



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 08 G 59/40
C 08 L 63/00

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

⑫ PATENTSCHRIFT A5

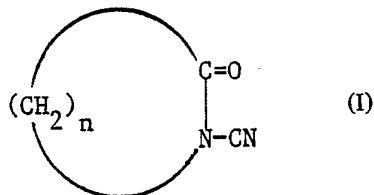
⑪

645 393

<p>⑰ Gesuchsnummer: 1105/81</p> <p>⑳ Anmeldungsdatum: 19.02.1981</p> <p>㉔ Patent erteilt: 28.09.1984</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 28.09.1984</p>	<p>⑦③ Inhaber: CIBA-GEIGY AG, Basel</p> <p>⑦② Erfinder: Lohse, Friedrich, Prof. Dr., Oberwil BL Trachsler, Dieter, Dr., Kaiseraugst Moser, Roland, Basel</p>
---	--

⑤④ **Härtbare Gemische aus Polyepoxidverbindungen und N-Cyanlactamen als Härter.**

⑤⑦ **Härtbare Gemische, welche eine Polyepoxidverbindung mit durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe im Molekül und einen Härter der Formel I**

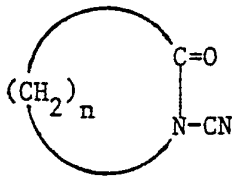


enthalten. Das Symbol n bedeutet eine Zahl von 3 bis 5. Die Methylenkohlenstoffatome können durch eine oder zwei Methyl- oder Äthylgruppen substituiert sein.

Die härtbaren Gemische können beispielsweise auf den Gebieten des Oberflächenschutzes oder der Klebstofftechnik angewandt werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Härtbare Gemische, enthaltend mindestens eine Polyepoxidverbindung mit durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe im Molekül und einen Härter, dadurch gekennzeichnet, dass der Härter der Formel I entspricht



worin n eine ganze Zahl von 3 bis 5 bedeutet und die Methylenkohlenstoffatome gegebenenfalls durch eine oder zwei Methyl- oder Äthylgruppen substituiert sind.

2. Härtbare Gemische gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Härter der Formel I keine Substituenten an den Methylenkohlenstoffatomen aufweist.

3. Härtbare Gemische gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese 0,4 bis 1,2 Mol Härter der Formel I pro Epoxidäquivalent enthalten.

4. Härtbare Gemische gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass diese 0,5 bis 1 Mol Härter der Formel I pro Epoxidäquivalent enthalten.

5. Härtbare Gemische gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine Aminoverbindung als Härterkatalysator enthalten.

Die vorliegende Erfindung betrifft neue härtbare Gemische aus Polyepoxidverbindungen und N-Cyanlactamen als Härter.

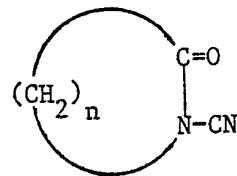
Es ist bekannt, bei der Härtung von Epoxidharzen Cyanamide als Härter einzusetzen. So z.B. beschreibt die DE-OS 2 743 015 ein Verfahren zum Härten von Epoxidharzen mit wässriger Cyanamid- oder Cyanamid-Harnstoff-Lösung. Aus der DE-OS 2 856 771 sind härtbare Epoxidharzgemische bekannt, die Cyanamide sekundärer Amine, wie cyclischer Amine, als Härter enthalten. Diese Härter eignen sich besonders zur Herstellung von Einkomponentensystemen (alle Bestandteile in einer Packung).

Es besteht weiterhin ein Bedarf für besonders gut lagerfähige Harz/Härter-Mischungen. Der Härter sollte dabei hochreaktiv sein, um für Systeme, wie z.B. den Oberflächenschutz, wo eine rasche Härtung erforderlich ist, einsatzfähig zu sein.

In der DE-OS 1 905 098 sind N-substituierte Lactame, wie N-Cyanlactame, als wirksame Aktivatoren für die Herstellung von Polyamiden beschrieben.

