

(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 277 689 A1

4(51) C 08 G 59/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 G / 322 825 3

(22) 08.12.88

(44) 11.04.90

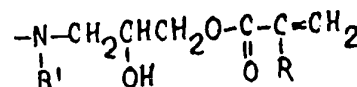
(71) Friedrich-Schiller-Universität Jena, August-Bebel-Straße 4, Jena, 6900, DD

(72) Klee, Joachim, Dr.; Hörhold, Hans-Heinrich, Prof. Dr.; Metzner, Silvia; Rode, Peter, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von methacrylatterminierten Polyaminoalkoholen

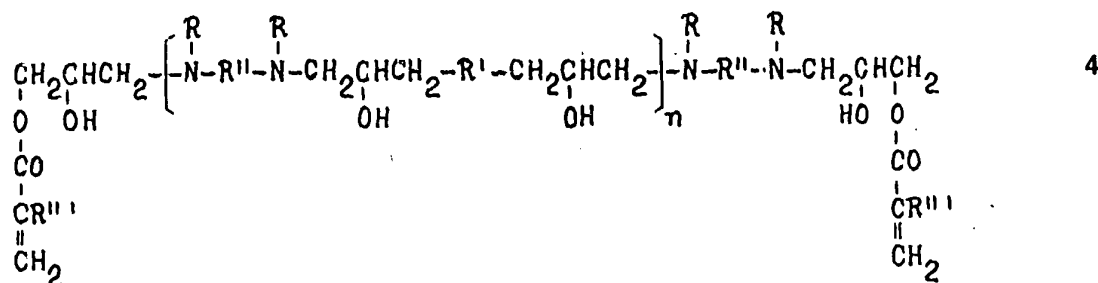
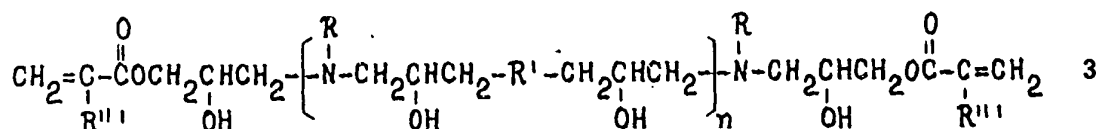
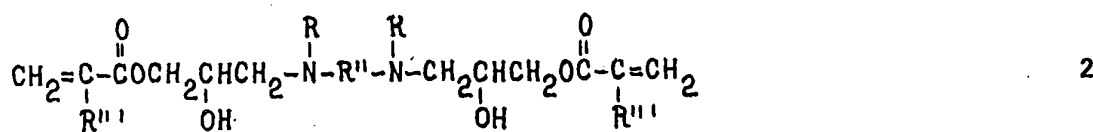
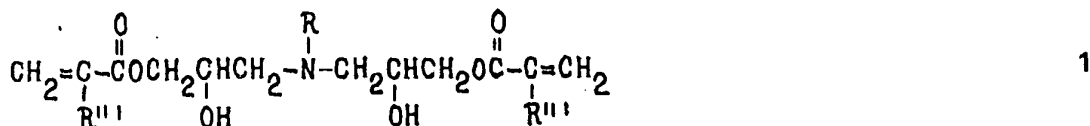
(55) Epoxid-Amin-Prepolymere, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, (meth)acrylatterminierte Prepolymere, photovernetzbare Prepolymere, Composite, Lamine, Klebstoffe, Abdeckmaterialien

(57) Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden (meth)acrylatterminierte langkettige Prepolymere hergestellt, die polymerisationsfähige Endgruppen tragen und somit nachfolgenden radikalischen Vernetzungsreaktionen zugänglich sind. Formel



Patentanspruch:

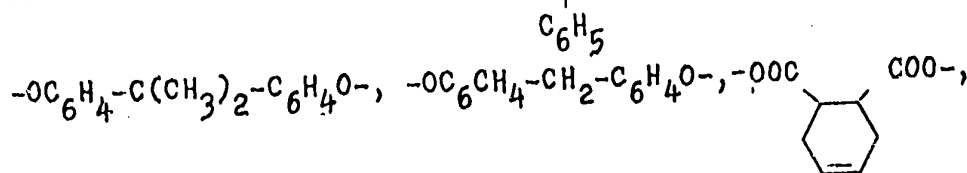
1. Verfahren zur Herstellung von methacrylterminierten Polyaminoalkoholen, **gekennzeichnet dadurch**, daß aminoterminierte Epoxid-Amin-Prepolymere (hergestellt nach DD 217810) bzw. spezielle Amine wie Benzylamin, Cyclohexylamin, Allylamin, 1-Aminoadamantan, N,N'-Dibenzylethylendiamin, N,N'-Dibenzyl-3,6-dioxaoctandiamin-1,8, N,N'-Dibenzyl-5-oxanonandiamin-1,9, N,N'-Dibenzyl-4-4'-diamino-diphenylmethan, N,N'-Diallylethylendiamin mit Glycidylestern der Formel 5 umgesetzt werden, wobei funktionalisierte Prepolymere 1-4 erhalten werden und



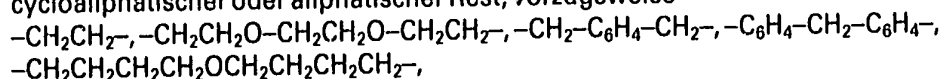
wobei die Reste R' bis R''' dabei folgende Bedeutung haben:

R ist ein substituierter oder unsubstituierter araliphatischer, cycloaliphatischer oder aliphatischer Rest, vorzugsweise C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, CH<sub>2</sub>=CH-CH-,

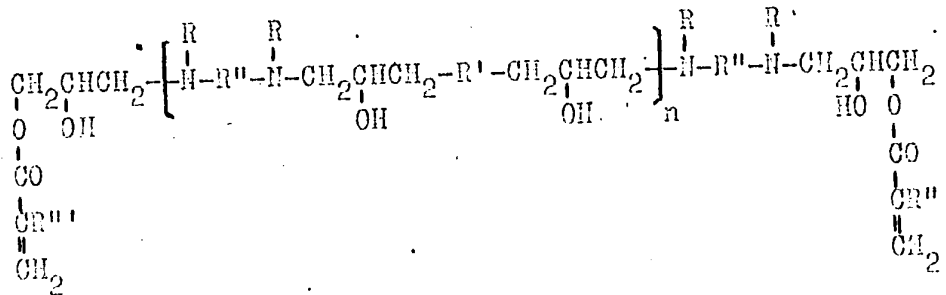
R' ist ein difunktionaler Rest, vorzugsweise -N-



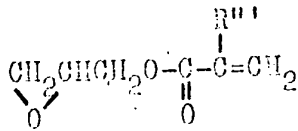
R'' ist ein difunktionaler substituierter oder unsubstituierter aromatischer, araliphatischer, cycloaliphatischer oder aliphatischer Rest, vorzugsweise







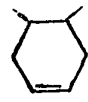
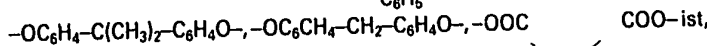
4



5

wobei

- n diskrete Werte mit n = 0, 1, 2 ... oder Durchschnittswerte von n = 0 bis 15 annehmen kann,
- R ein substituierter oder unsubstituierter, araliphatischer, cycloaliphatischer oder aliphatischer Rest ist, vorzugsweise C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-,
- R' ein difunktioneller Rest, vorzugsweise -N-,  
 $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$



COO- ist,

- R'' ein difunktioneller substituierter oder unsubstituierter aromatischer, araliphatischer, cycloaliphatischer oder aliphatischer Rest ist, vorzugsweise -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- und
- R''' ein monofunktioneller Rest ist wie H-, CH<sub>3</sub>-.

Die Herstellung der funktionalisierten Prepolymere erfolgt so, daß äquimolare Mengen an Epoxid-Amin-Prepolymeren und Acryl- oder Methacrylsäureglycidylester thermisch zwischen 20 und 130°C, vorzugsweise zwischen 40 und 100°C, umgesetzt werden. Die Reaktion kann in Substanz (Schmelze) erfolgen, nachdem die Komponenten durch leichtes Erwärmen homogenisiert wurden. Es ist auch möglich, die Umsetzung in Lösung, beispielsweise in THF, Dioxan oder Methylglykol, durchzuführen. Gegebenenfalls werden Katalysatoren oder Beschleuniger zugegeben.

