

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 000 605

A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 78200101.0

(51) Int. Cl.<sup>2</sup>: C 08 G 59/18

(22) Anmeldetag: 17.07.78

(30) Priorität: 18.07.77 CH 8853/77

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
07.02.79 Bulletin 79/3(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE FR GB NL SE(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
Werk Albert Postfach 12  
9101 D-6200 Wiesbaden. (DE)(72) Erfinder: Becker, Wilhelm, Dr.  
Öjendorfer Höhe 37 c  
D-2000 Hamburg 74. (DE)(72) Erfinder: Karasman, Horst  
Walddörfer Strasse 250  
D-2000 Hamburg 70. (DE)

(54) Härtungsmittel für wässrige Epoxydharzdispersionen, deren Herstellung und Verwendung.

(57) Härtungsmittel, das ein Umsetzungsprodukt aus a) mindestens einer Polyepoxydverbindung, b) mindestens einem Polyalkylenpolyätherpolyol und c) mindestens einem Polyamin ist, wobei an die reaktiven Gruppen des Polyamins c) noch d) zur Addition befähigte ungesättigte Verbindungen addiert sind, einem Verfahren zur Herstellung der Härtungsmittel, wobei das Addukt aus den Komponenten a) und b), hergestellt in Gegenwart eines BF<sub>3</sub>-Aminkomplexes als Katalysator, entweder mit c) einer Aminverbindung der Gruppe c<sub>1</sub>) mindestens eines Polyamins und c<sub>2</sub>) einem Addukt von c<sub>1</sub>) mit d) einer ungesättigten Komponente der Formel HC(R<sub>1</sub>)=C(R<sub>2</sub>)-X, wobei R<sub>1</sub> = H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>2</sub> = H, -CH<sub>3</sub> und X = -CN, -COOH, -COOCH<sub>3</sub>, -COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -COOC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -COOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, -CONH<sub>2</sub>, bedeutet, umgesetzt wird, oder das Reaktionsprodukt der Komponenten a), b) und c<sub>1</sub>) mit d) einer ungesättigten Verbindung der Formel HC(R<sub>1</sub>)=C(R<sub>2</sub>)-X umgesetzt wird und die Verwendung der Härtungsmittel zusammen mit polyfunktionellen Epoxydverbindungen a) mit Wasser zur Herstellung von aushärtbaren Dispersionen als Beschichtungs- oder Überzugsmittel.

EP 0 000 605 A1

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, 6230 Frankfurt/Main 80  
Zustellungsadresse: Hoechst Aktiengesellschaft, Werk  
Albert, Postfach 12 9101, 6200 Wiesbaden

Auslandstext zu  
Schweiz 8853/77 vom  
18. Juli 1977  
(Hoe 77/R 006)

Härtungsmittel für wässrige Epoxydharzdispersionen,  
deren Herstellung und Verwendung

Es ist bekannt, daß Polyamidoamine, die freie Amino-  
gruppen enthalten und die aus Alkylenpolyaminen und poly-  
5 merisierten ungesättigten, natürlichen Fettsäuren herge-  
stellt werden, zum Härten von Epoxidharzen verwendet wer-  
den können. (Vergl. Epoxydverbindungen und Epoxydharze  
von Dr. Alfred Paquin, Springer-Verlag Berlin/Göttingen/  
Heidelberg 1958, Seiten 511 bis 516 und Lee & Neville  
10 "Handbook of Epoxy Resins" McGraw-Hill Book Co., New  
York, 1967, 10,1 - 10,12).

Die Härtung von Epoxidharzen mit Addukten, die aus Poly-  
amidoaminen und Polyepoxiden gebildet werden, in Abwesen-  
heit von Wasser ist ebenfalls durch die USA-Patentschrift  
15 3 280 054 bekannt. Zwar wurde in der deutschen Offenle-  
gungsschrift 15 20 918 erwähnt, härtbare, wässrige Dis-  
persionen aus diesen Addukten und Epoxidharzen herzustel-  
len, die hierbei erhaltenen Ergebnisse sind jedoch häufig  
nicht zufriedenstellend wie eigene Prüfungen ergeben ha-  
20 ben. So sind in einigen Fällen die Addukte, besonders die  
aus aromatischen Polyepoxiden herstellen, halbfest und

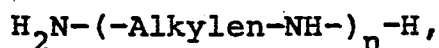
nicht vollständig in wässrigem Milieu dispergierbar, während wässrige Dispersionen, die ein aromatisches Epoxidharz und ein aus einem aliphatischen Polyepoxid hergestelltes Addukt enthalten, häufig unerwünschtes  
5 thixotropes Verhalten besitzen.

In der USA-Patentschrift 3 383 347 ist angegeben, phenol-modifizierte Amine, die Reaktionsprodukte einer primären Aminogruppe eines aliphatischen Polyamins mit einem Phenol oder Reaktionsprodukte eines aliphatischen Poly-  
10 amins mit einem Phenol und einem Aldehyd sein können, als Härtungsmittel zu verwenden. Diese Härtungsmittel führen jedoch zu Epoxidharz-Härter-Emulsionen mit nicht ausreichender Verarbeitungszeit, die sehr spröde Beschichtungen bilden und die außerdem in Gegenwart von Eisen uner-  
15 wünschte rostbraune Verfärbungen aufweisen.

In der deutschen Offenlegungsschrift 19 25 941 werden Epoxidharz-Härter-Emulsionen beschrieben, die als Härterkomponente ein Aminoamid-Addukt enthalten, welches ein Aminoamid einer Fettsäure und eines Alkylenpolyamins dar-  
20 stellt und welches das Reaktionsprodukt des Aminoamids mit 10 - 40 Gewichtsprozent, (bezogen auf das Gewicht der schwer flüchtigen Aminoamid-Addukt-Anteile) Monoepoxid ist, welches aus einem aliphatischen Monoepoxid mit 2 -  
12 C-Atomen oder aus einem durch einen Phenylrest substituierten Monoepoxid besteht.  
25

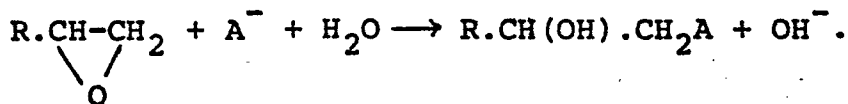
Diese Epoxidharz-Härter-Emulsionen weisen eine relativ große Instabilität auf und scheiden schon innerhalb der Verarbeitungszeit Wasser aus. Die damit hergestellten Beschichtungen bleiben relativ weich und gegenüber mechani-  
30 schen Einflüssen stark empfindlich, so daß sich damit keine ausreichend stabilen Schutzüberzüge herstellen lassen.

In der schweizerischen Patentschrift 487 955 werden, härtbare, wässerige Dispersionen beschrieben, die einen bei Raumtemperatur flüssigen Härter für das Epoxydharz enthalten, wobei im Härter der Wasserstoff direkt am Stickstoff gebunden ist, der durch Addition aus nicht aliphatischem Epoxyd, das nur eine endständige 1,2-Epoxydgruppe pro Molekül enthält, oder aliphatischem Epoxyd, das im Durchschnitt eine oder mehr als eine endständige 1,2-Epoxydgruppe pro Molekül enthält, und einem stöchiometrischen Überschuß eines Poly(aminoamid)-Kondensationsproduktes, welches aus einem Alkylenpolyamin der Formel



worin der Alkylenrest der  thylen-, Propylen-, Butylen-, Pentylen oder Hexylenrest sein kann, n eine ganze Zahl größer als Null bedeutet, und einem Mischpolymerisat einer konjugiert ungesättigten Fettsäure oder eines amidbildenden S urederivates mit einer aromatischen Vinylverbindung, erhältlich ist.

Diese wässerigen Dispersionen enthalten vorzugsweise ferner einen Beschleuniger zur Härtung. Diese Beschleuniger sind Verbindungen, die wenigstens ein tertiäres Aminostickstoffatom und eine phenolische Hydroxylgruppe enthalten. Außerdem enthalten die Dispersionen Orthophosphorsäure oder eine flüssige aliphatische Monocarbonsäure, z. B. Essigsäure. Auch diese Epoxyd-Härter-Dispersionen weisen noch eine ungenügende Stabilität auf und liefern nur relativ weiche und mechanisch empfindliche Schutzüberzüge. Ferner führt die Anwesenheit der dissoziierenden Säuren zu einer Instabilität der Dispersion, da das Säureanion ( $\text{A}^-$ ) mit der Epoxydgruppe nach folgendem Schema reagieren kann und Epoxydgruppen verbraucht:



In der DT-OS 23 32 177 werden Härtungsmittel für wässrige Epoxydharz-Dispersionen beschrieben, die Assoziat sind, aufgebaut aus:

- (1.) Polyamidoamin-Epoxyd-Addukten (1) mit einem stöchiometrischen Überschuß eines Polyamidoamins (1a) aus einem Polyalkylenpolyamin (worin der Alkylenrest aus dem Äthylen-, Propylen-, Butylen-, Pentylen- oder Hexylenrest besteht) und mono-, di- und/oder trimerisierten Fettsäuren oder einem Mischpolymerisat konjugiert ungesättigter Fettsäuren oder amidbildender Fettsäurederivate (worin die Fettsäuren bzw. Fettsäurederivate in der monomeren Form 8 bis 24 Kohlenstoffatome enthalten) davon mit einer aromatischen Vinylverbindung und 5 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Polyamidoamin, einer aliphatischen Epoxydverbindung (1b) mit mehr als 2 endständigen, jedoch höchstens 6 Epoxydgruppen und
- (2.) 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Polyamidoamin, eines Phenol-Formaldehyd-Polyamin-Kondensationsproduktes (2) (wobei das aliphatische, araliphatische, cycloaliphatische oder heterocyclische Polyamin mindestens 2, jedoch höchstens 8 direkt am Stickstoff gebundene Wasserstoffatome enthält) besteht.
- Für die Herstellung von Überzügen ist es jedoch erforderlich, dem Gemisch von Epoxyharzpräpolymer und Härtungsmittel organische wasserverdünnbare Lösungsmittel zuzusetzen, um die Viskosität der Masse zu verringern und sie leichter anwendbar zu machen. Diese organischen Lösungsmittel erleichtern zwar die Anwendung der Massen und ergeben Filme mit guten Eigenschaften, bieten aber eine Reihe schwerwiegender Probleme. Die Lösungsmittel sind kostspielig und gewöhnlich giftig oder entzündlich. Verunreinigungen durch das Lösungsmittel während Herstellung, Lagerung, Transport und letztlich Verwendung der