Es wurde nun gefunden, dass N-Cyanlactame ausgezeichnet wirksame und gut lagerfähige Härter für Polyepoxide sind.

Gegenstand der Erfindung sind daher härtbare Gemische, enthaltend mindestens eine Polyepoxidverbindung mit durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe im Molekül und einem Härter, dadurch gekennzeichnet, dass der Härter der Formel I entspricht



worin n eine ganze Zahl von 3 bis 5 bedeutet und die Methylenkohlenstoffatome gegebenenfalls durch eine oder zwei Methyl- oder Äthylgruppen substituiert sind.

Beispiele für N-Cyanlactame der Formel I sind: N-Cyanpyrrolidon, N-Cyanpiperidon, N-Cyancaprolactam und 5-Methyl-N-cyanpyrrolidon.

Bevorzugt sind Gemische, worin der Härter der Formel I keine Substituenten an den Methylenkohlenstoffatomen aufweist.

Das Mischungsverhältnis kann so gewählt werden, dass die erfindungsgemässen Gemische 0,4 bis 1,2 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 1 Mol, Härter der Formel I pro Epoxidäquivalent enthalten.

Als Polyepoxidverbindungen kommen für die erfindungsgemässen härtbaren Gemische vor allem solche mit durchschnittlich mehr als einer an ein Heteroatom, vorzugsweise Sauerstoff oder Stickstoff, gebundenen Glycidylgruppe oder β -Methylglycidylgruppe oder solche mit durchschnittlich mehr als einer Epoxycyclohexylgruppierung in Frage. Genannt seien insbesondere:

a) Di- bzw. Polyglycidyläther von mehrwertigen aliphatischen Alkoholen, wie 1,4-Butandiol, Neopentylglykol oder Polyalkylenglykolen, wie Polypropylenglykolen,

b) Di- oder Polyglycidyläther von cycloaliphatischen Polyolen, wie 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)propan, 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan,

c) Di- bzw. Polyglycidyläther von mehrwertigen Phenolen, wie Resorcin, Bis-(p-hydroxyphenyl)methan, 2,2-Bis-(p-hydroxyphenyl)propan (= Diomethan), 2,2-Bis-(4'-hydroxy-3',5'-dibromphenyl)propan, 1,1,2,2-Tetrakis-(p-hydroxyphenyl)äthan, oder von unter sauren Bedingungen erhaltenen Kondensationsprodukten von Phenolen mit Formaldehyd, wie Phenol-Novolacken und Kresol-Novolacken,

d) Di- bzw. Poly-(β -methylglycidyl)äther der oben angeführten mehrwertigen Alkohole oder mehrwertigen Phenole,

e) Verbindungen mit Epoxycyclohexylgruppierungen, wie 3,4-Epoxycyclohexylcarbonsäure-3',4'-epoxycyclohexylmethyl-ester, 3-(3',4'-Epoxycyclohexyl)-2,4-dioxa-spiro-[5,5]-8,9-epoxyundecan, Adipinsäure-bis-(3,4-epoxycyclohexylmethyl)-ester,

f) Di- bzw. Polyglycidylester mehrwertiger Carbonsäuren, wie Phthalsäure, Terephthalsäure, Δ^4 -Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Trimellitsäure,

g) N-Glycidyl-derivate von Aminen, Amiden und heterocyclischen Stickstoffbasen, wie N,N-Diglycidylanilin, N,N-Diglycidyltoluidin, N,N,N',N'-Tetraglycidyl-bis-(p-aminophenyl)methan; Triglycidylverbindung des p-Hydroxyanilins; Triglycidylisocyanurat; N,N'-Diglycidyläthylenharnstoff; N,N'-Diglycidyl-5,5-dimethylhydantoin, N,N'-Diglycidyl-5-isopropylhydantoin; N,N'-Diglycidyl-5,5-dimethyl-6-isopropyl-5,6-dihydro-uracil.

Es können auch Mischungen der genannten Di- und Polyepoxide eingesetzt werden.

