet med epoxidharpikser ikke spiller nogen større rolle, og at de er mindre giftige og mindre flygtige end ligeledes anvendte aminer.

15 En vis ulempe ved aminoamidhårdere ligger i, at de ved hårdning under høj luftfugtighed danner klæbrige overflader og uklare film, og at der ved lave temperaturer ( $<10^{\circ}\text{C}$ ) kun sker en ufuldstændig hårdning.

20 Overvinding af fugtighedsfølsomheden er mulig ved anvendelse af de såkaldte aminoamidaddukter (DE-AS 1520918). En forbedret hårdehastighed ved temperaturer  $<10^{\circ}\text{C}$  er stadig ønsket selv med aminoamidaddukterne.

25 Der er foretaget talrige forsøg på at opnå tilstrækkelig lavtemperaturhårdning ved tilsætning af eksterne katalysatorer.

30 Der er f.eks. blevet anvendt tertiære aminer, phenoler (bisphenol A, nonylphenol, resorcin), toluensulfonsyreester, triphenylphosphit, idet phenoler indeholdende tertiære aminogru-  
pper (f.eks. tris-dimethylaminomethyl-phenol) foretrækkes.

35 En ulempe ved ekstern katalyse er, at den fører til, at den duromere bliver sprød, og bevirker en stærk forkortelse af forarbejdningstiden. Desuden var hårdningen af tynde lag ved  $5^{\circ}\text{C}/95\%$  luftfugtighed med sådanne systemer ikke tilfredsstillende med hensyn til klæbefri overflader.

I DE-OS 2332177 beskrives som hærde middel til epoxidharpikser  
associater af aminoamid-epoxid-addukter med phenol-formalde-  
hyd kondensationsprodukter. Heller ikke disse hærde midler op-  
fylder kravene i praksis med hensyn til hærde hastighed ved la-  
5 ve temperaturer og kan desuden have et vist indhold af ikke  
ønskede frie phenoler.

Det er den foreliggende opfindelses formål at overvinde disse  
ulemper og finde et middel, som muliggør klæbefri hærde ning af  
10 glycidylforbindelser med aminoamidhærdere ved lave temperaturer  
og høj luftfugtighed, f.eks. ca. 5<sup>0</sup>C/95% luftfugtighed, men  
også ved temperaturer omkring frysepunktet og derunder.

Dette opnås med fremgangsmåden ifølge opfindelsen til fremstil-  
15 ling af epoxidpolyaddukter under formgivning ved omsætning af  
epoxidforbindelser, som i molekylet i gennemsnit har mere end  
én epoxidgruppe, med aminoamidforbindelser og/eller aminoimida-  
zolinforbindelser og/eller imidazolingruppeholdige aminoamidfor-  
bindelser og/eller polyaminer eventuelt under med anvendelse af  
20 sædvanlige opløsningsmidler, pigmenter, fyldstoffer, hjælpe-  
stoffer og modificeringsmidler og sædvanlige aminiske hærde-  
midler, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at der som  
aminoamidforbindelser og/eller aminoimidazolinforbindelser og/  
eller imidazolingruppeholdige aminoamidforbindelser og/eller  
25 polyaminforbindelser anvendes substitutionsprodukter, der er  
fremstillet ved omsætning af

A) Aminoamidforbindelser og/eller aminoimidazolinforbindel-  
ser og/eller imidazolingruppeholdige aminoamidforbindelser  
30 og/eller polyaminforbindelser, som er kondensationsprodukter  
af

a1) monocarbonsyrer med 2 til 22 carbonatomer og/eller  
a2) polymerisationsprodukter af umættede højere fedtsyrer  
35 med 16-22 carbonatomer og/eller

- a3) copolymerisater af umættede fedtsyrer med 16-22  
carbonatomer med aromatiske vinylforbindelser og/eller  
a4) addukter af umættede fedtsyrer med umættede lavere  
5 mono- og dicarbonsyrer og/eller  
a5) syrer, der fremstilles ved omsætning af umættede  
fedtsyrer med CO og vand og/eller  
a6) epoxiderede umættede højere fedtsyrer og/eller  
a7) alifatiske, hydroaromatiske, aralifatiske og/eller  
10 aromatiske di- og polycarbonsyrer med 6-36 carbonatomer og/  
eller  
a8) syrer, der fremstilles ved addition af phenoler til  
umættede mono- og/eller dicarbonsyrer og/eller  
a9) aminosyrer eller lactamer  
15 med polyaminer såsom
- aa1) polyethylenpolyaminer og/eller  
aa2) polypropylenpolyaminer og/eller  
20 aa3) alifatiske polyaminer og/eller  
aa4) cykloalifatiske polyaminer og/eller  
aa5) heterocykliske polyaminer og/eller  
aa6) polyetheraminer
- 25 i et forhold mellem aminogrupeer og carboxylgrupper på  
≥ 1, og/eller
- a 10) polyethylenpolyaminer såsom diethylentriamin, triethylen-  
tetramin, tetraethylenpentamin og/eller  
30 all) polypropylenpolyaminer såsom de ved cyanethylering af  
polyaminer, især ethylendiamin, og påfølgende hydrering  
fremkomne polyaminer og/eller
- 35

a 12) alifatiske polyaminer, såsom diaminoethan, diaminopropan, neopentandiamin, diaminobutan, diaminohexan, 3,3,5(3,5,5)-trimethyl-1,6-diaminohexan og/eller

5 a 13) cykloalifatiske polyaminer såsom 1-amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyklohexan (isophorondiamin), 1,4-diaminocyklohexan og/eller

a 14) heterocykliske polyaminer såsom N-aminoethylpiperazin og/eller

10 a 15) polyetheraminer såsom 1,12-diamino-4,8-dioxadodecan og/eller

a 16) aromatiske aminer, og

B) mannichbaser fremstillet ved omsætning af

15 b 1) formaldehyd med

b 2) mono- og/eller polyphenoler og

b 3) sekundære aminer,

idet omsætningen af A) og B) er sket ved aminombytning og fraspaltning af sekundært amin.

