CH 636 892 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 08 L 63/00
C 08 G 59/40

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

ETH-BIBLIOTHEK ZÜRICH

(12) **PATENTSCHRIFT** A5

(11) **636 892**

(21) Gesuchsnummer: 11480/78

(22) Anmeldungsdatum: 08.11.1978

(24) Patent erteilt: 30.06.1983

(45) Patentschrift veröffentlicht: 30.06.1983

(73) Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

(72) Erfinder:
Dr. Theobald Haug, Frenkendorf

# (54) Lagerstabile, heisshärtbare Epoxidharzmischungen.

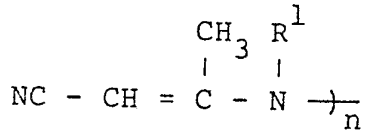
(57) Heisshärtbare Mischungen aus einer oder mehreren Epoxidverbindungen, die durchschnittlich mehr als eine Epoxidgruppe im Molekül aufweisen, und einem oder mehreren β-Aminocrotonsäurederivaten, wie β-Aminocrotonsäurenitril, β-Aminocrotonsäureamid oder β-Aminocrotonsäureester, sowie gegebenenfalls einem Polyamin, Polycarbonsäureanhydrid oder einem Maleinimid. Die neuen härtbaren Mischungen zeichnen sich durch eine hervorragende Lagerstabilität aus, lassen sich gut verarbeiten und ergeben Formstoffe mit guten mechanischen Eigenschaften.

PATENTANSPRÜCHE

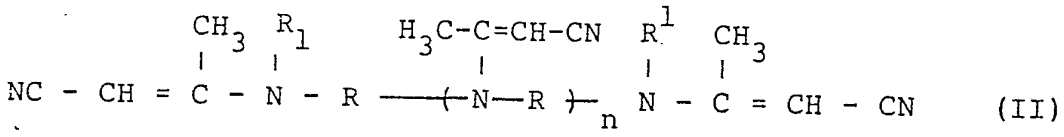
1. Lagerstabile, heisshärtbare Mischungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie enthalten

a) eine Epoxidverbindung mit durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe im Molekül und

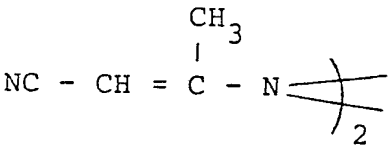
b) ein β-Aminocrotonsäurederivat der Formeln I bis X



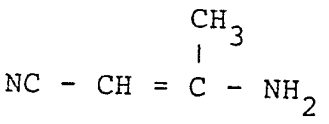
(I)



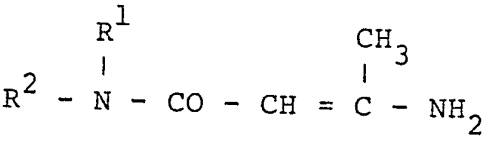
(II)



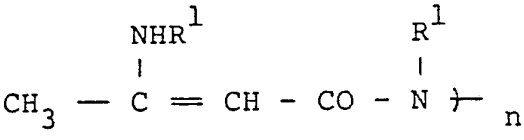
(III)



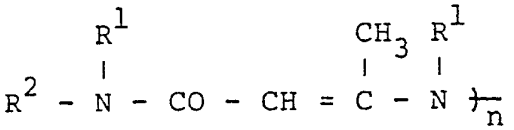
(IV)



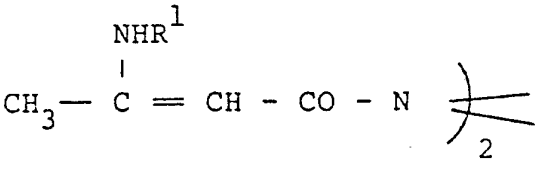
(V)



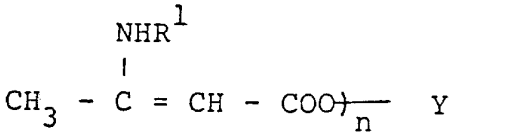
(VI)



(VII)