Die Härtung der erfindungsgemässen härtbaren Mischungen zu Formkörpern und dergleichen kann im Temperaturintervall von 80 °C bis 250 °C, vorzugsweise von 120 bis 180 °C, erfolgen.

Um die Gelier- bzw. Härtungszeiten zu verkürzen, können dem Gemisch bekannte Härtungskatalysatoren zugesetzt werden. Geeignete Katalysatoren sind z.B. tertiäre Amine wie Triäthylamin oder Benzyltrimethylamin, Pyridin und substituierte Pyridinderivate, wie z.B. 4-Dimethylaminopyridin, Alkalialkoholate, wie z.B. Natriumhexylat, Imidazole, wie z.B. 2-Äthyl-4-methyl-imidazol oder 1-Methylimidazol, quaternäre Ammoniumsalze, wie z.B. Tetramethylammoniumchlorid oder Benzyltrimethylammoniumchlorid, Lewis-Säuren, wie z.B. Zinn-II-chlorid, Lithiumchlorid, ferner auch Bortrifluorid-ätherat oder N-p-Chlorphenyl-N',N'-dimethylharnstoff («Monuron»).

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemässen Gemische eine Aminoverbindung als Härtungskatalysator.

Die Katalysatoren können in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Reaktionsgemisch, eingesetzt werden.

Die N-Cyanlactame der Formel I sind bekannte Verbindungen und können nach bekannten Methoden hergestellt werden. Sie können aber auch auf die Weise hergestellt werden, dass man eine Verbindung der Formel II



worin in Bezug auf n und die Methylenkohlenstoffatome das unter Formel I angegebene gilt und die Symbole X unabhängig voneinander für ein Halogenatom stehen, in Gegenwart eines anorganischen Halogenwasserstoffakzeptors mit Cyanamid oder einem Cyanamidsalz umsetzt.

Bevorzugt verfährt man so, dass man 1 Mol der Verbindung der Formel II mit 1 Mol Cyanamid in Gegenwart von 2 Mol eines anorganischen Halogenwasserstoffakzeptors oder 1 Mol eines Cyanamidsalzes in Gegenwart von 1 Mol eines anorganischen Halogenwasserstoffakzeptors umsetzt.

Die Symbole X in der Formel II können unabhängig voneinander für Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Chlor oder Brom.

Beispiele für Verbindungen der Formel II sind:

γ -Chlorbuttersäurechlorid, γ -Brombuttersäurechlorid, δ -Chlorvaleriansäurechlorid, δ -Bromvaleriansäurechloride, ϵ -Chlorhexansäurechlorid, ϵ -Bromhexansäurechlorid, γ -Chlorvaleriansäurechlorid sowie die entsprechenden Bromide.

Als Reaktionspartner der genannten ω -Halogenacylhalogenide der Formel II dienen Cyanamid oder Salze des Cyanamids. Das Cyanamid kann in fester Form oder als wässrige Lösung eingesetzt werden. Als Cyanamidsalze kommen Salze mit den Alkali- und Erdalkalimetallen in Frage. Bevorzugt sind die Salze mit den Alkalimetallen, insbesondere mit Natrium und Kalium.

Geeignete Basen als Halogenwasserstoffakzeptoren sind zum Beispiel die Hydroxyde, Carbonate und Bicarbonate der Alkali- und Erdalkalimetalle. Bevorzugt werden Alkalimetallhydroxide, insbesondere Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, als Halogenwasserstoffakzeptor verwendet.

Das Verfahren wird vorzugsweise so durchgeführt, dass man etwa äquivalente Mengen der Reaktanten bei 0–10 °C zusammenführt und das Reaktionsgemisch anschliessend auf 30–100 °C erwärmt.

Die Reaktion kann in einer wässrigen oder organischen Lösung erfolgen. Als organische Lösungsmittel kommen vorzugsweise aprotische Lösungsmittel wie Dimethylformamid und Dimethylacetamid in Frage.