20

Opfindelsen angår desuden et hærdemiddel eller hærdemiddelblanding til brug ved udførelsen af den nævnte fremgangsmåde, og det er ejendommeligt ved, at det er fremstillet ved omsætning af A) og B), hvor A) og B) har den i nævnte fremgangsmåde anførte betydning, under aminombytning og fraspaltning af sekundære aminer.

25

Egnede som aminoamider, aminoimidazoliner og imidazolin= gruppeholdige aminoamider er de forbindelser, der som hærdemidler til epoxidforbindelser hører til den kendte teknik, således som de f.eks. er kendt fra de tyske patenter nr. 972.757, 1.074.856, de tyske fremlæggelsesskrifter 1.041.246, 1.089.544, 1.106.495, 1.295.869, 1.250.918, de britiske patenter nr. 803.517, 810.348, 873.224, 865.656, 956.709, det belgiske patent nr. 593.299, det franske patent nr. 1.264.244 samt de amerikanske patenter nr. 2.705.223, 2.712.001, 2.881.194, 2.966.478, 3.002.941, 3.062.773 og 3.188.566.

30

35

Som fordelagtige til fremgangsmåden ifølge opfindelsen har vist sig aminoamider, aminoimidazoliner, og imidazolingrouppeholdige aminoamider, der fremstilles ved omsætning af

5 a 1) monocarbonsyrer, såsom ligekædede eller forgrenede alkylcarbonsyrer med 2 til 22 carbonatomer især med 2 til 4 og 16 til 22, fortrinsvis med 18 C-atomer, såsom eddikesyre, propionsyre, smørsyre, capronsyre, caprylsyre, caprinsyre, laurinsyre, myristinsyre samt især de naturli=

10 ge fedtsyrer såsom stearinsyre, oliesyre, linolsyre, lino= lensyre, talgoliefedtsyre eller

a 2) de ved polymerisation af umættede naturlige og synte= tiske enbaserede alifatiske fedtsyrer med 16 til 22 carbon=

15 atomer, fortrinsvis 18 carbonatomer, på kendte måder frem= stillede såkaldte dimere fedtsyrer (jf. f.eks. DE-OS- 1.443.938, DE-OS 1.443.968, DE-PS 2.118.702 og DE-AS 1.280.852). Typiske i handelen værende polymeriserede fedt=

20 syrer har ca. følgende sammensætning:

Monomere syrer	5-15 vægt%
Dimere syrer	60-80 vægt%
Trimere og højere funktionelle syrer	10-35 vægt%.

25 Der kan dog også anvendes fedtsyrer, hvis trimere eller hø= jere funktionelle indhold eller hvis dimere mængde er blevet beriget ved egnede destillationsmetoder, eller fedtsyrer, der er blevet hydreret efter kendte fremgangsmåder, eller

30 a 3) af umættede højere fedtsyrer med 16-22, især 18, car= bonatomer, eller deres estere med aromatiske vinylforbin= delser ved copolymerisation fremkomne carbonsyrer (f.eks. GB-PS 803.517) eller

35

- a 4) addukter af umættede højere fedtsyrer eller fedtsyre= estere med umættede lavere mono- eller dicarbonsyrer, henholdsvis -anhydrider såsom fumarsyre, maleinsyre, maleinsyreanhydrid eller acrylsyre (f.eks. DE-AS 1.295.829, DE-AS 1.420.761, DE-AS 1.272.918) eller
- a 5) Syrer, der fremstilles ved omsætning af umættede fedtsyrer, kulilte og vand (f.eks. Reppe og Kroper, Ann., 582, side 63-65 (1953), DE-PS 1.006.849) eller
- 10 a 6) Epoxiderede umættede højere fedtsyrer (f.eks. DE-AS 1.041.246) eller
- a 7) Alifatiske, hydroaromatiske, aralifatiske og aromatiske di- og polycarbonsyrer med 6 til 36 carbonatomer, især 6-14 C-atomer, såsom den homologe række af de mættede dicarbonsyrer, især adipinsyre, azelainsyre, sebazinsyre, samt decamethyldicarbonsyre og brassylsyre eller trimethyladipinsyre (DE-OS 1.745.452) eller de i amerikansk patent nr. 3.993.661 beskrevne C<sub>36</sub>-dicarbonsyrer eller som hydroaromatiske dicarbonsyrer: 1,4-cyklohexandicarbonsyre
- 15  
20 eller som aralifatiske dicarbonsyrer, phenyleddikesyre
- eller som aromatiske dicarbonsyrer, terephthalsyre, isophthalsyre eller
- 25
- a 8) syrer fremstillet ved addition af phenol eller dets substitutionsprodukter til umættede monocarbonsyrer (f.eks. DE-OS 1.543.754) såsom hydroxyphenylstearinsyre eller 2,2-bis.(hydroxyphenyl)-valeriansyre eller additionsprodukter af phenol til polycarbonsyrer, såsom dimere fedtsyrer (f.eks. US-PS 3.468.920) eller
- 30
- a 9) aminosyrer eller lactamer såsom  $\epsilon$ -aminocaprønsyre eller laurinlactam (f.eks. 1.694.958)
- 35
- med polyaminer i forholdet amingrupper: carboxylgrupper større end 1.