Massen, Lösungsmitteldämpfe, Lösungsmittelabfälle von Reinigungsanlagen und Verspritzen von Lösungsmittel sind weitere Probleme, deren Lösung oft schwierig und kostspielig ist. Durch diese Nachteile wird die Verwendung der bekannten Epoxyüberzugsmassen beträchtlichen Beschränkungen unterworfen, insbesondere wenn sie im Zusammenhang mit dem Umgang oder der Herstellung von Nahrungsmitteln verwendet werden sollen. Außerdem ist die Reinigung einer Anlage, die mit solchen Überzügen in Kontakt gestanden hat, von beträchtlichen Schwierigkeiten begleitet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein lösungsmittelfreies Härtungsmittel für wässrige Epoxydharz-Dispersionen zur Verfügung zu stellen, das die genannten Nachteile nicht hat und überraschend widerstandsfähige Schutzüberzüge in Verbindung mit wässrigen Epoxydharz-Dispersionen liefert.

Durch die Abwesenheit organischer Lösungsmittel entfallen die durch Geruch, Giftigkeit und Entzündlichkeit verursachten Probleme; ferner können alle Anlagen, die mit Epoxyharzen in Kontakt kommen, durch Waschen mit Wasser gereinigt werden.

Gegenstand der Erfindung sind Härtungsmittel für wässrige Epoxydharz-Dispersionen, wobei das Härtungsmittel ein Umsetzungsprodukt aus

- a) einer Polyepoxydverbindung,
- b) einem Polyalkylenpolyätherpolyol und
- c) einem Polyamin

ist, vorzugsweise ist a) wasserunlöslich und b) wasserlöslich.

Eine Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß das Härtungsmittel aus einem Umsetzungsprodukt besteht, welches aus 20 bis 80 Gew.-% eines Adduktes aus

- a) 2 bis 4 Äquivalenten einer Polyepoxydverbindung und
- b) 0,2 bis 1,5 Äquivalenten eines Polyalkylenpolyätherpolyols durch Umsetzung mit 80 bis 20 Gew.-% der Komponente c), eines aliphatischen, cycloaliphatischen

und/oder heterocyclischen Polyamins oder Polyamingemisches, wobei die eingesetzte Aminmenge in einem 2 bis 10-fachen Überschuß, bezogen auf die zur Umsetzung befähigten Epoxydgruppen und die am Stickstoff befindlichen H-Atome  
 5 verwendet wurde, erhalten worden ist. Vorzugsweise werden 50 bis 70 Gew.-% eines Adduktes aus a) 2,3 - 3,0 Äquivalenten einer Polyepoxydverbindung und b) 0,3 bis 0,8 Äquivalenten eines Polyalkylenpolyätherpolyols mit 50-30 Gew.-% der Komponente c) eines aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder heterocyclischen Polyamins oder Polyamin-  
 10 gemisches, wobei die eingesetzte Aminmenge in einem 5 bis 8-fachen Überschuß, bezogen auf die zur Umsetzung befähigten Epoxyd- und Aminwasserstoffgruppen, umgesetzt.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung ist dadurch  
 15 gekennzeichnet, daß an die reaktiven Gruppen des Polyamin c) noch d) zur Addition befähigte ungesättigte Verbindungen addiert sind, wobei pro am Stickstoff befindlichen H-Atom die Komponente c) vor oder nach der Umsetzung mit dem Addukt aus den Komponenten a) und b) mit bis zu 0,5, vor-  
 20 zugsweise 0,1 - 0,3 Äquivalenten einer zur Addition befähigten ungesättigten Verbindung d) vom Typ  

$$\begin{array}{c} \text{HC}=\text{C}-\text{X} \\ | \quad | \\ \text{R}_1 \quad \text{R}_2 \end{array}$$
 wobei  $\text{R}_1=\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}_2=\text{H}, \text{CH}_3$  und  $\text{X}=\text{CN}, -\text{COOH}, -\text{COOCH}_3, -\text{COOC}_2\text{H}_5, -\text{COOC}_3\text{H}_7, -\text{COOC}_4\text{H}_9, -\text{CONH}_2, -\text{CONHCH}_3$  oder  $-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$  bedeutet,  
 weiter umgesetzt worden ist.

25 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der Härtungsmittel, wie es in den Patentansprüchen 6 bis 8 beschrieben ist. Bevorzugt erfolgt die Umsetzung der Hydroxylgruppen des Polyalkylenpolyätherpolyols mit den Epoxydgruppen bei 20 bis 200°C.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der nach den vorstehend genannten Verfahren erhaltenen Härtungsmittel zusammen mit polyfunktionellen Epoxydverbindungen a) und Wasser sowie gegebenenfalls Emulgiermitteln zur Herstellung von aushärtbaren gegebenenfalls filmbildenden Dispersionen als Beschichtungs- oder Überzugsmittel.

Aus der großen Zahl der polyfunktionellen Epoxydverbindungen a), die mehr als eine 1,2-Epoxydgruppe im Molekül enthalten, vorzugsweise wasserunlöslich sind und welche gemäß der Erfindung zur Adduktbildung mit Polyalkenylpolyätherpolyolen und Aminen zu den erfindungsgemäßen Härtungsmitteln umgesetzt und die ebenfalls zusammen mit den erfindungsgemäßen Härtungsmitteln zur Herstellung von Dispersionen verwendet werden können, seien genannt:

15 Die Epoxyde mehrfach-ungesättigter Kohlenwasserstoffe (Vinylcyclohexen, Dicyclopentadien, Cyclohexadien, Cyclo-dodecadien, Cyclododecatrien, Isopren, 1,5-Hexadien, Butadien, Polybutadiene, Divinylbenzole und dergleichen), Oligomere des Epichlorhydrins und ähnliche, Epoxyäther  
20 mehrwertiger Alkohole (Äthylen-, Propylen- und Butylen-glykole, Polyglykole, Thiodiglykole, Glycerin, Penta-erythrit, Sorbit, Polyvinylalkohol, Polyallylalkohol und ähnliche), Epoxyäther mehrwertiger Phenole (Resorcin, Hydrochinon, Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan, Bis-(4-hy-  
25 droxy-3-methylphenyl)-methan, Bis-(4-hydroxy-3,5-dibrom-phenyl)-methan, Bis-(4-hydroxy-3,5-difluorphenyl)-methan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-äthan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3-methylphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3-chlorphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-  
30 3,5-dichlorphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dichlor-phenyl)-propan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-diphenylmethan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-4'-methylphenylmethan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2,2,2-trichloräthan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-(4-chlorphenyl)-  
35 methan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, Bis-(4-hy-

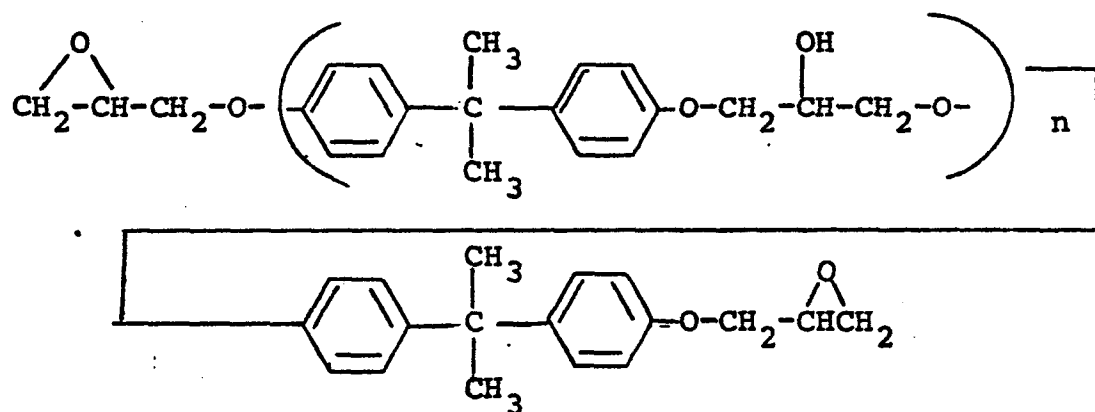
droxyphenyl)-cyclohexylmethan, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2'-Dihydroxydiphenyl, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon sowie deren Hydroxyäthyläther, Phenol-Formaledhyd-Kondensationsprodukte, wie Phenolalkohole, Phenolaldehydharze und ähnliche, S- und N-haltige Epoxyde, (N,N-Diglycidylanilin, N,N'-Dimethyldiglycidyl-4,4-Diaminodiphenylmethan) sowie Epoxyde, welche nach üblichen Verfahren aus mehrfach ungesättigten Carbonsäuren oder einfach ungesättigten Carbonsäureestern ungesättigter Alkohole hergestellt worden sind, Glycidylestern, Polyglycidylester, die durch Polymerisation oder Mischpolymerisation von Glycidylestern ungesättigter Säuren gewonnen werden können oder aus anderen sauren Verbindungen (Cyanursäure, Diglycidylsulfid, cyclischem Trimethylentrисульфон bzw. deren Derivaten und anderen) erhältlich sind.