Aus den Reaktionslösungen können die funktionalisierten Prepolymere isoliert werden. Oder es werden beispielsweise nach Zugabe von Photoinitiatoren Filme oder Überzüge gegossen, die photochemisch härtbar sind.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die in den Epoxid-Amin-Prepolymeren gesetzmäßig enthaltenen Restmonomere (primäre Monoamine, diskundäre Diamine) in gleicher Weise mit funktionalisiert werden, bei nachfolgenden Vernetzungsreaktionen mit in die Polymernetzwerke eingebaut werden und so nicht mehr ausdiffundieren können.

Das erfindungsgemäße Verfahren schließt die Umsetzung von ausgewählten Aminen mit Acryl-(Methacryl)säureglycidylestern ein und erfolgt ebenso wie die bereits beschriebenen Reaktionen in Lösung oder Schmelze.

Das erfindungsgemäße Verfahren beinhaltet weiterhin die gleichzeitige Additionspolymerisation von Diepoxiden und Glycidyl(methacrylat)acrylat an primäre Monoamine bzw. diskundäre Diamine. Das Verhältnis von Epoxidgruppen zu NH-Gruppen beträgt dabei 1,0:1,0. Beispielsweise wird durch gleichzeitige Additionspolymerisation von Bisphenol-A-diglycidylether/Benzylamin/Glycidylmethacrylat im Molverhältnis 1:2:2 ein funktionalisiertes Prepolymer mit einer zahlenmittleren Molekülmasse von M<sub>n</sub> 839 erhalten.

Zur photochemischen Härtung von Acrylaten und Methacrylaten werden im allgemeinen aromatische Ketone und Amine, wie Ethanolamin, Triethanolamin, zugesetzt, die jedoch zum Teil aus den Polymeren ausdiffundieren und für eine erhöhte Wasseraufnahme verantwortlich sind. Durch Verwendung der erfindungsgemäßen (meth)acrylatterminierten Telechele anstelle der obengenannten tertiären Amine können diese Nachteile vermieden werden.

**Beispiel 1**

1,30g (1,30mmol) eines Prepolymers (hergestellt aus Bisphenol-A-diglycidylether und Benzylamin im Molverhältnis 2:3 nach DD 217810) und 0,37g (2,60mmol) (2,3-Epoxypropyl)-methacrylat wurden unter leichtem Erwärmen homogen vermischt und vier Stunden bei 60°C zur Reaktion gebracht.

M<sub>n</sub> 1360, T<sub>g</sub> 28°C, T<sub>f</sub> 49-54°C

C<sub>77</sub>H<sub>95</sub>N<sub>3</sub>O<sub>14</sub> 1286,6 Ber. C 71,88 H 7,44 N 3,27

Gef. C 71,52 H 7,53 N 3,48

Das methacrylatterminierte Produkt kann durch thermische oder photochemisch wirksame Initiatoren zu einem glatten Überzug polymerisiert werden.

**Beispiel 2**

5,00 g (11,83 mmol) eines Prepolymeren 2 (hergestellt aus  $\Delta^3$ -Tetrahydrophthalsäurediglycidylester und N,N'-Diallyl-ethylendiamin im Molverhältnis 1:2 nach DD 217810) und 3,36 g (22,67 mmol) (2,3-Epoxypropyl)-methacrylat werden in 30 ml Tetrahydrofuran gelöst und 5 Stunden am Rückfluß erhitzt. Danach wird das modifizierte Prepolymer durch Eintropfen der Reaktionsmischung in Hexan und nachfolgender Trocknung gewonnen.

**Beispiel 3**

1,00 g (3,57 mmol) eines Prepolymeren 2 (hergestellt aus Bisphenol-A-diglycidylether und N,N'-Dibenzylethylendiamin im Molverhältnis 2:3 nach DD 217810) und 1,01 g (7,13 mmol) (2,3-Epoxypropyl)-methacrylat werden nach leichtem Erwärmen homogen vermischt und 3 Stunden bei 100°C zur Reaktion gebracht. Das funktionalisierte Prepolymer weist folgende Charakteristik auf.