I almindelighed anvendes syrerne af de ovennævnte grupper for sig til kondensation med polyaminerne, men man kan også anvende blandinger. En særlig betydning i teknikken har polyaminoamiderne og polyaminoimidazolinerne af de under a 1) og a 2) nævnte monomere eller polymere fedtsyrer, som derfor fortrinsvis anvendes til fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

Som aminokomponenter, der anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen til fremstilling af komponenten A anvendes polyaminer såsom

aa 1) polyethylenpolyaminer, såsom diethylentriamin, triethylentetramin, tetraethylenpentamin (f.eks. DE-OS 1.543.754) eller

aa 2) polypropylenpolyamin samt de ved cyanethylering af polyaminer, især ethylendiamin og påfølgende hydrering fremkomne polyaminer (firmaprospekt fra BASF AG, 1976) eller

aa 3) alifatiske polyaminer, såsom diaminoethan, diaminopropan, diaminobutan, diaminohexan, 3,3,5(3,5)-trimethyl-1,6-diaminohexan, eller

aa 4) cykloalifatiske polyaminer, såsom 1-amino-3-amino-methyl-3,5,5-trimethylcyklohexan (isophorondiamin), 1,4-diaminocyklohexan (f.eks. DE-AS 1.694.958) eller

aa 5) heterocykliske polyaminer såsom N-aminoethylpiperazin eller

aa 6) polyetheraminer fremstillet ved cyanethylering af alkanoler med mindst 2 hydroxylgrupper og påfølgende hydrering såsom 1,12-diamino-4,8-dioxadodecan, eller

blandinger af 2 eller flere af de under aa 1) til aa 6) nævnte aminer. Ifølge opfindelsen anvendes fortrinsvis de under aa 1) og aa 2) nævnte polyaminer.

Som aminoamider eller imidazolringgrubeholdige aminoamider, der med anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, egner sig ligeledes deres addukter med glycidylforbindelser således som de f.eks. er kendt fra DE-AS 1.494.525, DE-AS 1.520.918, samt

5

Som aminkomponenter anvendt til aminombytning med mannich-baserne anvendes polyaminer såsom

10

a 10) polyethylenpolyaminer, såsom diethylentriamin, triethylentetramin, tetraethylenpentamin (f.eks. DE-OS 1.54.754) eller

15

a 11) polypropylenpolyamin, såsom de ved cyanethylering af polyaminer, især ethylendiamin, og påfølgende hydrering fremkomne polyaminer (firmaprosept fra BASF, 1976) eller

20

a 12) alifatiske polyaminer såsom diaminoethan, diaminopropan, neopentandiamin, diaminobutan, diaminohexan, 3,3,5(3,5,5)-trimethyl-1,6-diaminohexan og/eller

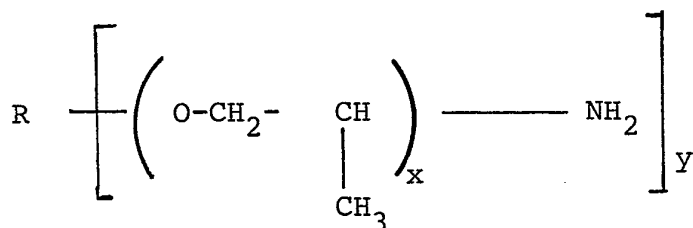
25

a 14) heterocykliske polyaminer såsom N-aminoethylpiperazin og/eller

30

a 15) polyetheraminer såsom 1,12-diamino-4,8-dioxadodecan og/eller polyetheraminer med den almene formel

35



hvor  $x > 2$ , især 2-20,  $y = 2, 3, 4$ , og R en kulbrinterest med en valens svarende til  $y$  og/eller

a 16) aromatiske aminer, eller

blandinger af to eller flere af de under a 10) til a 16) nævnte aminer. Ifølge opfindelsen foretrækkes de under a 10) og a 11) nævnte polyaminer.

5 Aminombytningsreaktionen sker, når mannichbase og aminoamid, henholdsvis polyamin eventuelt under med anvendelse af indifferente opløsningsmidler, opvarmes under omrøring til temperaturer  $> 100^{\circ}$ , fortrinsvis 130 til  $180^{\circ}\text{C}$ . Den i løbet af 0,5 til 3 timer frigjorte sekundære amin destilleres ind i et afkølet forlag. Ifølge gaskromatografisk analyse er den afdestillerede amin så ren, at den uden videre oparbejdning igen kan anvendes til fremstilling af udgangsmannichbasen.

15 Den sekundære amin må vælges således, at der er en tilstrækkelig forskel i kogepunkt fra den anvendte polyamin. Hvis reaktionstemperaturen ligger over polyaminens kogetemperatur, må reaktionsbeholderen have en tilstrækkelig virkningsfuld fraktioneringsopsats for at undgå tab af polyamin.