Die vorstehenden polyfunktionellen Epoxydverbindungen, dieser Ausdruck schließt auch den Begriff Epoxydharz ein, können einzeln oder im Gemisch, gegebenenfalls in Gegenwart von Lösungsmitteln oder Weichmachern, nach dem vorliegenden Verfahren umgesetzt oder zur Herstellung von Dispersionen verwendet werden. Sie können auch in Gemischen mit Monoepoxyden eingesetzt werden. So finden beispielsweise die folgenden Monoepoxyde im Gemisch mit den vorgenannten Epoxydverbindungen Verwendung: epoxidierte ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Butylen-, Cyclohexen-, Styroloxyd und andere), halogenhaltige Epoxyde, wie z. B. Epichlorhydrin, Epoxyäther einwertiger Alkohole (Methyl-, Äthyl-, Butyl-, 2-Äthylhexyl-, Dodecylalkohol und andere), Epoxyäther einwertiger Phenole (Phenol, Kresol sowie andere in o- oder p-Stellung substituierte Phenole), Glycidylester ungesättigter Carbonsäuren, epoxydierte Ester von ungesättigten Alkoholen bzw. ungesättigten Carbonsäuren sowie die Acetale des Glycidaldehyds.

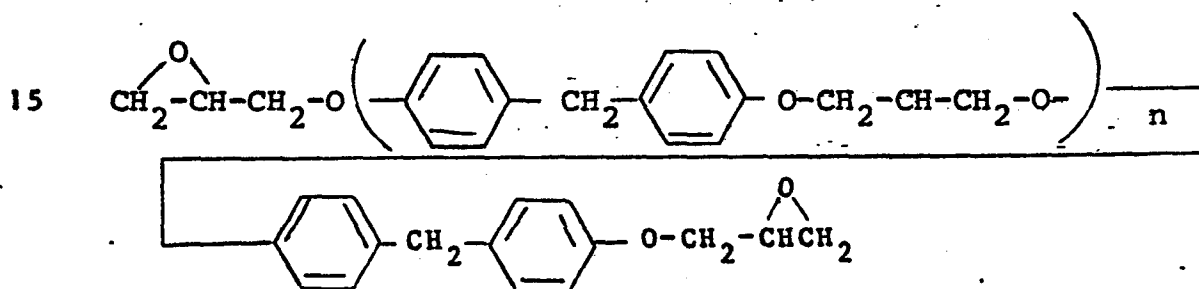
Als bevorzugte mehrwertige Phenole werden eingesetzt:  
 Resorcin und verschiedene Bisphenole, die man durch Kon-  
 densation von Phenol mit Aldehyden und Ketonen wie z. B.  
 Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton, Methyläthylketon u. a.,  
 erhält. Harze dieser Art sind in den USA-Patentschriften  
 2.855.159 und 2.589.245 beschrieben.

Besonders bevorzugte Epoxydharze sind Polyphenol-Glyci-  
 dyl-äther, z. B. das Reaktionsprodukt aus Epichlorhydrin  
 und 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl-)propan (=Bisphenol

A), welches Epoxydharz folgende theoretische Struktur-  
 formel besitzt:



bzw. das Analogon auf Basis von Bisphenol F:



einzelnen oder im Gemisch mit Bisphenol A, worin n 0 oder  
 eine ganze Zahl bis 10 bedeutet. Normalerweise ist n  
 nicht größer als 2 oder 3 und vorzugsweise 1 oder weniger.

Das Epoxydharz hat ein Epoxyd-Äquivalent von 160 - 500.

Zu geeigneten Polyalkylenpolyätherpolyolen b) die für  
 die erfindungsgemäße Herstellung der Härtungsmittel

angewandt werden können und vorzugsweise wasserlöslich sind, gehören beispielsweise die Anlagerungsprodukte eines Alkylenoxyds oder eines Alkylenoxyds mit einem mehrwertigen Alkohol. Geeignete Alkylenoxyde sind beispielsweise Äthylenoxyd, Propylenoxyd, Butylenoxyd, Amylenoxyd und Hetero- oder Blockcopolymere dieser Oxyde, vorzugsweise aber Äthylenoxyd. Als mehrwertige Alkohole sind sowohl aliphatische als auch aromatische Alkohole einzeln oder im Gemisch geeignet, z. B. Äthylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,4-Butylenglykol, 1,3-Butylenglykol, 1,2-Butylenglykol, 1,5-Pentandiol, 1,4-Pentandiol, 1,3-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan, 1,1,1-Trimethyloläthan, Hexan-1,2,6-triol,  $\alpha$ -Methylglucosid, Pentaerythrit und Sorbit.

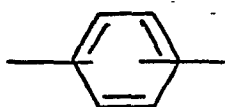
Die Polyalkylenpolyätherpolyole können auch aus anderen Ausgangsstoffen hergestellt werden, z. B. aus Tetrahydrofuran und Alkylenoxid-Tetrahydrofuran-Copolymeren; Epihalogenhydrinen, z. B. Epichlorhydrin sowie Aralkylenoxyden, z. B. Styroloxyd.

Die Polyalkylenpolyätherpolyole können entweder primäre oder sekundäre Hydroxylgruppen aufweisen und sind vorzugsweise Polyäther, die aus Alkylenoxyden mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen hergestellt werden, z. B. Polyäthylenätherglykole, Polypropylenätherglykole und Polybutylenätherglykole. Die Polyalkylenpolyätherpolyole können nach jedem bekannten Verfahren hergestellt werden, z. B. nach dem Verfahren, das von W u r t z 1859 angegeben wurde und in Encyclopedia of Chemical Technology, Bd. 7, S. 257 bis 262, Interscience Publishers, Inc (1951) oder in der USA-Patentschrift 1922 459 beschrieben ist. Die mittlere Molmasse der Komponente b) beträgt 200 bis 10 000, vorzugsweise 800 bis 1 200.

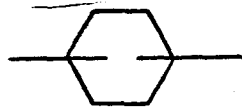
Gemäß der Erfindung können aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische Amine oder deren Gemische als Komponente c) mit den Epoxyd-Polyalkylenpolyätherpolyol-Addukten umgesetzt werden.

5 Als Beispiele seien genannt:

aliphatische, gesättigte oder ungesättigte, bifunktionelle Amine, z. B. niedere aliphatische Alkylen-Polyamine, wie z. B. Äthylendiamin, 1,2-Propylendiamin; 1,3-Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin, Hexamethylendiamin, 2,2,4-(2,4,4-)Trimethylhexamethylendiamin oder 10 Polyalkylen-Polyamine, z. B. homologe Polyäthylen-Polyamine, wie Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Tetraäthylenpentamin oder analoge Polypropylen-Polyamine, wie z. B. Dipropylentriamin, oder Polyoxypropylenpolyamine und Diamine der allgemeinen Formel 15  $H_2N \cdot CH_2 - X - CH_2 \cdot NH_2$ , wobei X die zweiwertigen Reste bedeutet.



,



Im einzelnen seien 1,2-, 1,3- und 1,4-Bis(aminomethyl)- 20 benzol, bzw. Gemische der Isomeren, 1,2-, 1,3- und 1,4-Bis-(aminomethyl-)cyclohexan bzw. Gemische der Isomeren, erwähnt. Weiter können Isophorondiamin (= 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan) und N-Aminoäthylpiperazin eingesetzt werden. Bevorzugte Ver- 25 bindungen der Komponente c) sind jedoch Xylylendiamin, 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexan, 2,2,4-(2,4,4,-)Trimethylhexamethylendiamin oder Polyoxypropylenpolyamin sowie deren Gemische. Es ist möglich, alle genannten Amine vor der Umsetzung mit dem 30 Epoxyd-Polyalkylenpolyätherpolyol-Addukt mit der einfach ungesättigten Verbindung d) vom Typ  $HC=C-X$ ,

R, R

zu sogenannten cyanäthylierten Aminen umzusetzen und diese dann statt der reinen Polyamine einzusetzen. Nachfolgend beschriebener Weg ist jedoch gebräuchlicher. Bevor das Umsetzungsprodukt aus Polyaminen und dem Epoxyd-Polyalkylenpoly-ätherpolyol-Addukt mit der einfach ungesättigten Verbindung umgesetzt wird, kann ggf. mit Wasser auf einen Festkörpergehalt von 50,0 bis 90 Gew.-% verdünnt werden.

Die Umsetzung mit der einfach ungesättigten Verbindung erfolgt durch Zugabe von z. B. Acrylnitril bei 20 bis 70 °C, wobei nach der Zugabe eine Verweilzeit bei erhöhter Temperatur, bevorzugt 50 bis 70 °C angebracht ist. Acryl- oder Methacrylnitril bilden die bevorzugten Verbindungen der Komponente d).

Geeignete  $\text{BF}_3$ -Aminkomplexe sind beispielsweise diejenigen, die aus folgenden Aminen ( $\text{pK}_b$ -Werte in Klammern) und  $\text{BF}_3$  gebildet werden:

n-Amylamin (10,63), Anilin (4,63),  $\beta$ -Phenylalanin = 2-Aminoäthylbenzol (9,84), 2-Äthylbenzimidazol (6,18), Benzylamin (9,33), trans-Bornylamin (10,17), 1-Amino-3-Methylbutan (10,60), 1,4-Diaminobutan (11,15), n-Butylamin (10,77), t.-Butylamin (10,83), n-Butylcyclohexylamin (11,23), Cyclohexylamin (10,66), n-Decylamin (10,64), Diäthylamin (10,49), Diisobutylamin (10,91), Diisopropylamin (10,96), Dimethylamin (10,73), n-Dodecanamin = Laurylamin (10,63), 2-Aminoäthanol (9,50), Äthylamin (10,81), Hexadecanamin (10,63), 1-Aminoheptan (10,66), 2-Aminoheptan (10,88), n-Hexylamin (10,56), 2,4-Dimethylimidazol (8,36), Morpholin (8,33), Methylamin (10,66), n-Nonylamin (10,64), Octadecanamin (10,60), Octylamin (10,65), 3-Aminopentan (10,59), 3-Amino-3-Methylpentan (11,01), n-Pentadecylamin (10,61), Piperazin (9,83), Propylamin (10,71), Pyrrolidin (11,27), Tetradecanamin = Myristylamin (10,62), Tridecanamin (10,63), Triäthyl-

amin (11,01), Trimethylamin (9,81).