Die N-Cyanlactame der Formel I können durch Eindampfen der Lösung und Extraktion des Rückstandes mit einem organischen Lösungsmittel isoliert werden. Als Lösungsmittel eignen sich mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel, so z.B.: aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Toluol oder Xylol; halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Chlornaphthalin; Äther, wie Diäthyl-, Diisopropyl- und Di-n-butyläther, Dioxan oder Diphenyläther; Ester, wie n-Butylacetat.

Die Verbindungen der Formel II sind bekannt und sind grösstenteils im Handel erhältlich oder können nach bekannten Methoden hergestellt werden.

Die erfindungsgemässen härtbaren Mischungen aus Polyepoxidverbindungen und dem N-Cyanlactam der Formel I können ferner vor der Härtung in irgendeiner Phase mit üblichen Modifizierungsmitteln wie Streck-, Füll- und Verstärkungsmitteln, Pigmenten, Farbstoffen, organischen Lösungsmitteln, Weichmachern, Verlaufmitteln, Thixotropiermitteln,

flammhemmenden Stoffen oder Formtrennmitteln, versetzt werden.

Als Streckmittel, Verstärkungsmittel, Füllmittel und Pigmente, die in den erfindungsgemässen härtbaren Mischungen eingesetzt werden können, seien z.B. genannt: Steinkohlenteer, Bitumen, flüssige Cumaron-Inden-Harze, Textilfasern, Glasfasern, Asbestfasern, Borfasern, Kohlenstofffasern, Cellulose, Polyäthylenpulver, Polypropylenpulver, Quarzmehl, mineralische Silikate, wie Glimmer, Asbestmehl, Schiefermehl, Kaolin, Aluminiumoxidtrihydrat, Kreidemehl, Gips, Antimontrioxid, Bentone, Kieselsäureaerogel, Lithopone, Schwerspat, Titandioxid, Russ, Graphit, Oxidfarben, wie Eisenoxid oder Metallpulver, wie Aluminiumpulver oder Eisenpulver.

Als organische Lösungsmittel eignen sich für die Modifizierung der härtbaren Mischungen z.B. Toluol, Xylol, Butylacetat, Aceton und Methyläthylketon.

Als Weichmacher können für die Modifizierung der härtbaren Mischungen z.B. Dibutyl-, Dioctyl- und Dinonylphthalat, Trikresylphosphat, Trixylenylphosphat und Diphenoxyäthylformal eingesetzt werden.

Als Verlaufmittel beim Einsatz der härtbaren Mischungen speziell im Oberflächenschutz, kann man z.B. Silikone, flüssige Acrylharze, Celluloseacetobutyrat, Polyvinylbutyral, Wachse, Stearate etc. (welche z.T. auch als Formtrennmittel Anwendung finden) zusetzen.

Die Herstellung der erfindungsgemässen härtbaren Gemische kann in üblicher Weise mit Hilfe bekannter Mischaggregate (Rührer, Kneter, Walzen oder im Falle fester Substanzen bzw. Pulver in Mühlen oder Trockenmischern) erfolgen. In manchen Fällen ist ein kurzes Erwärmen des Gemisches erforderlich, um eine genügende Homogenität zu erreichen.

Bei den in den erfindungsgemässen Gemischen verwendeten N-Cyanlactamhärtern der Formel I handelt es sich um latente hochreaktive Härter. Sie sind besonders geeignet zur Herstellung lagerfähiger Einkomponentensysteme.

Die erfindungsgemässen härtbaren Gemische finden ihren Einsatz vor allem auf den Gebieten des Oberflächenschutzes, der Elektrotechnik, des Laminierverfahrens, der Klebstofftechnik und im Bauwesen. Sie können in jeweils dem speziellen Anwendungszweck angepasster Formulierung, im ungefüllten oder gefüllten Zustand, gegebenenfalls in Form von Lösungen oder Emulsionen, als Anstrichmittel, lösungsmittelfreie Beschichtungen, Sinterpulver, Pressmassen, Spritzgussformulierungen, Tauchharze, Giessharze, Imprägnierharze, Schaumstoffe, Filme, Folien, Matrixmaterialien, Bindemittel und Klebstoffe, Werkzeugharze, Laminierharze, Dichtungs- und Spachtelmassen, Bodenbelagsmassen und Bindemittel für mineralische Aggregate verwendet werden.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Die folgenden Prüfmethoden werden dabei angewendet