20 Som mannichbaser skal ifølge den foreliggende opfindelse forstås omsætningsprodukter af phenoler, formaldehyd og sekundære monoaminer. Som phenoler kan anvendes monophenoler, såsom phenol, ortho-, metha-, para-kresol, de isomere xylene-  
25 noler, paratertiær butylphenol, para-nonylphenol,  $\alpha$ -naphthol,  $\beta$ -naphthol samt di- og polyphenoler såsom resorcinol, hydrochinon, 4,4'-dioxydiphenyl, 4,4'-dioxydiphenolether, 4,4'-dioxydiphenylsulfon, 4,4'-dioxydiphenylmethan, bisphenol A,  
30 samt de som novolakker betegnede kondensationsprodukter af phenol og formaldehyd.

Som sekundære aminer kan anvendes: dimethylamin, diethylamin, dipropylamin, dibutylamin, piperidin, pyrrolidin, morpholin og methylpiperazin.

35 En omfattende opregning af de anvendelige phenoler og aminer findes i M Tramontini, Syntheses 1973, side 703.

Med hensyn til fremstillingen af mannichbaserne henvises ligeledes til dette litteratursted.

5 Molmængderne af formaldehyd og amin pr. mol phenol retter sig efter antallet af de substitutionsdygtige grupper:

I phenol er det 3, i bisphenol A 4, i paratertiærbutylphenol 2.

10 De ifølge opfindelsen fortrinsvis anvendte mannichbaser er reaktionsprodukter af phenol eller bisphenol A, formaldehyd og dimethylamin med 1 til 4 tertiære amingrupper.

15 Hvis der som phenolkomponent anvendes novolakker, fås der mannichbaser med 1 til 10 og flere tertiære amingrupper.

20 Ved omsætningen af mannichbasen med aminoamider og/eller polyaminer kan alle mannichbasens tertiære aminogru- per ombyttes. Det ifølge opfindelsen anvendte hærde- middel på basis af polyaminoamider, aminoimidazoliner og imidazolinholdige polyaminoamider indeholder dog mindst én tertiær aminogruppe i molekylet.

25 De ifølge opfindelsen anvendte hærdere kan med særlig fordel anvendes, når der skal arbejdes ved lave temperaturer og store relative luftfugtigheder. Dette er især tilfældet ved udendørs anvendelse i byggesektoren, hvor der ved temperaturer på ca. 5°C må regnes med relative luftfugtigheder på ca. 95%.

30 Andre anvendelsesområder, hvortil hærde- midlerne ifølge opfindelsen til fremstilling af epoxidpolyaddukter med fordel kan anvendes, ligger i støbeharpikssektoren, i klæ- bemiddelsektoren samt i fremstillingen af laminater.

35 De hidtil kendte lavtemperaturhærdere af phenol, polyamin, og aldehyd har den ulempe, at de i blanding med de sædvanlige epoxidharpikser på basis af bisphenol A har meget korte forarbejdningstider. Derved begrænses påfø- ringsmulighederne ved fremstilling af opløsningsmiddelfrie påstrygninger

ger. En énkomponentpåføring med hånden med pensel eller valse vanskeliggøres. En overraskende fordel ved hærderne ifølge opfindelsen består i, at de med sammenlignelig hærdehastighed som sædvanlige mannichbaser har en tydeligt længere forarbejdningsstid. Derved er forarbejdningssmulighederne i påstrygningssektoren forbedret betydeligt.

En yderligere fordel ligger i phenolfriheden af hærderne ifølge opfindelsen. Under et toksikologisk synspunkt må denne fordel vurderes højt i betragtning af phenols giftighed.

Ikke blot bliver håndterbarheden og transporten mindre farlig. Af duromerer, der fremstilles med sædvanlige phenolholdige lavtemperaturhærdere, kan der afhængigt af temperaturen og indvirkningstiden ekstraheres en større eller mindre mængde phenol med vand. Anvendelse af sådanne produkter i drikkevandsektoren eller levnedsmiddelsektoren er derfor betænkeligt. Produkterne fremstillet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan derimod med fordel anvendes i drikkevandsektoren og levnedsmiddelsektoren.

Den virkning, som kan opnås med hærderne ifølge opfindelsen, og som er baseret på deres indre aktivering, kunne ikke forudses, da der alene ved fysiske blandinger af de enkelte komponenter ikke kan opnås nogen forbedring i retning af den fundne virkning.

Glycidylforbindelserne, der skal medianvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er i handelen værende produkter med mere end én epoxidgruppe pr. molekyle, som afledes af monovalente og polyvalente énkernede og flerkernede phenoler, især bisphenoler såsom novolakker. En omfangsrig opregning af disse di- eller polyphenoler findes i håndbogen "Epoxidverbindungen und Epoxidharze" af A.M. Paquin, Springer Verlag, Berlin, 1958, kapitel IV, og Lee, Neville "Handbook of Epoxy Resins", 1967, chapter 2.

Der kan også anvendes blandinger af to eller flere af



Den særlige fordel ved hærdemidlet ifølge opfindelsen ligger i dets udmærkede hærdningsforhold ved temperaturer på ca. 5°C og høje relative luftfugtighedsværdier på ca. 95%. Dette udelukker ikke en anvendelse ved stuetemperatur eller  
5 forhøjede temperaturer alene eller under medanvendelse af på dette område sædvanlige hærdere, især aminhærdere eller aminoamidhærdere.