Bevorzugt werden  $\text{BF}_3$ -Benzylamin,  $\text{BF}_3$ -Monoäthylamin,  $\text{BF}_3$ -Propylamin und  $\text{BF}_3$ -n-Butylamin eingesetzt.

- Für ein g-Äquivalent einer mit einem g-Äquivalent einer Epoxydgruppe umzusetzenden Hydroxylgruppe werden 100 bis 1, bevorzugt 15 bis 2mMol, des  $\text{BF}_3$ -Aminkomplexes eingesetzt. Die Umsetzung der Hydroxylgruppen mit den Epoxydgruppen kann im Temperaturbereich von 20 bis 200 °C vorgenommen werden. Die Umsetzungstemperatur ist abhängig von dem jeweiligen  $\text{BF}_3$ -Aminkomplex. Beispielsweise liegt die Umsetzungstemperatur bei Verwendung von  $\text{BF}_3$ -Monoäthylamin oder  $\text{BF}_3$ -Benzylamin um 130 °C. Man erwärmt deshalb zweckmäßiger Weise die umzusetzenden Gemische aus Hydroxylgruppen und Epoxydgruppen enthaltenden Verbindungen bis zu derjenigen Temperatur, bei der die Umsetzung mit ausreichender Geschwindigkeit, d. h. in 30 Minuten bis 15 Stunden, abläuft. Die Umsetzung verfolgt man zweckmäßig über die Zunahme des Epoxydäquivalents, das eine Verminderung der Epoxydgruppen anzeigt.
- Die Reaktion kann durch Kühlung unter die Reaktionstemperatur abgebrochen werden.
- Ein Teil des  $\text{BF}_3$ -Amin-Komplexes wird während der Reaktion durch Einbau der Fluoridionen in das Umsetzungsprodukt verbraucht. Ein etwaiger Überschuß des  $\text{BF}_3$ -Amin-Komplexes kann nach Reaktionsablauf durch Zugabe von basisch wirkenden Substanzen wie Bleicherde, Calciumoxyd, Calciumhydroxyd, Bariumoxyd und Bariumhydroxyd im Überschuß zum Komplex unschädlich gemacht werden. Die basisch wirkenden Substanzen werden zusammen mit den aus ihnen und den  $\text{BF}_3$ -Aminkomplexen entstehenden Produkten durch Filtration entfernt. Die Umsetzung des Adduktes, welches noch reaktionsfähige Epoxydgruppen enthält, mit dem Polyamin oder dem Addukt aus Polyamin und Komponente d) wird bei 20 bis 100 °C, vorzugsweise 20 bis 40 °C durchgeführt. Danach ist eine Haltezeit bei erhöhter Temperatur, bevorzugt 50 bis 80 °C, unter Rühren

für 1 bis 3 Stunden angebracht.

Die erfindungsgemäßen Härtungsmittel werden, gegebenenfalls zusammen mit Emulgiermitteln, zur Herstellung von wäßrigen härtbaren Epoxydharzdispersionen verwendet, die als Beschichtungs- oder Überzugsmittel eingesetzt werden.

Die mit den erfindungsgemäßen Härtungsmitteln härtbaren Epoxydharze können weitere Zusätze, wie z. B. Netzmittel, enthalten. Bevorzugte Netzmittel sind die im Handel erhältlichen, nicht ionischen Netzmittel auf der Basis von modifiziertem Alkylphenol, wie z. B. Alkylphenoxypoly-(äthylenoxy-)äthanol, ein Kondensat aus Nonylphenol und Äthylenoxyd, enthaltend 9 - 10 Mol Äthylenoxyd pro Mol Nonylphenol, usw.

Die Epoxydharze gegebenenfalls versetzt mit Verdünnungsmitteln und/oder Netzmitteln, werden im allgemeinen in Wasser eingetragen, so daß die Dispersion vorzugsweise bis zu 50 Gew.-% Wasser enthält. Wenn eine Kombination aus Epoxydharz und erfindungsgemäßem Härtungsmittel als Blockfüllstoff benutzt wird oder wenn Pigmente zugegen sind, kann der Wassergehalt sogar 90 Gew.-% betragen. Wenn farbige Überzugsmischungen aus Epoxydharzen und erfindungsgemäßen Härtungsmitteln hergestellt werden, können verschiedene Zusatzstoffe zu der Dispersion aus Epoxydharz und dem erfindungsgemäßen Härtungsmittel zugesetzt werden. Diese schließen Pigmente wie Titandioxyd, Eisenoxyd, Füllstoffe wie Asbest, Talkum, Mörtel und andere zementähnliche Stoffe, Pigment-Dispergierstoffe und andere herkömmliche Farb- und Überzugshilfsstoffe ein. Die Dispersion aus Epoxydharzen und erfindungsgemäßen Härtungsmitteln auf der Basis von Wasser kann in jeder beliebigen bekannten Weise verwendet werden. Geeignete Methoden schließen ein: Bürstenanwendung, Rollen, Sprühen, Gießüberziehen, Eintauchen, Rakel, Pressen, Spachteln, Elektroabscheidung, Siebdruck usw.

Die Dispersion aus Epoxydharzen und erfindungsgemäßen

Härtungsmitteln kann verwendet werden als Grundlack, Füllstoff, Klarsiegler, Schutzanstrich, Überzüge, Dichtungen, dünne Mörtel, Mörtel usw. Ihre Anwendung ist dort besonders zweckmäßig, wo Korrosionsbeständigkeit erwünscht ist. Die Dispersionen können auch mit Epoxydharz/ Thermoplast-Mischungen, wie Kohlenteer, Vinylpolymerisaten usw. verwendet werden. Sie kann als Bindemittel für Preßkohle, leitende Bodenbeläge und Spachtelmassen, als Klebstoff für Holz, Gewebe, Leder und Metall und für verschiedenartige Schichtträger, wie zementierte Fußböden, Wände, Schwimmbäder, Glas, glasierte Ziegel usw. benutzt werden. Weiter kann die Epoxydharz-Dispersion mit Mörtel oder Zement gemischt werden, wobei das Wasser als Emulsion benutzt wird, um den Zement anzuteigen. Umgekehrt kann das Wasser in der Zementmischung als Lösungsmittel für die Epoxydharz-Dispersion benutzt werden. Ein Zusatz des erfindungsgemäßen Härtungsmittels ermöglicht gleichmäßiges Mischen von Zement und Epoxydharz-Härter-Dispersion. So ist es möglich, Epoxydharz-Härtungsmittel-Dispersion-gehärteten Zement zu erhalten.

### Beispiele

#### Herstellung der Härtungsmittel

- 1 A) 300 g Polyäthylenglykol, mittlere Molmasse 1000 ( $\geq 0,6$  Vale),
- 25        470 g Bisphenol A-Diglycidyläther/Bisphenol F-Diglycidyläther - Gemisch im Verhältnis 60 : 40 Gew.- Teilen mit einem EV-Wert von 180 ( $\geq 2,6$  Vale) und
- 30        2 g  $\text{BF}_3$ -Amin-Komplex (z. B. Anchor 1040) werden in einen 2 l-Dreihalskolben, der mit einem Thermometer und Rührer versehen ist, eingewogen. Der Kolben wird über einen Abscheider an einen Kühler angeschlossen. Unter Stickstoff als Inertgas heizt man in 30' auf 80 °C, wobei
- 35        sich eine homogene Mischung bildet.

- Danach heizt man auf 170 °C und hält diese Temperatur bis der theoretische EV-Wert von  $385 \pm 10$  erreicht ist. Nach 5 Stunden Haltezeit bei 170 °C erhielt man einen EV-Wert von 378.
- 5 Die Viskosität des Produktes bei 25 °C, gemessen im Kugelfallviskosimeter nach Höppler, beträgt 9600 m Pas. Dieses Produkt wird als Vorprodukt für die Herstellung der erfindungsgemäßen Härtungsmittel weiterverwendet.
- 10 1 B) In einem 1 l-Dreihalskolben werden 272 g Xyllylendiamin (4 Vale) vorgelegt, Stickstoff wird übergeleitet und bei Raumtemperatur werden unter Rühren 378 g (1 Val) Vorprodukt nach
- 15 Beispiel 1 A in 15 bis 30' zugesetzt. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 1 Stunde verrührt, wobei die Temperatur auf ca. 60 °C ansteigt. Nach Abfallen der Temperatur wird auf 80 °C ge-
- 20 heizt und 1 Stunde dort gehalten. Das Wasserstoffäquivalentgewicht (HAV) beträgt 93. Dieses Produkt wird mit Wasser 80%ig verdünnt, das HAV beträgt nun 116.
- 25 1 C) 813 g dieser 80%igen wäßrigen Lösung enthalten 7 aktive Aminwasserstoffatome. Bei 60 °C addiert man durch Zutropfen in 30' 74 g Acrylnitril, das entspricht 0,2 Vale Acrylnitril pro Aminwasserstoff. Nach Beendigung der Zu-
- 30 gabe hält man noch 1 Std. bei 60 °C. Das erhaltene Härtungsmittel ist nun 82%ig, hat einen HAV von 159 und eine Viskosität bei 25 °C, gemessen im Kugelfallviskosimeter nach Höppler, von 2330 m Pas.
- 35 2 B) In einem 2 l-Dreihalskolben werden 272 g Xyllylendiamin (4 Vale) vorgelegt, Stickstoff wird übergeleitet und bei Raumtemperatur werden unter Rühren 173 g (1,25 Vale) Vorprodukt nach Bei-