Torsionsklebefestigkeit

Zur Messung der Torsionsklebefestigkeit werden 5 Hohlzylinder (Aussendurchmesser 12 mm) aus Aluminium mit der zu prüfenden Harzmischung auf eine kräftige Aluminiumplatte geklebt, wobei die Klebeflächen der Zylinder sowie der Platte zuvor nach dem Pickling-Verfahren (1 Std. Chromschwefelsäure bei 60 °C) gereinigt und behandelt werden. Anschliessend werden die Testproben unterschiedlichen Härtungszeiten und -temperaturen unterworfen. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird mittels eines Sechskantrohres ein stetig zunehmendes Torsionsmoment auf die Hohlzylinder ausgeübt. Über einen Hebelarm wird das Drehmoment, welches die Verklebung belastet, von einem Kraftaufnehmer gemessen und elektrisch registriert. Die Schubspannung in der Klebstoffschicht wächst dann bis zum Bruch, wobei die zum Bruch aufzuwendende Kraft in Nmm⁻² registriert wird.

Reaktivität

Zu ihrer Bestimmung dient die Messung der Gelierzeit bei verschiedenen Temperaturen. Dabei wird ein Tropfen der zu prüfenden Mischung auf die Mitte einer auf die gewünschte Temperatur eingestellten Heizplatte gebracht und die Zeit bis zum Gelieren der Probe bestimmt.

Bestimmung der Glasumwandlungstemperatur (GUT)

4 g der Harz/Härter-Mischung werden jeweils in einen dünnwandigen Al-Tiegel mit etwa 5 cm Durchmesser gegossen und darin ausgehärtet. Eine Probe der erhaltenen Scheibe wird zur Bestimmung der GUT des vernetzten Polymeren mit Hilfe der Differential-Thermoanalyse (DTA) entnommen. Im Umwandlungspunkt ändert sich die spezifische Wärme, diese Änderung wird als Wendepunkt in der vom DTA-Gerät [Typ TA 2000 der Fa. Mettler (Greifensee, CH), Aufheizgeschwindigkeit 16 °C/Min.] aufgezeichneten Kurve registriert. Die GUT erlaubt Rückschlüsse auf die Formbeständigkeit des erhaltenen Polymeren in der Wärme.

Prüfung auf Eignung als Klebstoff

Eine kleine Menge der Harz/Härter-Mischung wird jeweils auf die Enden von Prüfstreifen aus Anticorodal B mit den Abmessungen 170 × 25 × 1,5 mm, die vorher durch Schleifen aufgeraut und durch Waschen mit Lösungsmittel entfettet wurden, aufgebracht. Je zwei dieser Prüfstreifen werden mit Hilfe einer Lehre so justiert, dass sich die mit Harz/Härter-Mischung bestrichenen Enden 12 mm überlappen. Sie werden mit einer Klemme so lange fixiert, bis das Klebemittel gehärtet hat. Anschliessend wird die Zugscherfestigkeit der Klebverbindung nach DIN 53 183 geprüft. (DIN = Deutsche Industrie Norm)

Bestimmung der mechanischen und dielektrischen Eigenschaften von Formstoffen

Die Harz/Härter-Mischungen werden von der beim Mischen miteingerührten Luft befreit und dann in Aluminiumformen, die mit Trennmittel vorbehandelt wurden, zur Herstellung von Platten mit den Abmessungen 135 × 135 × 4 mm bzw. 135 × 135 × 2 mm gegossen und unter den in den Beispielen angegebenen Bedingungen ausgehärtet.

Die 4 mm starken Platten dienen zur Herstellung von Prüfkörpern mit den Abmessungen 60 × 10 × 4 mm zur Bestimmung der Biegefestigkeit nach VSM-77 103, der Durchbiegung, der Schlagbiegefestigkeit nach VSM-77 105 und der Gewichtszunahme nach Wasserlagerung. (VSM = Verband Schweizerischer Maschinenindustrieller).