Alt efter anvendelsesområdet og anvendelsesformålet kan der  
10 til blandingerne, der anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, af epoxidharpiks og hærdemiddel sættes uorganiske og/eller organiske tilsætninger, såsom findelt sand, talk, kieselsyre, lerjord, metaller eller metalforbindelser i spånform eller pulverform, thixotroperende midler, taveagtige  
15 stoffer som f.eks. asbest og glasstabelfibre, pigmenter, flammehindrende stoffer, opløsningsmidler, farvestoffer, blødgøringsmidler, bitumen, mineralolie.

Den i de følgende eksempler som et mål for forarbejdningstiden anførte tecamværdi måles på følgende måde: En glycidylforbindelse på basis af bisphenol A med en epoxidækvivalentvægt på 190 og den ifølge opfindelsen anvendte hærdere tempereres hver for sig til 23°C og blandes så i støchiometriske mængder. For eksemplerne 1 til 15 bestemmes  
20 den åbne tid ifølge Tecam af 250 g af denne blanding ved 23°C, og for eksemplerne 16 til 25 af 110 g af denne blanding. Tecam-værdierne i de følgende eksempler ligger i området fra ca. 30 min. (Eks. 22) til ca. 190 min. (Eks. 3),

30 Eksempel 1.

400 g af et på basis af monomer fedtsyre og triethylentramin fremstillet imidazolinholdigt aminoamid med et aminantal på 375 opvarmes til 145°C med 265 g (1 mol) tri-(dimethylaminomethyl)-phenol (i det følgende forkortet DMP 30).  
35 Efter 90 minutter er der fraspaltet 45 g (1 mol) dimethylamin. Reaktionen afbrydes. Der fremkommer et produkt med følgende kendetal:

Amintal 323  
 Viskositet ved 25°C 8,1 Pa . s

Eksempel 2.

5 240 g aminoamid som i eksempel 1 med amintal 375 opvarmes til ca. 145°C med 80 g (0,3 mol) DMP 30. Efter at der er fraspaltet 27 g (0,6 mol) dimethylamin (ca. 40 minutter), afbrydes reaktionen. Det fremkomne produkt har følgende kendetal:

10 Amintal 344  
 Viskositet ved 25°C 11,2 Pa . s

Eksempel 3.

240 g aminoamid som i eksempel 1 omsættes med 53 g (0,2 mol) DMP 30. Efter 2 timer har der fraspaltet sig 27 g (0,6 mol) dimethylamin. Det fremkomne produkt har følgende kendetal:

15 Amintal 385  
 Viskositet ved 25°C 22,9 Pa . s

Eksempel 4.

20 200 g af et på basis af dimer fedtsyre og triethylentetra- min fremstillet aminoamid med amintal 385 opvarmes til 140°C med 37 g (0,14 mol) DMP 30. Efter 20 minutter, når den fraspaltede mængde dimethylamin er 10 g (0,22 mol), afbrydes reaktionen. Det fremkomne produkt har kendetal= lene:

25 Amintal 372  
 Viskositet ved 75°C 14,4 Pa . s

Eksempel 5.

200 g af et aminoamid fremstillet på basis af C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> mono-carbonsyre og tetraethylenpentamin med amintal 460 opvarmes i ca. 30 minutter til 140°C med 132 g (0,5 mol) DMP 30.  
 5 Efter at 23 g (0,5 mol) dimethylamin er afdestilleret, afbrydes reaktionen. Det fremkomne produkt har følgende ken-

Amintal	418
Viskositet ved 25°C	62,4 Pa . s

10 Eksempel 6.

180 g af et i handelen værende aminoamid på basis af styroliseret fedtsyre med et amintal på 425 opvarmes til 145°C med 133 g (0,5 mol) DMP 30. Efter 15 minutter har der fraspaltet sig 23 g (0,5 mol) dimethylamin. Reaktionen afbrydes.  
 15 des. Det fremkomne produkt har analyseværdierne:

Amintal	429
Viskositet ved 25°C	99,4 Pa . s.

Eksempel 7.

138 g af et aminoamid af -aminocaprønsyre og trimethylhexamethylendiamin med et amintal på 363 og en viskositet på 1,55 Pa . s/25°C blev omsat med 26,5 g (0,1 mol) DMP 30. Ved 140°C fraspalter der sig i løbet af ca. 20 minutter 4,5 g (0,1 mol) dimethylamin. Reaktionen afbrydes. Det fremkomne produkt har analyseværdierne:

25 Amintal	371
Viskositet ved 25°C	11,6 Pa . s

Eksempel 8.

66 g (0,52 mol) 2-methyl-3-aminoethylimidazolin blev opvarmet til 140°C med 92 g (0,35 mol) DMP 30. I løbet af 15 minutter fraspalter der sig 15,6 g (0,235 mol) dimethylamin. Efter afkøling får man en middelviskos harpiks.

Amintal 618  
Viskositet ved 75°C 1,1 Pa . s

Eksempel 9.

40 g af et aminoamid på basis af monomer fedtsyre og triethylentetramin med et amintal på 375 opvarmes til 150°C med 46 g (0,1 mol) tetra-(dimethylaminomethyl) bisphenol A. I løbet af 20 minutter fraspaltes 4,5 g (0,1 mol) dimethylamin. Det fremkomne produkt har analyseværdierne:

Amintal 375  
Viskositet ved 75°C 14,9 Pa . s

Eksempel 10.

200 g af aminoamidet i eksempel 9 omsættes med 167 g (0,5 mol) bis-(dimethylaminomethyl)-nonylphenol ved 150-170°C. Efter 1 time er der fraspaltet 19 g (0,42 mol) dimethylamin. Reaktionen afsluttes. Det fremkomne produkt har analyseværdierne:

Amintal 263  
Viskositet ved 25°C 4,1 Pa . s

Eksempel 11.