- spiel 1 A in 15 bis 30' zugesetzt. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 1 Stunde verrührt, wobei die Temperatur auf ca. 60 °C ansteigt. Nach Abfallen der Temperatur wird auf 80 °C geheizt und 1 Std. dort gehalten. Das HAV beträgt 111. Dieses Produkt wird mit Wasser 80%ig verdünnt, das HAV beträgt nun 138.
- 2 C) 932 g dieser 80%igen wäßrigen Lösung enthalten 6,75 aktive Aminwasserstoffatome. Bei 60 °C addiert man durch Zutropfen in 30' 71,5 g Acrylnitril, das entspricht 0,2 Vale Acrylnitril pro Aminwasserstoff. Nach Beendigung der Zugabe hält man noch 1 Std. bei 60 °C. Das erhaltene Härtungsmittel ist nun 81%ig, hat einen HAV von 186 und eine Viskosität, gemessen im Kugelfallviskosimeter nach Höppler, von 5150 m Pas.
- 3 A) Beispiel 1 A wurde wiederholt. Nach 4,5 Std. Haltezeit bei 170 °C erhielt man einen EV-Wert von 391.
- 3 B) In einen 2 l-Dreihalskolben werden 136 g Xylylendiamin (2 Vale) und 170 g 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (2 Vale) vorgelegt, Stickstoff wird übergeleitet und bei Raumtemperatur werden unter Rühren 489 g (1,25 Vale) Vorprodukt nach Beispiel 3 A in 15' bis 30' zugesetzt. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 1 Stunde verrührt, wobei die Temperatur auf ca. 60 °C ansteigt. Nach Abfallen der Temperatur wird auf 80 °C geheizt und 1 Stunde dort gehalten. Das HAV beträgt 118. Dieses Produkt wird mit Wasser 80%ig verdünnt, das HAV beträgt 147.
- 3 C) 994 g dieser 80%igen wäßrigen Lösung enthalten 6,75 aktive Aminwasserstoffatome. Bei 60 °C addiert man durch Zutropfen in 30' 71,5 g Acrylnitril, das entspricht 0,2 Vale Acrylnitril pro Aminwasserstoff. Nach Beendigung der Zugabe hält

man noch 1 Std. bei 60 °C.

Das erhaltene Härtungsmittel ist nun 81,5%ig, hat einen HAV von 197 und eine Viskosität, gemessen im Kugelfallviskosimeter nach Höppler, von 13450 m Pas.

- 5 4 A) Es wurde das Produkt aus Beispiel 3 A eingesetzt.
- 4 B) In einen 2 l-Dreihalskolben werden 489 g (1,25 Vale) Vorprodukt nach Beispiel 3 A vorgelegt, Stickstoff wird übergeleitet und bei Raumtemperatur werden unter Rühren nacheinander 136 g Xylylendiamin  
10 (2 Vale) und 170 g 1-Amino -3-aminomethyl- 3,5,5-trimethylcyclohexan (2 Vale) in 10 - 15 Minuten zugesetzt. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 1 Stunde verrührt, wobei die Temperatur auf ca. 65 °C ansteigt. Nach Abfallen der Temperatur wird  
15 auf 80 °C geheizt und 1 Stunde dort gehalten. Das HAV beträgt 118. Dieses Produkt wird mit Wasser 80%ig verdünnt, das HAV beträgt 147.
- 4 C) Es wurde wie unter Beispiel 3 C beschrieben verfahren. Das erhaltene Härtungsmittel ist 81,5%ig,  
20 hat einen HAV von 197 und eine Viskosität, gemessen im Kugelfallviskosimeter nach Höppler, von 13120 m Pas.

5 A und B)

Beispiel 3 A + B wurden wiederholt.

- 25 5 C) 882 g der 80%igen Lösung, wie unter Beispiel 3 B beschrieben, enthalten 6,0 aktive Aminwasserstoffatome. Bei 60 °C addiert man durch Zutropfen in 30 Minuten 79,5 g Acrylnitril, das entspricht 0,25 Vale Acrylnitril pro Aminwasserstoff. Nach Beendigung der Zugabe hält man noch 1 Std. bei  
30 70 °C. Das erhaltene Härtungsmittel ist nun 82%ig, hat einen HAV von 216 und eine Viskosität, gemessen im Kugelfallviskosimeter nach Höppler, von 14520 m Pas.

6 A und B)

Beispiel 1 A + B wurden wiederholt.

5 6 C) 696 g der 80%igen Lösung, wie unter Beispiel 1 B beschrieben, enthalten 6,0 aktive Aminwasserstoffatome. Bei 50 °C addiert man durch Zutropfen in 30 Minuten 79,5 g Acrylnitril, das entspricht 0,25 Vale Acrylnitril pro Aminwasserstoff. Nach Beendigung der Zugabe hält man noch 1,5 Std. bei 70 °C. Das erhaltene Härtungsmittel ist nun 82%ig, 10 hat einen HAV von 175 und eine Viskosität, gemessen im Kugelfallviskosimeter nach Höppler von 3150 m Pas.

15 7 C) 932 g der 80%igen Lösung, wie unter Beispiel 2 B beschrieben, werden mit 89,5 g Acrylnitril (0,25 Vale pro Aminwasserstoff), wie unter Beispiel 5 C beschrieben umgesetzt. Das erhaltene Härtungsmittel ist nun 82%ig, hat einen HAV von 202 und eine Viskosität von 5900 m Pas.

8 - 11)

|    | Beispiel | Vorprodukt | Umsatz                                               | HAV | Viskosität 25 °C |
|----|----------|------------|------------------------------------------------------|-----|------------------|
| 20 | 8 C      | 994 g 4 B  | 89,5 g AN<br>(0,25 Vale<br>pro Amin-<br>wasserstoff) | 205 | 13900 m Pas      |
| 25 | 9 C      | 813 g 1 B  | 37 g AN<br>(0,1 Vale)                                | 135 | 1850 m Pas       |
|    | 10 C     | 932 g 2 B  | 36 g AN<br>(0,1 Vale)                                | 159 | 4640 m Pas       |
|    | 11 C     | 994 g 3 B  | 36 g AN<br>(0,1 Vale)                                | 170 | 12500 m Pas      |

30 Bei den Beispielen 8 C - 11 C wurde wie unter Beispiel 5 C verfahren.

- 12 A) Es wurden 300 g Polyäthylenglykol, mittlere Mol-  
masse 1000 (1 0,6 Vale), 482 g Bisphenol A-Di-  
glycidyläther mit einem EV-Wert von 185 (Viskosi-  
tät 25 °C 9800 m Pas) und 2 g BF<sub>3</sub> -Amin-Komplex  
5 wie unter Beispiel 1 A beschrieben umgesetzt.  
Das Produkt hatte folgende Kenndaten:  
EV-Wert : 388  
Viskosität 25 °C : 13750 m Pas
- 12 B) 388 g dieses Produktes wurden mit 272 g Xylylen-  
10 diamin wie unter Beispiel 1 B beschrieben umge-  
setzt. Die 80%ige Lösung in Wasser hat einen HAV  
von 118.
- 12 C) 590 g der 80%igen Lösung werden nun wie unter  
Beispiel 1 C beschrieben mit 53 g Acrylnitril  
15 (0,2 Vale pro Aminwasserstoff) umgesetzt. Das HAV  
beträgt nun 161, die Viskosität bei 25 °C be-  
trägt 3940 m Pas.

Tabelle 1

Weitere Vorprodukte nach Beispiel 1 A wurden wie folgt hergestellt:

| Beispiel | Polyalkylenpolyol<br>Menge/Vale                                      | mittlere<br>Molmasse | Epoxidharz<br>Menge/Vale       | BF <sub>3</sub> -Amin-<br>Komplex | Endprodukt<br>EV - Wert |
|----------|----------------------------------------------------------------------|----------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| 13 A     | Polyäthylenglykol<br>60 g / 0,6 Vale                                 | 200                  | wie in 1 A<br>470 / 2,6 Vale   | 1,75 g                            | 264                     |
| 14 A     | Polyäthylenglykol<br>150 g / 0,3 Vale                                | 1000                 | wie in 1 A<br>470 g / 2,6 Vale | 2,0 g                             | 267                     |
| 15 A     | Polyäthylenglykol<br>600 g / 0,9 Vale                                | 1000                 | wie in 1 A<br>470 g / 2,6 Vale | 2,0 g                             | 640                     |
| 16 A     | Polyäthylenglykol<br>300 g / 0,6 Vale                                | 2000                 | wie in 1 A<br>470 g / 2,6 Vale | 2,2 g                             | 338                     |
| 17 A     | Polypropylenglykol<br>300 g / 0,6 Vale                               | 1000                 | wie in 1 A<br>470 g / 2,6 Vale | 2,0 g                             | 388                     |
| 18 A     | auf Basis Trimethylol-<br>propan u. Propylenoxid<br>500 g / 0,6 Vale | 2500                 | wie in 1 A<br>470 g / 2,6 Vale | 2,3 g                             | 482                     |
| 19 A     | auf Basis Pentaerythrit<br>u. Propylenoxid<br>90 g / 0,6 Vale        | 600                  | wie in 1 A<br>470 g / 2,6 Vale | 2,2 g                             | 278                     |

Je 1,25 Vale, bezogen auf Epoxydgruppen, der unter Beispiel 13 A bis 19 A aufgeführten Vorprodukte wurden mit 136 g Xylylendiamin (2 Vale) und 170 g 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (2 Vale) nach Beispiel 3 B umgesetzt.