Prüfkörper mit den Abmessungen 120 × 10 × 4 mm dienen zur Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach ISO Norm 75 (ISO = International Standards Organization). Die 2 mm starken Platten dienen zur Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften.

Als Epoxidharz-Komponente in den Beispielen dient ein flüssiger, unmodifizierter Bisphenol-A-diglycidyläther mit einem Epoxidgehalt von 5,3–5,4 Aeq/kg und einer Viskosität von ca. 10 000 mPa s/25 °C.

Teile bedeuten Gewichtsteile, Prozente bedeuten Gewichtsprozente.

Beispiel A**Herstellung von N-Cyanpyrrolidon**

80 g (2 Mol) Natriumhydroxid werden in 500 ml Wasser gelöst, und der Lösung werden nach Abkühlen auf 0 °C 42 g (1 Mol) Cyanamid portionenweise zugegeben. Der klaren und farblosen Cyanamidlösung werden 141,0 g (1 Mol) γ -Chlorbuttersäurechlorid während 2 Stunden bei 0 bis 5 °C zugegeben, wobei auf ausreichende Kühlung geachtet wird. Nach beendetem Zutropfen wird während einer weiteren

Stunde bei gleicher Temperatur gerührt. Anschliessend wird 1 Liter Methylenchlorid zugesetzt, und das Reaktionsgemisch wird während einer Stunde auf Rückflusstemperatur (40 °C) erwärmt. Die beiden klaren und farblosen Phasen werden im Scheidetrichter getrennt, die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel wird am Wasserstrahlvakuum entfernt.

Ausbeute: 110 (99,9% d.Th.). Das Rohprodukt ist eine schwache gelbliche und leicht trübe Flüssigkeit.

Die Hochvakuumdestillation des Rohprodukts ergibt 78,2 g (71% d.Th.) N-Cyanpyrrolidon, das gemäss Gaschromatogramm einen Gehalt von 95,85% an N-Cyanpyrrolidon neben 3,43% eines Isomeren aufweist, als farblose klare Flüssigkeit vom Siedepunkt 92–94 °C/6,67 Pa.

Beispiel B**(Herstellung von Cyanpiperidon)**

59,4 g (1,484 Mol) Natriumhydroxid werden in 370 ml Wasser gelöst, und der Lösung werden nach Abkühlen auf 20 °C 13,2 g (0,742 Mol) Cyanamid portionenweise zugegeben. Der klaren und farblosen Cyanamidlösung werden 115,0 g (0,742 Mol) δ -Chlorvaleriansäurechlorid während einer Stunde bei 0 bis 8 °C zugetropft, wobei eine starke Exothermie festgestellt wird und deshalb intensiv gekühlt werden muss. Nach beendetem Zutropfen wird während einer weiteren Stunde bei 0 °C gerührt. Anschliessend werden 740 ml Methylenchlorid zugegeben, und das Reaktionsgemisch wird während einer Stunde auf Rückflusstemperatur (40 °C) erwärmt. Die beiden Phasen werden im Scheidetrichter getrennt. Die wässrige Phase wird nochmals mit 740 ml Methylenchlorid extrahiert.

Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Wasserstrahlvakuum entfernt. Ausbeute: 79,6 g (86,4% d.Th.). Das Rohprodukt ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit, welche gemäss Gaschromatogramm 79,95% N-Cyanpiperidon enthält. Nach Hochvakuumdestillation werden 44,0 g (47,8% d.Th.) N-Cyanpiperidon, das gemäss Gaschromatogramm einen Gehalt von 99,19% an N-Cyanpiperidon aufweist, als schwach gelbliche klare Flüssigkeit vom Siedepunkt 125 °C/13,3 Pa erhalten.