220 g af et aminoamid på basis af C<sub>18</sub>-monocarbonsyre, tetraethylenpentamin og en polypropylenpolyaminblanding med et amintal på 370 opvarmes med 132 g (0,5 mol) DMP 30,

indtil der er fraspaltet 24 g (0,53 mol) dimethylamin. Efter afkøling får man et produkt med

Amintal	397
Viskositet ved 25°C	33,8 Pa . s

5 Eksempel 12.

Der blev fremstillet et aminoamid af en ved addition af acrylsyre til umættet fedtsyre fremkommet dicarbonsyre med syretal 290 og triethyltetramin, som har et amintal på 522. 160 g af dett aminoamid og 36 g (0,13 mol) DMP 30 opvarmes til ca. 140°C. I løbet af 30 minutter fraspaltes 6 g (0,13 mol) dimethylamin. Produktet har følgende værdier:

Amintal	500
Viskositet ved 25°C	480 Pa . s

Eksempel 13.

15 186 g produkt ifølge eksempel 1 omsættes med 14 g phenylglycidylether til et aminoamidaddukt.

Amintal	360
Viskositet ved 25°C	12,9 Pa . s

Eksempel 14.

20 186 g produkt ifølge eksempel 1 omsættes med 17 g dianharpiks på basis af bisphenol A med en epoxidækvivalentvægt på 190 til et addukt.

Amintal	350
Viskositet	94,3 Pa . s

Eksempel 15.

5 Ved blanding af 42,5 vægtdele af produktet ifølge eksem=  
 pel 1, 42,5 vægtdele aminoamid af dimeriseret fedtsyre og  
 triethyltetramin med amintal 390 og 15 vægtdele benzyl=  
 alkohol (fortynder) får man en hærder med amintal 300 og  
 viskositet 3,4 Pa . s/25°C.

10 100 g af denne hærder blandes med 100 g epoxidharpiks med en  
 epoxidækvivalentværdi på 190 og påføres som en tynd film.

Der fås følgende egenskaber ved hærkning.

15 Stuetemperatur

Forløb	godt
Klæbrighed efter 1 dag	klæbefri
Udseende	glans
20 Buchholzhårdhed efter 1 dag	100
Buchholzhårdhed efter 7 dage	100
Erichsenudbybning efter 7 dage	7

Ved en stuetemperatur på 5°C

25 Buchholzhårdhed efter 1 dag	35
Buchholzhårdhed efter 7 dage	83

30 Filmen er holdbar overfor vand, 10% natronlud, toluen og  
 uholdbar overfor methanol, ethanol og 5% eddikesyre.

TABEL

	Tecam (250 g m. epoxidharpiks G) i min.	Bedømmelse af film efter 1 dag, 5°C/95% relativ luftfugtighed	Buchholz-hård- hed efter 1 dag 5°C /95%
Eks. 1 ifølge opf. Sammenligningseks.	127	Klæbefri, ringe struktur	62
1 hærder A	360	flydende, ikke forløbet stærkt klæbrig, dårligt forløb	ikke målelig
2 - A + 35% hærder B	127	flydende	42
3 - A + 35% - C	47	meget stærkt klæbrig	ikke målelig
4 - A + 35%, phenol	25	klæbefri, svagt uklar	33
Eks. 4 ifølge opf.	ikke målelig (for høj viskositet)		30
Sammenligningseks.			
1 hærder D	120	flydende	ikke målelig
2 hærder D + 15% hærder B	95	stærkt klæbrig, mælkeagtig - klæbefri, meget godt forløb	- 67
Eks. 5 ifølge opf. Sammenligningseks.			
1 hærder E	210	flydende, ikke forløbet	ikke målelig
2 - E + 38% hærder B	120	klæbrig, struktur	59
3 - E + 38% - C	43	meget stærkt klæbrig, struktur	30
4 - E + 38% phenol	32	meget stærkt klæbrig	ikke målelig

## TABEL FORTSAT

	Tecam (250 g m. epoxidharpiks G) i min.	Bedømmelse af film efter 1 dag, 5°C/95% relativ luftfugtighed	Buchholz-hård- hed efter 1 dag 5°C / 95%
Eks. 6 ifølge opf.	53	klæbefri, højglans, godt forløb	100
Sammenligningseks.			
1 hærder F	120	flydende	ikke målelig
2 - F + 40% hærder B	56	svagt klæbrig, stærk struktur	55
3 - F + 40% - C	29	stærkt klæbrig	38
4 - F + 40% phenol	16	struktur uklar	33
Eks. 11 ifølge opf.	67	meget stærkt klæbrig klæbefri, glans	62
Sammenligningseks.			
1 hærder E	120	flydende	ikke målelig
2 - E + 35% hærder B	62	klæbefri, uklar, struktur	50
3 - E + 35% - C	28	stærkt klæbrig, uklar, struktur	34
4 - E + 35% phenol	18	meget stærkt klæbrig, højglans	ikke målelig

A = Imidazolingruppeholdig aminoamid på basis af dimer fedtsyre og triethylentetramin med amintal 375.

B = Tris - (dimethylaminomethyl)-phenol.

5 C = hærder på basis af en Mannichbase af phenol og trimethylhexamethylendiamin.

D = Imidazolingruppeholdig aminoamid på basis af dimer fedtsyre og triethylentetramin med amintal 385.