Tabelle 2

Beispiel HAV der 80%igen wäßrigen Lösung

|    |      |     |
|----|------|-----|
| 10 | 13 B | 118 |
|    | 14 B | 119 |
|    | 15 B | 205 |
|    | 16 B | 135 |
|    | 17 B | 147 |
|    | 18 B | 168 |
|    | 19 B | 121 |

15 Die Produkte 13 B bis 19 B wurden nach Beispiel 3 C umgesetzt.

Tabelle 3

Beispiel Produkt Acrylnitril HAV des Endproduktes

|    |      |             |      |     |
|----|------|-------------|------|-----|
| 20 | 13 C | 590 g 13 B  | 53 g | 161 |
|    | 14 C | 595 g 14 B  | "    | 162 |
|    | 15 C | 1025 g 15 B | "    | 270 |
|    | 16 C | 675 g 16 B  | "    | 182 |
|    | 17 C | 735 g 17 B  | "    | 197 |
| 25 | 18 C | 840 g 18 B  | "    | 223 |
|    | 19 C | 605 g 19 B  | "    | 165 |

30 In einen 2 l -Dreihalskolben werden 136 g Xylylendiamin (2 Vale) und 170 g 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (2 Vale) vorgelegt und Stickstoff wird übergeleitet. Bei 60 °C addiert man durch Zugabe von 71,5 g Acrylnitril. Nach Zugabeende

hält man noch 1 Std. bei 60 °C.

5 Zu dieser cyanäthylierten Polyamin-Mischung werden bei Raumtemperatur unter Rühren 489 g (1,25 Vale) Vorprodukt nach Beispiel 3 A in 15' bis 30' zuge-  
setzt. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 1 Std. verrührt, wobei die Temperatur auf ca. 60 °C ansteigt. Nach Abfallen der Temperatur wird auf 80 °C  
10 geheizt und 1 Std. dort gehalten. Danach wird mit Wasser auf 81,5 % Festkörper verdünnt. Das erhaltene Härtungsmittel hat einen HAV von 197 und eine Viskosität, gemessen im Kugelfallviskosimeter nach Höppler, von 13300 m Pas.

#### Herstellung der Epoxydharz-Dispersionen

15 Epoxydharz-Dispersionen, die mit den erfindungsgemäßen Addukten als Härtungsmittel kombiniert werden können, sind u. a. in folgenden Patentschriften beschrieben:

Österreichische Patentschrift 286 647 (=Britische Patentschrift 1.244.424) und Japanische Patentschrift 29.625/71, sowie die Schweizerische Patentschrift 603 738.

Folgende Epoxydharze wurden bevorzugt eingesetzt:

21) Epoxydharz A (EV-Wert ca. 195)

- 72 g eines Epoxydharz-Emulgatorgemisches, bestehend aus
- 25 66 g einer Mischung aus 88 Gew.-% eines Epoxydharzes auf Basis von Bisphenol A und Epichlorhydrin mit einem Epoxydäquivalent von ca. 186 und einer Viskosität von
- 30 9000 m Pas, gemessen bei 25 °C, und 12 Gew.-% 2-Äthylhexylglycidyläther, wurde in der Wärme mit
- 6 g eines Emulgatorgemisches, bestehend aus 2,67g eines Anlagerungsproduktes von 25 - 30 Molen Äthylenoxyd an 1 Mol Abietinsäure,
- 35

1 g eines Anlagerungsproduktes von 30 Molen Äthylenoxyd an 1 Mol p-Nonylphenol

1 g eines Anlagerungsproduktes von 10 Molen Äthylenoxyd an 1 Mol p-Nonylphenol

5 1,33 g n-Dodecylalkohol vermischt

(Diese Mischung entspricht dem Epoxydharz-Emulgator-Gemisch aus Beispiel 7 der schweizerischen Patentschrift 603 738.

22) Epoxydharz B (EV-Wert ca. 185)

10 80 g eines Epoxydharz-Emulgatorgemisches, bestehend aus

75,2 g einer Mischung aus 60 Gew.-% eines Epoxydharzes auf Basis Bisphenol A und Epichlorhydrin und 40 Gew.-% eines Epoxydharzes auf Basis Roh-Bisphenol F und Epichlorhydrin mit einem Misch-Epoxydäquivalent von ca. 180 und einer Viskosität von 6500 m Pas, gemessen bei 25 °C, wurde in der Wärme mit

4,8 g eines Emulgatorgemisches, bestehend aus

20 2,14 g eines Anlagerungsproduktes von 25 - 30 Molen Äthylenoxyd an 1 Mol Abietinsäure,

0,8 g eines Anlagerungsproduktes von 4 Molen Äthylenoxyd an 1 Mol p-Nonylphenol

25 0,8 g eines Anlagerungsproduktes von 10 Molen Äthylenoxyd an 1 Mol p-Nonylphenol

1,06 g n-Dodecylalkohol vermischt

23) Epoxydharz C

30 100 g einer Mischung bestehend aus 60 Gew.-% eines Epoxydharzes auf Basis Bisphenol A und Epichlorhydrin und 40 Gew.-% eines Epoxydharzes auf Basis Roh-Bisphenol F und Epichlorhydrin mit einem Misch-Epoxydäquivalent von ca. 180 und einer Viskosität von 6500 m Pas gemessen bei 25 °C.

24) Epoxydharz D

Epoxydharz auf Basis von Bisphenol A und Epichlorhydrin mit einem Epoxydäquivalent von ca. 185 und einer Viskosität von 9000 m Pas gemessen bei 25 °C.

- 5 25) Je 100 g der bevorzugt eingesetzten Epoxydharze A,B,C und D wurden mit Hilfe eines Rührers mit den erfindungsgemäßen Härtungsmitteln der Beispiele 1 C bis 19 C, 20 und 1 B bis 3 B äquivalent vermischt. Es wurde soviel Wasser zugesetzt, bis die
- 10 Dispersionen 60%ig waren. Die Mengen sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle 4

|    |                             |      |     | Mengen Härtungsmittel<br>pro 100 g Epoxydharz |     |     |   |
|----|-----------------------------|------|-----|-----------------------------------------------|-----|-----|---|
|    |                             |      |     | A                                             | B   | C   | D |
| 15 | Härtungsmittel gemäß Beisp. | 1 C  | 82  | 86                                            | 88  | 86  |   |
|    | " "                         | 2 C  | 95  | 100                                           | 103 | 100 |   |
|    | " "                         | 3 C  | 101 | 106                                           | 109 | 106 |   |
|    | " "                         | 4 C  | 101 | 106                                           | 109 | 106 |   |
| 20 | " "                         | 5 C  | 111 | 117                                           | 120 | 117 |   |
|    | " "                         | 6 C  | 90  | 95                                            | 97  | 95  |   |
|    | " "                         | 7 C  | 104 | 109                                           | 112 | 109 |   |
|    | " "                         | 8 C  | 105 | 111                                           | 114 | 111 |   |
|    | " "                         | 9 C  | 69  | 73                                            | 75  | 73  |   |
| 25 | " "                         | 10 C | 82  | 86                                            | 88  | 86  |   |
|    | " "                         | 11 C | 87  | 92                                            | 94  | 92  |   |
|    | " "                         | 12 C | 83  | 97                                            | 89  | 97  |   |
|    | " "                         | 13 C | 83  | 97                                            | 89  | 97  |   |
|    | " "                         | 14 C | 83  | 97                                            | 90  | 97  |   |
| 30 | " "                         | 15 C | 139 | 146                                           | 150 | 146 |   |
|    | " "                         | 16 C | 93  | 98                                            | 101 | 98  |   |
|    | " "                         | 17 C | 101 | 106                                           | 109 | 106 |   |
|    | " "                         | 18 C | 114 | 120                                           | 124 | 120 |   |
|    | " "                         | 19 C | 85  | 89                                            | 92  | 89  |   |

Tabelle 4 (Forts.)

|                               |     |     |     |     |     |
|-------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Härtungsmittel gemäß Beispiel | 1 B | 60  | 63  | 64  | 63  |
| " " "                         | 2 B | 71  | 75  | 77  | 75  |
| " " "                         | 3 B | 75  | 79  | 82  | 79  |
| " " "                         | 20  | 101 | 106 | 109 | 106 |

Die Dispersionen zeigten eine ausgezeichnete Stabilität innerhalb der Verarbeitungszeit (d. h. bis zum Beginn der Vernetzungsreaktion zwischen Harz- und Härterkomponente), die 30 Minuten bis 5 Stunden betrug.

- 10 Die wäßrigen Dispersionen unter Verwendung des Epoxydharzes A wurden in ca. 200 µm Schichtstärke auf phosphatierte Eisenbleche und Asbest-Zementplatten aufgetragen.