T<sub>g</sub> 41°C, T<sub>F</sub> 42–51°C

C<sub>104</sub>H<sub>128</sub>N<sub>6</sub>O<sub>14</sub> 1686,2 Ber. C 74,08 H 7,65 N 4,98  
Gef. C 73,50 H 7,70 N 4,38

**Beispiel 4**

5,000 g (14,69 mmol) Bisphenol-A-diglycidylether, 2,736 g (29,38 mmol) Anilin und 4,176 g (29,38 mmol) (2,3-Epoxypropyl)-methacrylat werden unter leichtem Erwärmen homogen vermischt und während 5 Stunden bei 80°C umgesetzt. Es entsteht ein methacrylatterminiertes Prepolymer, das in CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH (4:1), THF u. a. löslich ist.

M<sub>n</sub> (V. P. O.) 890

C<sub>47</sub>H<sub>58</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub> 811,0 Ber. C 69,61 H 7,21 N 3,45  
Gef. C 69,27 H 7,32 N 3,47

**Beispiel 5**

5,000 g (14,69 mmol) Bisphenol-A-diglycidylether, 3,354 g (58,74 mmol) Allylamin und 12,528 g (88,13 mmol) (2,3-Epoxypropyl)-methacrylat werden unter leichtem Erwärmen homogen vermischt und 4 Stunden bei 80°C umgesetzt. Es entsteht ein zähflüssiges, methacrylatterminiertes Prepolymer.

M<sub>n</sub> (V. P. O.) 685

C<sub>75</sub>H<sub>112</sub>N<sub>4</sub>O<sub>22</sub> Ber. C 63,36 H 7,94 N 3,94  
Gef. C 63,08 H 8,12 N 4,30

**Beispiel 6**

Eine homogene Mischung, bestehend aus 2,00 g N,N'-Dibenzylethylendiamin (8,32 mmol) und 2,36 g (2,3-Epoxypropyl)-methacrylat (1,66 mmol) wird 5 Stunden auf 100°C erhitzt. Das entstandene klare, hochviskose Produkt ist unter anderem in Aceton, Benzen, Chloroform/Methanol (3:1) und Tetrahydrofuran löslich und wird durch folgende Daten charakterisiert.

M<sub>n</sub> 480

C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 524,7 Ber. C 68,68 H 7,68 N 5,34  
Gef. C 68,95 H 8,15 N 5,94

Dieser methacrylatterminierte Poly(tert.aminoalkohol) n = 0 wird mit dem methacrylatterminierten Prepolymer von Beispiel 4 oder Beispiel 1 versiecht und ergibt ein spannungsarm radikalisch polymerisierbares Gemisch.

**Beispiel 7**

2,00 g N,N'-Dibenzyl-3,6-dioxaoctandiamin-1,8 (6,08 mmol) und 1,73 g (2,3-Epoxypropyl)-methacrylat (12,17 mmol) werden gut vermischt und anschließend 8 Stunden bei 80°C erhitzt. Es entsteht ein klares und hochviskoses Produkt, welches löslich ist z. B. in Aceton, Chloroform und Benzen. Folgende Daten charakterisieren das entstandene Produkt.

M<sub>n</sub> 690

C<sub>34</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 612,8 Ber. C 66,64 H 7,90 N 4,57  
Gef. C 66,66 H 8,24 N 4,20

**Beispiel 8**

Eine homogene Mischung, bestehend aus 5,00 g Benzylamin (46,66 mmol) und 13,26 g (2,3-Epoxypropyl)-methacrylat (93,35 mmol) wird 4 Stunden auf 100°C erhitzt. Es entsteht ein klares und hochviskoses Produkt, welches z. B. in Aceton, Benzen u. Tetrahydrofuran löslich ist und durch folgende Daten charakterisiert wird.

M<sub>n</sub> 410

C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>6</sub> 391,5 Ber. C 64,43 H 7,47 N 3,58  
Gef. C 64,32 H 7,98 N 3,67