E = Aminoamid på basis af en C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>-monocarbonsyre og tetraethylenpentamin.

10 F = Aminoamid på basis af styroliseret fedtsyre med et amintal på 425.

G = Epoxidharpiks på basis af bisphenol A med en epoxidækvivalentvægt på 190.

15 Eksempel 16.

398 g (1,5 mol) DMP 30 og 270 g (4,5 mol) ethylendiamin opvarmes til 120°C. Kogende ethylendiamin kondenseres med en til 50°C opvarmet fraktioneringsopsats. Dimethylamin  
20 udfryses i en kuldelås. Efter at 196 g (97% af det teoretiske) dimethylamin er fraspaltet (efter 5 timer) afbrydes.

Remanensen har følgende analyseværdier:

25 Amintal 990, viskositet ved 25°C: 30 Pa . s.

30

35

Eksempel 17.

5 87 g (0,33 mol) DMP 30 og 204 g (1 mol) bis-(aminopropoxy)butan opvarmes i 2 timer til 140°C til 180°C. Efter fraspaltning af 43 g (96% af det teoretiske) dimethylamin foreligger der et produkt med et amintal på 440 og en viskositet ved 25°C på 3,5 Pa . s.

10 Eksempel 18.

265 g (1 mol) DMP 30 og 387 g (3 mol) N-aminoethylpiperazin opvarmes i 2 timer til 130°C til 160°C. Efter fraspaltning af 135 g (100% af det teoretiske) dimethylamin får man et ved stuetemperatur højviskøst produkt med amintal 645.

Eksempel 19.

20 528 g (2,5 mol) bis-(dimethylaminomethyl)phenol opvarmes til maksimalt 130°C sammen med 480 g (8,0 mol) ethylendiamin. Der opfanges 336 g destillat. Derpå aftrækker man ved 70°C og 3 mm overskydende ethylendiamin. Tilbage bliver et produkt med amintal 780 og en viskositet på 8,7 pa . s ved 25°C.

Eksempel 20.

30 105 g (0,5 mol) bis(dimethylaminomethyl)phenol opvarmes til 180°C med 131 g (1 mol) dipropylentriamin i løbet af 2 timer. I en efterrindskudt kølefælde opfanger man 44 g (98% af det teoretiske) dimethylamin. Det fremkomne produkt har et amintal på 865 og en viskositet på 3,3 Pa . s ved 25°C.

35

Eksempel 21.

136 g (1 mol) xylylendiamin og 105 g (0,5 mol) bis(dimethylaminomethyl)phenol opvarmes 1 time til 155°C, indtil der fraspaltes 44 g (98% af det teoretiske) dimethylamin.  
5 Det fremkomne produkt har et amintal på 560 og en viskositet på 160 Pa . s ved 25°C.

Eksempel 22.

137 g af en blanding af aminopropylethyldiamin og bis(aminopropyl)ethyldiamin bliver som i de foregående ek=  
10 sempler omsat med 105 g bis(dimethylaminomethyl)phenol, indtil der er frigjort 41 g (91% af det teoretiske) dime=  
thylamin. Produktet har et amintal på 940 og en viskositet på 3,8 Pa . s ved 25°C.

Eksempel 23.

15 174 g (1,5 mol) hexamethylendiamin og 212 g (1 mol) bis(dimethylaminomethyl)phenol opvarmes i 40 minutter til 140-160°C. Efter at der er fraspaltet 67 g (75% af det teoretiske) afbrydes reaktionen. Det fremkomne produkt har en viskositet på 3,0 Pa . s ved 25°C og et amintal på  
20 615.

Eksempel 24.

306 g (1,5 mol) 1,4-bis-(aminopropoxy)butan og 265 g (1 mol) DMP 30 omsættes ved 170°C (45 minutter), indtil der er fraspaltet 67 g (50% af det teoretiske)dimethyl=  
25 amin. Produktet, der fås efter afbrydelse af reaktionen, har et amintal på 460 og en viskositet på 2,7 Pa . s ved 25°C.

Eksempel 25.

180 g af en ækvimolekylær blanding af dimethylaminomethylphenol og bis(dimethylaminomethyl)phenol opvarmes til maksimalt  $130^{\circ}\text{C}$  med 197 g (1,5 mol) dipropylendiamin. Efter 2 timer er der fraspaltet 67 g (100% af det teoretiske) dimethylamin. Det fremkomne produkt har et amintal på 811 og en viskositet på 1,5 Pa . s ved  $25^{\circ}\text{C}$ .

Sammenligningstabel.

	Phenolindhold %	Dåselevetid	Hårdhed ifølge Buchholz efter 1 dag ved $5^{\circ}\text{C}/95\%$ rel. fugtighed	
10	Eksempel 16	0	30	ca. 30
15	Sammenligning A	5	27	ikke målelig
	Eksempel 19	< 1	35	ca. 30
	Sammenligning B	19	22	ikke målelig
20	Eksempel 25	3	32	ca. 30
	Sammenligning C	19	17	50

Sammenligning A fremstillet af 1 mol phenol, 3 mol EDA og 3 mol formaldehyd

25 Sammenligning B fremstillet af 1 mol phenol, 2 mol EDA og 2 mol formaldehyd.

Sammenligning C fremstillet af mol phenol, 1 mol dipropylentriamin og 1 mol formaldehyd.

Eksempel 26.