- 15 Die anwendungstechnischen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 5 zusammengefaßt, wobei die Numerierung der Dispersionen mit der Kennzeichnung der Härtungsmittel identisch ist. Als Antrocknung wird der Zeitpunkt bezeichnet, an dem bei Berührung mit dem Finger keine Oberflächenklebrigkeit mehr festgestellt werden kann.
- 20

Tabelle 5 Dispersion mit Epoxidharz A

| Prüfung auf<br>Asbest-Zementplatten         | 1 C     | 2 C      | 3 C     | 4 C             | 5 C     | 6 C     | 7 C     | 8 C     |
|---------------------------------------------|---------|----------|---------|-----------------|---------|---------|---------|---------|
| Trockenzeit                                 | 35'     | 1h30'    | 2h55'   | 3 h             | 3h10'   | 50'     | 1h45'   | 3h10'   |
| Antrocknung                                 | 4h30'   | 5h15'    | 7h20'   | 7h15'           | 7h40'   | 5h10'   | 5h25'   | 7h25'   |
| Durchhärtung                                | ca. 24h | ca. 24 h | ca. 30h | ca. 30h         | ca. 30h | ca. 24h | ca. 24h | ca. 30h |
| Filmbildung                                 |         |          | ←       | ← einwandfrei → |         |         |         |         |
| Filmverlauf                                 |         |          | ←       | ← einwandfrei → |         |         |         |         |
| Glanz                                       |         |          | ←       | ← einwandfrei → |         |         |         |         |
| Prüfung auf<br>Phosphatiertem<br>Eisenblech |         |          |         |                 |         |         |         |         |
| Pendelhärte<br>nach 1 Woche<br>(nach König) | 90 Sek. | 70 Sek.  | 87 Sek. | 90 Sek.         | 95 Sek. | 74 Sek. | 90 Sek. | 97 Sek. |
| Tiefung<br>nach Erich-                      |         |          |         |                 |         |         |         |         |
| 10 mm                                       | 10 mm   | 10 mm    | 10 mm   | 10 mm           | 11 mm   | 12 mm   | 11 mm   | 12 mm   |
| Querschnitt                                 |         |          |         |                 |         |         |         |         |
| 0                                           | 1       | 1        | 1       | 0               | 0       | 0       | 0       | 0       |

Tabelle 5 (Fortsetzung) Dispersion mit Epoxidharz A

Tabelle 5 (Fortsetzung)

|                                       |                 |         |         |         |         |         |         |         |
|---------------------------------------|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Prüfung auf Asbest-Zementplatten      | 9 C             | 10 C    | 11 C    | 12 C    | 13 C    | 14 C    | 15 C    | 16 C    |
| Topfzeit                              | 30'             | 1h20'   | 2h30'   | 25'     | 1h20'   | 1h35'   | 3h55'   | 2h40'   |
| Antrocknung                           | 4h              | 5h      | 6h55'   | 4h      | 5h      | 5h20'   | 9h10'   | 7h      |
| Durchhärtung                          | ca. 24h         | ca. 24h | ca. 24h | ca. 24h | ca. 24h | ca. 24h | ca. 30h | ca. 24h |
| Filmbildung                           | ← einwandfrei → |         |         |         |         |         |         |         |
| Filmverlauf                           | ← einwandfrei → |         |         |         |         |         |         |         |
| Glanz                                 | ← einwandfrei → |         |         |         |         |         |         |         |
| Prüfung auf phosphatiertem Eisenblech |                 |         |         |         |         |         |         |         |
| nach 1 Woche                          |                 |         |         |         |         |         |         |         |
| (nach König)                          | 88 Sek.         | 65 Sek. | 86 Sek. | 68 Sek. | 70 Sek. | 72 Sek. | 95 Sek. | 90 Sek. |
| Tiefung                               |                 |         |         |         |         |         |         |         |
| nach Erichsen                         |                 |         |         |         |         |         |         |         |
| DIN 53156                             | 8,5 mm          | 9 mm    | 9 mm    | 8 mm    | 9 mm    | 9 mm    | 10 mm   | 10 mm   |
| Gitterschnitt                         |                 |         |         |         |         |         |         |         |
| n. DIN 53153                          | 1               | 1       | 0       | 1       | 1       | 1       | 0       | 0       |

## Dispersion mit Epoxidharz A.

Tabelle 5 (Fortsetzung)

| Prüfung auf                                 | 17 C    | 18 C    | 19 C    | 1 B     | 2 B     | 3 B     | 20      |
|---------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Asbest-Zementplatten                        | 2h50'   | 5h55'   | 2h40'   | 25'     | 1h10'   | 2h5'    | 2h55'   |
| Topfzeit                                    | 7h10'   | 11h     | 7h      | 4h      | 5h      | 6h      | 7h15'   |
| Antrocknung                                 | ca. 24h | ca. 36h | ca. 24h | ca. 24h | ca. 24h | ca. 24h | ca. 24h |
| Durchhärtung                                | ca. 24h | ca. 36h | ca. 24h | ca. 24h | ca. 24h | ca. 24h | ca. 24h |
| Filmbildung                                 | ←       | ←       | ←       | ←       | ←       | ←       | ←       |
| Filmverlauf                                 | ←       | ←       | ←       | ←       | ←       | ←       | ←       |
| Glanz                                       | ←       | ←       | ←       | ←       | ←       | ←       | ←       |
| Prüfung auf<br>phosphatiertem<br>Eisenblech |         |         |         |         |         |         |         |
| Pendelhärte<br>nach 1 Woche<br>(nach König) | 90 Sek. | 85 Sek. | 80 Sek. | 86 Sek. | 65 Sek. | 80 Sek. | 86 Sek. |
| Tiefung<br>nach Erichsen                    |         |         |         |         |         |         |         |
| sen                                         | 10 mm   | 9 mm    | 8,5 mm  | 9 mm    | 8 mm    | 9 mm    | 10 mm   |
| DIN 53156                                   |         |         |         |         |         |         |         |
| Gitterschnitt                               |         |         |         |         |         |         |         |
| n. DIN 53153                                | 0       | 1       | 1       | 1       | 1       | 1       | 1       |

Die mit den Epoxydharzen B, C und D hergestellten Dispersionen und die daraus hergestellten Filme, lieferten ähnliche Eigenschaften wie mit Epoxydharz A.

- 26) Je 100 g der bevorzugt eingesetzten Epoxydharze A und C wurden auf einer Walze mit 150 g nichtkreidendem Titandioxyd vom Rutiltyp und 5 g hochdisperser Kieselsäure abgerieben. Mit Hilfe eines Rührers wurden äquivalente Mengen der Härtungsmittel gemäß Beispiel 1 C bis 12 C und 1 B bis 3 B und soviel Wasser zugesetzt, daß 55%ige Dispersionen erhalten werden. Die Mengen sind der nachfolgenden Tabelle 6 zu entnehmen.

Tabelle 6

|                               |      | Mengen Härtungsmittel<br>pro 255 g EP-Harz/TiO <sub>2</sub><br>Kieselsäure-Mischung |     |
|-------------------------------|------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Härtungsmittel gemäß Beispiel |      | A                                                                                   | C   |
| 15                            | 1 C  | 82                                                                                  | 88  |
|                               | 2 C  | 95                                                                                  | 103 |
|                               | 3 C  | 101                                                                                 | 109 |
|                               | 4 C  | 101                                                                                 | 109 |
|                               | 5 C  | 111                                                                                 | 120 |
|                               | 6 C  | 90                                                                                  | 97  |
| 20                            | 7 C  | 104                                                                                 | 112 |
|                               | 8 C  | 105                                                                                 | 114 |
|                               | 9 C  | 69                                                                                  | 75  |
|                               | 10 C | 82                                                                                  | 88  |
|                               | 11 C | 87                                                                                  | 94  |
| 25                            | 12 C | 83                                                                                  | 89  |
|                               | 1 B  | 60                                                                                  | 64  |
|                               | 2 B  | 71                                                                                  | 77  |
|                               | 3 B  | 75                                                                                  | 82  |

- Die Dispersionen zeigten eine ausgezeichnete Stabilität innerhalb der Verarbeitungszeit (d. h. bis zum Beginn der Vernetzungsreaktion zwischen Harz- und Härterkomponente), die 30 Minuten bis 3 Stunden betrug.

Die wäßrigen Dispersionsfarben unter Verwendung des Epoxydharzes C wurden in ca. 100  $\mu$  Schichtstärke auf phosphatierte Eisenbleche und Asbest-Zementplatten aufgetragen. Die anwendungstechnischen Ergebnisse sind in

5 der folgenden Tabelle 7 zusammengefaßt:

Tabelle 7 Dispersion mit Epoxidharz C

| Prüfung auf                                 | 1 C             | 2 C      | 3 C     | 4 C      | 5 C      | 6 C     | 7 C      | 8 C      |
|---------------------------------------------|-----------------|----------|---------|----------|----------|---------|----------|----------|
| Abest-Fe-<br>mentplatten                    |                 |          |         |          |          |         |          |          |
| Topfzeit                                    | 30'             | 1h25'    | 2h50'   | 2h50'    | 3h       | 50'     | 1h40'    | 3h5'     |
| Antrocknung                                 | 3h              | 4h       | 5h      | 5h       | 5h       | 3h      | 4h       | 5h       |
| Durchhärtung                                | ca. 24h         | ca. 24 h | ca. 24h | ca. 24h  | ca. 24h  | ca. 24h | ca. 24h  | ca. 24h  |
| Filmbildung                                 | ← einwandfrei → |          |         |          |          |         |          |          |
| Filmverlauf                                 | ← einwandfrei → |          |         |          |          |         |          |          |
| Glanz                                       | ← einwandfrei → |          |         |          |          |         |          |          |
| Prüfung auf<br>phosphatiertem<br>Eisenblech |                 |          |         |          |          |         |          |          |
| Pendelhärte<br>nach 1 Woche<br>(nach König) | 105 Sek.        | 80 Sek.  | 92 Sek. | 105 Sek. | 110 Sek. | 83 Sek. | 105 Sek. | 112 Sek. |
| Tiefung<br>nach Erich-<br>sen               | 4,5 mm          | 3,5 mm   | 3,5 mm  | 4,6 mm   | 5 mm     | 3,5 mm  | 5 mm     | 5 mm     |
| DIN 53156                                   |                 |          |         |          |          |         |          |          |