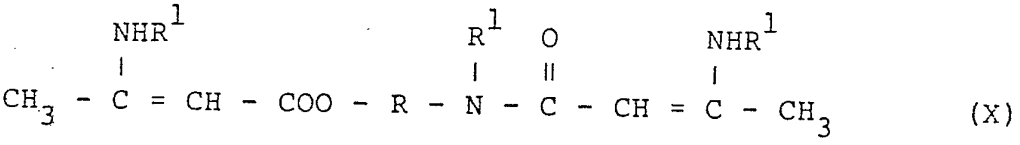


(VIII)



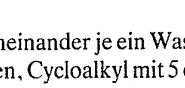
(IX)

oder



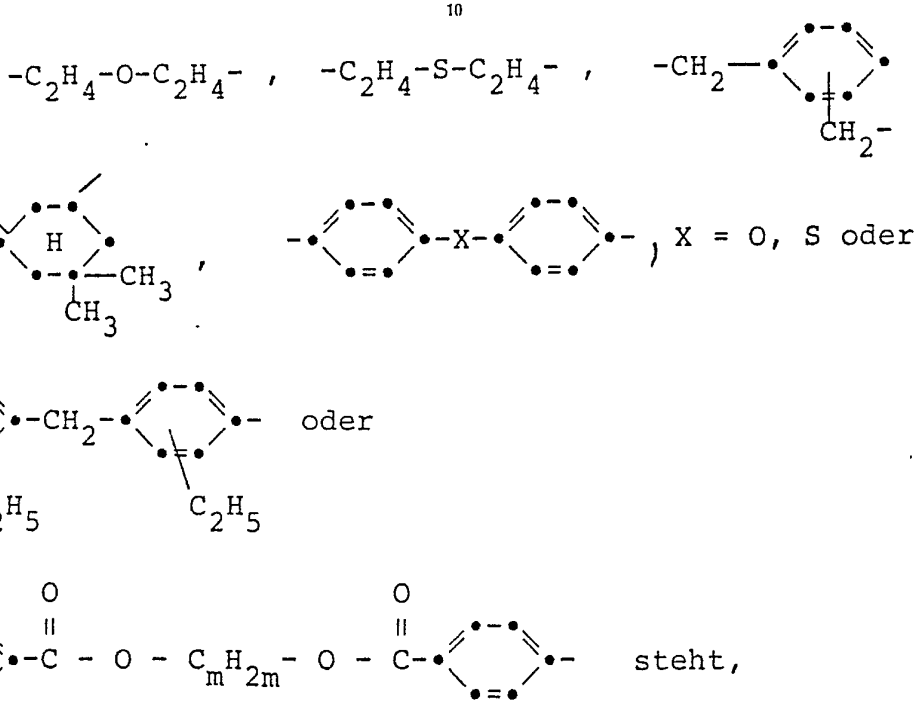
(X)

worin $R^1$ und $R^2$ unabhängig voneinander je ein Wasserstoffatom, Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 der 6 C-Atomen oder Aryl mit 6 bis 10 C-Atomen, Y einen n-wertigen organischen Rest mit 2 bis 30 C-Atomen, R einen aromatischen oder aliphatischen Rest mit bis zu 30 C-Atomen, E zusammen mit den beiden N-Atomen einen heterocyclischen, fünf- oder sechsgliedrigen Ring bedeuten und n für eine Zahl von 1 bis 3 steht, wobei in der härtbaren Mischung pro 1 Äquivalent β-Aminocrotonsäurederivat, enthaltend die Gruppierung

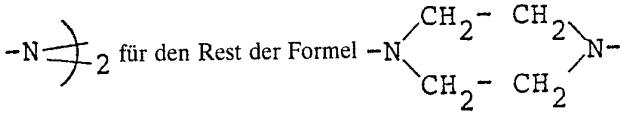


2 bis 8 Epoxidäquivalente vorhanden sind.

2. Mischungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Epoxidverbindung einen Glycidyläther oder eine N-Glycidylverbindung und ein β-Aminocrotonsäurederivat der Formel I, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX oder X enthalten, worin $R^1$ ein Wasserstoffatom und $R^2$ ein Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen bedeuten, Y für Alkylen mit 2 bis 10 C-Atomen, m- oder p-Phenylen oder einen zweiwertigen Rest der Formeln



R einen aliphatischen Rest mit bis zu 10 C-Atomen bedeutet, die Gruppierung



steht und n 2 bedeutet.