260 g af et aminoamid (syrebasis epoxideret sojafedtsyre=  
methylester-/C<sub>18</sub>-fedtsyre med et jodtal på 150, aminbasis  
tetraethylenpentamin/1,12-diamino-4,9-dioxadodekan) med  
5 et amintal på 550 opvarmes med 105 g (0,5 mol) bis-(dimethyl=  
aminomethyl)-phenol i ca. 30 minutter til 140°C, indtil der  
er fraspaltet 34 g (75% af det teoretiske) dimethylamin. Man  
får en middelviskos harpiks med kendetallene: Amintal 493,  
viskositet ved 25°C 7,8 Pa s.

10 Eksempel 27.

230 g af en som pentaethylenhexamin betegnet polyethylenpoly=  
aminblanding opvarmes til 150°C med 211 g (1 mol) bis-(di=  
methylaminomethyl)-phenol. Efter 1 time er der fraspaltet  
88 g (98% af det teoretiske) dimethylamin. Man tilsætter  
15 85 g 1-amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyklohexan og får  
et produkt med en viskositet på 0,2 Pa s/25°C.

## P a t e n t k r a v .

-----

1. Fremgangsmåde til fremstilling af epoxidpolyaddukter under formgivning ved omsætning af epoxidforbindelser, som i molekylet i gennemsnit har mere end én epoxidgruppe, med aminoamidforbindelser og/eller aminoimidazolinforbindelser og/eller imidazolingruppeholdige aminoamidforbindelser og/eller polyaminer eventuelt under med anvendelse af sædvanlige opløsningsmidler, pigmenter, fyldstoffer, hjælpestoffer og modificeringsmidler og sædvanlige aminiske hardemidler, k e n d e t e g n e t ved, at der som aminoamidforbindelser og/eller aminoimidazolinforbindelser og/eller imidazolingruppeholdige aminoamidforbindelser og/eller polyaminforbindelser anvendes substitutionsprodukter, der er fremstillet ved omsætning af

- 5 A) Aminoamidforbindelser og/eller aminoimidazolforbindelser og/eller imidazolringgrubeholdige aminoamidforbindelser og/eller polyaminforbindelser, som er kondensationsprodukter af
- 10 a1) monocarbonsyrer med 2 til 22 carbonatomer og/eller  
a2) polymerisationsprodukter af umættede højere fedtsyrer med 16-22 carbonatomer og/eller  
a3) copolymerisater af umættede fedtsyrer med 16-22 carbonatomer med aromatiske vinylforbindelser og/eller  
a4) addukter af umættede fedtsyrer med umættede lavere mono- og dicarbonsyrer og/eller  
15 a5) syrer, der fremstilles ved omsætning af umættede fedtsyrer med CO og vand og/eller  
a6) epoxiderede umættede højere fedtsyrer og/eller  
a7) alifatiske, hydroaromatiske, aralifatiske og/eller aromatiske di- og polycarbonsyrer med 6-36 carbonatomer og/eller  
20 a8) syrer, der fremstilles ved addition af phenoler til umættede mono- og/eller dicarbonsyrer og/eller  
a9) aminosyrer eller lactamer
- med polyaminer såsom
- 25 aa1) polyethylenpolyaminer og/eller  
aa2) polypropylenpolyaminer og/eller  
aa3) alifatiske polyaminer og/eller  
aa4) cykloalifatiske polyaminer og/eller  
30 aa5) heterocykliske polyaminer og/eller  
aa6) polyetheraminer
- i et forhold mellem aminogruupper og carboxylgrupper på  $>1$ , og/eller
- 35 a 10) polyethylenpolyaminer såsom diethylentriamin, triethylentetramin, tetraethylenpentamin og/eller

a 11) polypropylenpolyaminer såsom de ved cyanethylering af polyaminer, især ethylendiamin, og påfølgende hydrering fremkomne polyaminer og/eller

5 a 12) alifatiske polyaminer, såsom diaminoethan, diaminopropan, neopentandiamin, diaminobutan, diaminohexan, 3,3,5(3,5,5)-trimethyl-1,6-diaminohexan og/eller

10 a 13) cykloalifatiske polyaminer såsom 1-amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyklohexan (isophorondiamin), 1,4-diaminocyklohexan og/eller

a 14) heterocykliske polyaminer såsom N-aminoethylpiperazin og/eller

a 15) polyetheraminer såsom 1,12-diamino-4,8-dioxadodecan og/eller

15 a 16) aromatiske aminer, og

B mannichbaser fremstillet ved omsætning af

b 1) formaldehyd med

20 b 2) mono- og/eller polyphenoler og

b 3) sekundære aminer,

idet omsætningen af A) og B) er sket ved aminombytning og fraspaltning af sekundær amin.

25 2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at mannichbaserne b) er kondensationsprodukter af

b 1) formaldehyd og

b 2) phenol eller 4,4'-dihydroxydiphenylpropan-2,2 og

30 b 3) dimethylamin.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at omsætningsprodukterne A) og B) endnu indeholder mindst én tertiær amingruppe.

35

4. Hærdemiddel eller hærdemiddelblanding af to eller flere hærdemidler til brug ved udførelse af fremgangsmåden ifølge krav 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at det er fremstillet ved omsætning af A), der har den i krav 1 nævnte betydning og  
5 B), der har den i krav 1 nævnte betydning under aminombytning og fraspaltning af sekundære aminer.

5. Hærdemiddel ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at omsætningsprodukterne af A) og B) endnu indeholder mindst én  
10 tertiær aminogruppe.

15

20

25

30

35