Beispiel 1

N-Cyanpyrrolidon und das Epoxidharz werden im Molverhältnis 1,84:1 (entsprechend 0,92 Mol Cyanlactam pro Epoxidäquivalent) bei Raumtemperatur vermischt. Der Mischung werden 0,5 Gew.-% Benzyl dimethylamin als Katalysator beigelegt. Die Verklebung erfolgt bei Raumtemperatur. Torsionsklebefestigkeit:

Gehärtet 1 Stunde bei 180 °C: 88,4 Nmm⁻²

Gehärtet 5 Stunden bei 140 °C: 81,5 Nmm⁻²

Beispiel 2

N-Cyancaprolactam und das Epoxidharz werden im Molverhältnis 1,84:1 (entsprechend 0,92 Mol Cyanlactam pro Epoxidäquivalent) bei 40 °C vermischt. Der Mischung werden 0,5 Gew.-% Benzyl dimethylamin als Katalysator beigelegt. Torsionsklebefestigkeit:

Gehärtet 1 Stunde bei 140 °C: 65 Nmm⁻²

Gehärtet 1 Stunde bei 180 °C: 83 Nmm⁻²

Gehärtet 5 Stunden bei 140 °C: 79 Nmm⁻²

Beispiel 3

N-Cyanpiperidon und das Epoxidharz werden im Molverhältnis 1,84:1 (entsprechend 0,92 Mol Cyanlactam pro Epoxidäquivalent) bei Raumtemperatur vermischt. Der Mi-

schung werden 0,6 Gew.-% Benzyl dimethylamin als Katalysator beigelegt. Die Verklebung erfolgt bei Raumtemperatur. Torsionsklebefestigkeit:

Gehärtet 1 Stunde bei 140 °C : 80,8 Nmm⁻²
 Gehärtet 1 Stunde bei 180 °C : 85,1 Nmm⁻²
 Gehärtet 5 Stunden bei 140 °C : 83,3 Nmm⁻².

Beispiel 4

N-Cyancaprolactam wird in unterschiedlichen molaren Mengen mit dem Epoxidharz bei Raumtemperatur vermischt. Die Proben werden jeweils 6 Stunden lang bei 120 °C und anschliessend 6 Stunden lang bei 180 °C gehärtet und geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

Teile					
N-Cyancaprolactam auf 100 Teile Epoxidharz	24,8	37,3	55,9	74,5	89,4
Mol/Epoxidäquivalent	0,33	0,5	0,75	1	1,2
Gelierzzeit bei 180 °C	6'50"	5'40"	5'30"	5'10"	5'50"
140 °C	31'	31'	31'	31'	32'
GUT (°C)	151	188	189	164	166

Beispiel 5

Man verfährt wie im Beispiel 4, jedoch mit dem Unterschied, dass anstelle von N-Cyancaprolactam N-Cyanpyrrolidon verwendet wird. Die Proben werden 6 Stunden bei 180 °C gehärtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

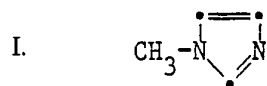
Tabelle 2

Teile					
N-Cyanpyrrolidon auf 100 Teile Epoxidharz	19,8	29,7	44,6	59,4	71,3
Mol/Epoxidäquivalent	0,33	0,5	0,75	1	1,2
Gelierzzeit bei 180 °C	~ 5h	2h5'	1h15'	55'	1h5'
GUT (°C)	95	91	181	152	134

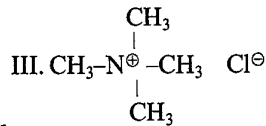
Beispiel 6

100 Teile Epoxidharz werden mit 37,3 Teilen N-Cyancaprolactam (0,5 Mol/Epoxidäquivalent) und gegebenenfalls einem Katalysator bei Raumtemperatur vermischt. Die Prüfergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Als Katalysatoren werden die folgenden Verbindungen eingesetzt:



II. Benzyl dimethylamin



IV. 0,9%ige Na-Hexylatlösung in Hexantriol

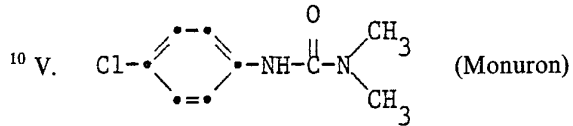


Tabelle 3

Katalysator						
Teile Katalysator	-	I	II	III	IV	V
Gelierzzeit bei 180 °C	-	0,5	0,5	0,05	0,5	1
bei 140 °C	5'40"	1'15"	2'45"	2'	3'30"	4'30"
GUT (°C)	31'	4'30"	12'	9'40"	21'35"	20'
nach Härtung 6h bei 120 °C	68	104	72	66	61	59
GUT (°C)	188	164	166	170	165	170
nach Härtung 6h bei 120 °C + 6h bei 180 °C						

Beispiel 7

Man verfährt wie im Beispiel 6, jedoch mit dem Unterschied, dass anstelle von N-Cyancaprolactam 44,6 Teile N-Cyanpyrrolidon (0,75 Mol/Epoxidäquivalent) verwendet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4

Katalysator			
Gelierzzeit bei 180 °C	-	I	II
bei 140 °C	1h15'	8,50"	14'
GUT (°C)	> 6h	47'15"	57'
nach Härtung 12h bei 120 °C	härtet	122	88
GUT (°C)	nicht		
nach Härtung 6h bei 120 °C + 6h bei 180 °C	180	153	154

Beispiel 8

Je 100 Teile Epoxidharz werden mit 37,3 Teilen N-Cyancaprolactam (0,5 Mol/Epoxidäquivalent) bei Raumtemperatur vermischt. Das eine Gemisch wird ohne Katalysator gehärtet (Gemisch A). Dem anderen Gemisch werden 0,5 Teile des Katalysators II zugefügt (Gemisch B) und anschliessend gehärtet. Die Eigenschaften der erhaltenen Formstoffe sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5
Gemisch

Härtung	A	B	
	6h 120 °C	6h 120 °C 6h 180 °C	6h 120 °C 6h 180 °C
Schlagbiege-(kJ/m ²) festigkeit	9,5	14,5	16
Biegefestigkeit N/mm ²	107*/101**	87	120
Durchbiegung (mm)	6*/7,8**	8,3	6,8
GUT (°C)	6,8	188	104
Wärmeformbeständigkeit (°C)	63	162	94
Zugscherfestigkeit (N/mm ²)	13,1	10,4	17,5
Wasseraufnahme nach Lagerung 4 Tage in H ₂ O bei Raumtemperatur (%)	0,28	0,44	0,33
Wasseraufnahme nach Lagerung 1 h Kochwasser (%)	0,8	0,36	0,78
Dielektr. Verlustfaktor tan δ			
tan δ > 1% oberhalb °C	30 °C	84 °C	53 °C
tan δ > 5% oberhalb °C	58 °C	143 °C	82 °C
Dielektr. Konstante ε bei 23 °C	3,8	3,8	3,9
Spez. Durchgangswiderstand bei 23 °C (Ωcm)	1,2·10 ¹⁶	8,8·10 ¹⁵	·10 ¹⁶

*Wert bei maximaler Last

**Wert beim Bruch

Beispiel 9

(Prüfung der Lagerstabilität)

Lagert man das Gemisch A aus Beispiel 8 bei Raumtemperatur, so wird die Anfangsviskosität von 1500 mPa · s/25 °C erst nach 11 Tagen Lagerzeit verdoppelt. Nach einer Lagerzeit von 150 Tagen ist das System immer noch flüssig (nicht ausgehärtet). Die Ergebnisse der Prüfung sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Der Umsatz wird mittels des Thermoanalyzers TA 2000 gemessen und aus der Abnahme der Enthalpie berechnet (dynamischer Versuch mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 4 °C/Minute).

Tabelle 6

Lagerzeit bei Raumtemp. in Tagen	Zugscherfestigkeit Härtung 8h bei 140 °C (N/mm ²)	Enthalpie kJ/ Epoxydäq.	Umsatz (%)
0	15,7	198,3	–
10	14,1	196,5	0,9
30	13,3	195,9	1,2
40 60	12,5	194,7	1,8
90	12,4	188,3	5,0
150	12,1	186,7	5,9