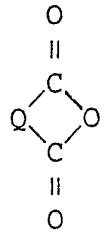
3. Mischungen gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Diglycidyläther zweiwertiger Phenole und ein β-Aminocrotonsäurederivat der Formel I, IV, V oder VI enthalten, worin $R^1$, $R^2$, Y und n die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 2 haben.

4. Mischungen gemäss Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich

c) ein Polyamin der Formel XI

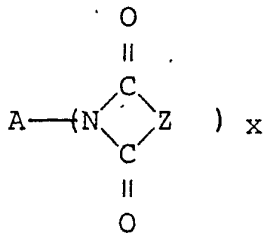
$$G\text{-}(NH_2)_y \qquad (XI)$$

worin der Rest G einen y-wertigen organischen Rest mit 2 bis 40 C-Atomen bedeutet und y für eine Zahl von 2 bis 4 steht, ein Polycarbonsäureanhydrid der Formel XII



(XII)

worin Q für einen Alkylrest mit 1–4 C-Atomen, einen gegebenenfalls substituierten Arylenrest oder einen cycloaliphatischen Rest steht, oder ein Maleinimid der Formel XIII



(XIII)

worin A einen x-wertigen organischen Rest mit 2 bis 30 C-Atomen bedeutet, Z für Vinylen oder Methylvinylen steht und x eine Zahl von 1 bis 3 bedeutet, enthalten.

5. Mischungen gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Epoxidverbindung mit durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe im Molekül, ein β-Aminocrotonsäurenitril der Formel I und ein Polyamin der Formel XI, vorzugsweise ein Diamin, enthalten.

6. Mischungen gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Epoxidverbindung mit durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe im Molekül, ein β-Aminocrotonsäurenitril der Formel I und ein Maleinimid der Formel XIII, vorzugsweise ein Bis-maleinimid, enthalten.

7. Verfahren zur Herstellung von unlöslichen und unschmelzbaren Kunststoffprodukten aus härtbaren Mischungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mischungen im Temperaturbereich von 120 bis 250°C aushärtet.

8. Verfahren gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mischungen im Temperaturbereich von 150 bis 200°C aushärtet.

---

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, lagerstabile und heisshärtbare Mischungen auf Basis von Epoxidharzen und β-Amincrotonsäurederivaten sowie ein Verfahren zur Herstellung von Formstoffen aus diesen härtbaren Mischungen.

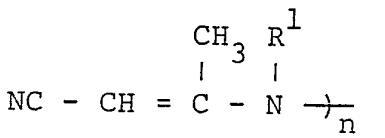
Aus der DD-PS 125275 ist es bekannt, dass polymere Produkte erhalten werden, wenn man Addukte aus Maleinsäureanhydrid und Fettsäuretriglyceriden mit Polyaminocrotonsäureestern in äquivalenten Mengen umsetzt. Als Polyaminocrotonsäureester werden hierbei Kondensationsprodukte aus mindestens bifunktionellen Aminen und β-Ketoestern verstanden. Es wird dort ferner offenbart, dass die aus Maleinsäureaddukten und Polyaminocrotonsäureestern bestehenden Mischungen auch mit epoxidgruppenhaltigen Verbindungen modifiziert werden können. Bei Übertragung der dort angewendeten Äquivalentverhältnisse und unter Anwendung des im Beispiel 1 der DD-PS 125275 eingesetzten Hexamethylen-bis-aminosäureesters auf konventionelle, Hexahydrophthalsäureanhydrid und Bisphenol A-diglycidyläther enthaltende härtbare Epoxidharzmischungen lassen sich unter diesen Bedingungen keine Vorteile erzielen, da die aus diesen Epoxidharzmischungen hergestellten Formstoffe weich sind und bei stärkerer Deformation brechen.

Es wurde nun gefunden, dass bestimmte β-Aminocrotonsäurederivate wertvolle Epoxidharzhärtungsmittel darstellen, wenn diese in bezug auf die Epoxidharzkomponente in geringerer als äquivalenter Menge, d. h. in äquivalentem Unterschuss eingesetzt werden. Die aus Epoxidharzen und β-Aminocrotonsäurederivaten bestehenden härtbaren Mischungen zeichnen sich ferner durch eine vorteilhafte Lagerstabilität und gute Verarbeitbarkeit aus.