Tabelle 7 (Fortsetzung)      Dispersion mit Epoxidharz C

|                                             |          |          |          |                 |          |         |         |
|---------------------------------------------|----------|----------|----------|-----------------|----------|---------|---------|
| Prüfung auf<br>Asbest-Ze-                   | 9 C      | 10 C     | 11 C     | 12 C            | 1 B      | 2 B     | 3 B     |
| mentplatten                                 |          |          |          |                 |          |         |         |
| Topfzeit                                    | 30'      | 1h15'    | 2h30'    | 30'             | 30'      | 1h15'   | 2h      |
| Antrocknung                                 | 3h       | 4h       | 4h30'    | 3h              | 3h       | 4h      | 4h      |
| Durchhärtung                                | ca. 24 h | ca. 24 h | ca. 24 h | ca. 24h         | ca. 24h  | ca. 24h | ca. 24h |
| Filmbildung                                 |          |          |          | ← einwandfrei → |          |         |         |
| Filmverlauf                                 |          |          |          | ← einwandfrei → |          |         |         |
| Glanz                                       |          |          |          | ← einwandfrei → |          |         |         |
| Prüfung auf<br>phosphatiertem<br>Eisenblech |          |          |          |                 |          |         |         |
| Pendelhärte                                 |          |          |          |                 |          |         |         |
| nach 1 Woche                                |          |          |          |                 |          |         |         |
| (nach König)                                | 100 Sek. | 80 Sek.  | 85 Sek.  | 80 Sek.         | 100 Sek. | 82 Sek. | 85 Sek. |
| Tiefung                                     |          |          |          |                 |          |         |         |
| nach Erich-                                 |          |          |          |                 |          |         |         |
| sen                                         |          |          |          |                 |          |         |         |
| DIN 53156                                   | 4 mm     | 3 mm     | 3 mm     | 3 mm            | 4 mm     | 3 mm    | 3 mm    |

Die mit dem Epoxydharz A hergestellte Dispersionsfarbe und die daraus hergestellten Filme zeigten ähnliche Prüfergebnisse wie mit Epoxydharz C.

5 Mit dem Ausdruck "Topfzeit" wurde die Zeit bezeichnet, die verstreicht, bis eine Dispersion aus 50 g des Epoxydharzes, 50 g Wasser und einer äquivalenten Menge des jeweiligen erfindungsgemäßen Härtungsmittels Beispiel 1 C bis 19 C und 1 B bis 3 B geliert ist, bzw. bis die Viskosität der Dispersion  
10 so stark angestiegen ist, daß ihre sachgemäße Verarbeitung nicht mehr möglich ist.

27) Eine Mischung, bestehend aus 80 g feinkörnigem Quarzsand (Korngröße 0,5 mm), 160 g grobkörnigem Quarzsand, 80 g Zement, 11 g des Epoxydharzes B und  
15 11,7 g des erfindungsgemäßen Härtungsmittels gemäß Beispiel 3 C wurden in einem Mischgerät homogen gemischt und mit 80 g Wasser zu einer pastösen Konsistenz verrührt. Diese Masse wurde mit einem Rakel zu  
20 einem etwa 5 mm starken Betonbodenbelag verarbeitet, der nach dem Durchhärten eine ausgezeichnete Öl- und Wasserfestigkeit aufwies. Zug-, Druck- und Biegefestigkeiten der Betonmischung werden durch den Zusatz der Epoxydharz-Härtungsmittel-Dispersion um ca. 20 % verbessert.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Härtungsmittel für wässrige Epoxydharz-Dispersionen, dadurch gekennzeichnet, daß das Härtungsmittel ein Umsetzungsprodukt aus
  - a) mindestens einer Polyepoxydverbindung,
  - 5 b) mindestens einem Polyalkenylpolyätherpolyol und
  - c) mindestens einem Polyaminist.
2. Härtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Härtungsmittel ein Umsetzungsprodukt aus
  - 10 a) mindestens einer wasserunlöslichen Polyepoxydverbindung,
  - b) mindestens einem wasserlöslichen Polyalkylenpolyätherpolyol und
  - c) mindestens einem Polyaminist.
- 15 3. Härtungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es aus einem Umsetzungsprodukt besteht, welches aus 20 bis 80 Gew.-% eines Adduktes aus
  - a) 2 bis 4 Äquivalenten mindestens einer Polyepoxydverbindung und
  - 20 b) 0,2 bis 1,5 Äquivalenten mindestens eines Polyalkylenpolyätherpolyols durch Umsetzung mit80 bis 20 Gew.-% der Komponente c), eines aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder heterocyclischen Polyamins oder Polyamingemisches, wobei die eingesetzte Aminmenge in
  - 25 einem 2- bis 10-fachen Überschuß, bezogen auf die zur Umsetzung befähigten Epoxydgruppen und die am Stickstoffbefindlichen H-Atome, verwendet worden ist, erhalten worden ist.

4. Härtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß an die reaktiven Gruppen des Polyamins c) noch d) zur Addition befähigte ungesättigte Verbindungen addiert sind.

- 5 5. Härtungsmittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß an die Komponente c) vor oder nach der Umsetzung mit dem Addukt aus den Komponenten a) und b) pro am Stickstoff befindlichen H-Atom bis zu 0,5 Äquivalente einer zur Addition befähigten ungesättigten Verbindung
- 10 d) vom Typ  $\text{HC}=\underset{\text{R}_1\text{R}_2}{\text{C}}-\text{X}$ , wobei  $\text{R}_1 = \text{H}, -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}_2 = \text{H}, -\text{CH}_3$  und  $\text{X} = -\text{CN}, -\text{COOH}, -\text{COOCH}_3, -\text{COOC}_2\text{H}_5, -\text{COOC}_3\text{H}_7, -\text{COOC}_4\text{H}_9, -\text{CONH}_2$ , bedeutet, addiert sind.

6. Verfahren zur Herstellung von Härtungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß

- 15 I) in 1. Stufe ein Addukt aus a) mindestens einer Polyepoxydverbindung und b) mindestens einem Polyalkylenpolyätherpolyol mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 10 000 in Gegenwart eines  $\text{BF}_3$ -Amin-Komplexes als Katalysator hergestellt wird
- 20 und dieses anschließend mit c) einer Aminverbindung der Gruppe  $c_1$ ) mindestens eines Polyamins und  $c_2$ ) einem Addukt von  $c_1$ ) mit d) einer ungesättigten Komponente der Formel  $\text{HC}(\text{R}_1)=\text{C}(\text{R}_2)-\text{X}$ , worin  $\text{R}_1, \text{R}_2$  und  $\text{X}$  die oben genannte Bedeutung haben, umgesetzt wird oder
- 25 II) das Reaktionsprodukt der Komponenten a), b) und  $c_1$ ) mit d) einer ungesättigten Verbindung der Formel  $\text{HC}(\text{R}_1)=\text{C}(\text{R}_2)-\text{X}$ , worin  $\text{R}_1, \text{R}_2$  und  $\text{X}$  die oben angegebene Bedeutung haben, umgesetzt wird,
- 30 wobei die Reaktionen bei Einsatz der Komponente d) bei einer Temperatur zwischen 20 und  $70^\circ\text{C}$  durchgeführt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß  
a) 2 bis 4 Äquivalente mindestens einer Polyepoxydverbin-  
dung und b) 0,2 bis 1,5 Äquivalente mindestens eines  
Polyalkylenpolyätherpolyols in Gegenwart eines  $\text{BF}_3$ -Amin-  
5 Komplexes als Katalysator bei einer Temperatur von 20 bis  
200°C umgesetzt werden und die Umsetzung mit c) einer  
Aminverbindung der Gruppe  $c_1$ ) mindestens einem aliphati-  
schen, cycloaliphatischen oder heterocyclischen Poly-  
amin oder  $c_2$ ) einem Addukt von  $c_1$ ) mit d) bei einer  
10 Temperatur von 20 bis 100°C vorgenommen wird, wobei die  
eingesetzte Aminmenge in einem 2- bis 10-fachen Über-  
schuß, bezogen auf die zur Umsetzung befähigten Epoxyd-  
gruppen und die am Stickstoff befindlichen H-Atome ver-  
wendet wird.
- 15 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet,  
daß als Komponente a) Polyphenolglycidyläther mit einem  
Polyalkylenpolyätherpolyol umgesetzt werden.
9. Verwendung der Härtungsmittel gemäß Anspruch 1 bis 5,  
zusammen mit polyfunktionellen Epoxydverbindungen a) und  
20. Wasser zur Herstellung von aushärtbaren Dispersionen als  
Beschichtungs- oder Überzugsmittel.



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT  
0000605

Nummer der Anmeldung

EP 78 20 0101

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                            |                                                                                     |                                           | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. <sup>2</sup> )                                                                                                                                                                                                                                        |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Kategorie                                                                         | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | betrifft Anspruch                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| A                                                                                 | <u>FR - A - 1 558 905 (MINNESOTA)</u><br>* Zusammenfassung, 1 *                     | 1                                         | C 08 G 59/18                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|                                                                                   |                                                                                     |                                           | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. <sup>2</sup> )                                                                                                                                                                                                                                           |
|                                                                                   |                                                                                     |                                           | C 09 D 3/58<br>C 08 L 63/00-<br>C 08 L 63/10<br>C 08 G 59/18                                                                                                                                                                                                                                 |
|                                                                                   |                                                                                     |                                           | KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                            |
|                                                                                   |                                                                                     |                                           | X: von besonderer Bedeutung<br>A: technologischer Hintergrund<br>O: nichtschriftliche Offenbarung<br>P: Zwischenliteratur<br>T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E: kollidierende Anmeldung<br>D: in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L: aus anderen Gründen |
| <p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p> |                                                                                     |                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Recherchenort<br>Den Haag                                                         |                                                                                     | Abschlußdatum der Recherche<br>04-09-1978 |                                                                                                                                                                                                                                                                                              |