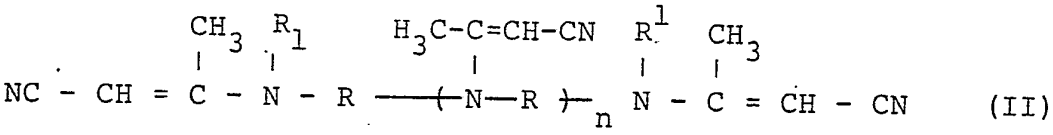
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit lagerstabile, heisshärtbare Mischungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie enthalten

a) eine oder mehrere Epoxidverbindungen mit durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe im Molekül und

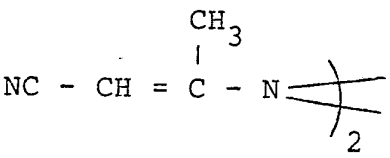
b) ein oder mehrere β-Aminocrotonsäurederivate der Formeln I bis X



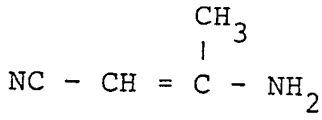
(I)



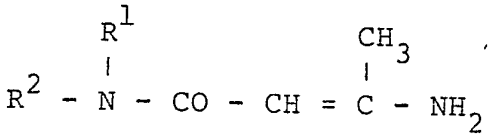
(II)



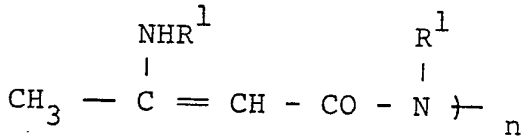
(III)



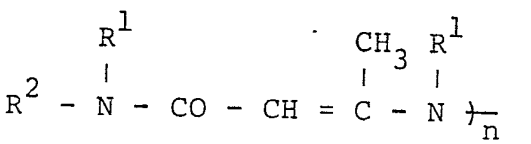
(IV)



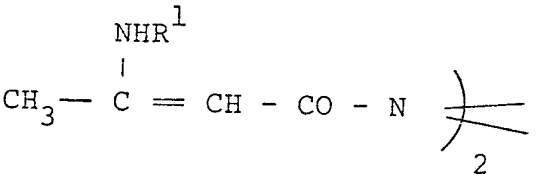
(V)



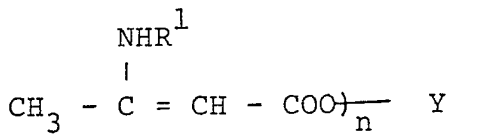
(VI)



(VII)

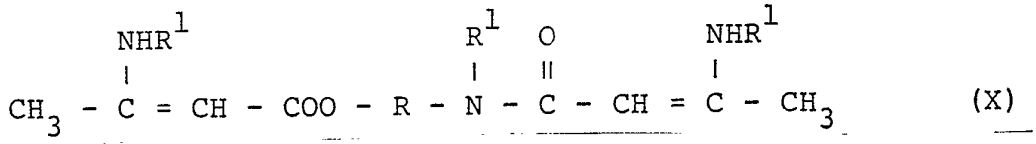


(VIII)



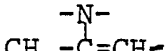
(IX)

oder



(X)

worin $R^1$ und $R^2$ unabhängig voneinander je ein Wasserstoffatom, Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 6 C-Atomen oder Aryl mit 6 bis 10 C-Atomen, Y einen n-wertigen organischen Rest mit 2 bis 30 C-Atomen, R einen aromatischen oder aliphatischen Rest mit bis zu 30 C-Atomen, E zusammen mit den beiden N-Atomen einen heterocyclischen, fünf- oder sechsgliedrigen Ring bedeuten und n für eine Zahl von 1 bis 3 steht, wobei in der härtbaren Mischung pro 1 Äquivalent β-Aminocrotonsäurederivat, enthaltend die Gruppierung

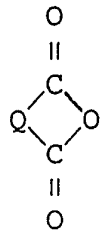


2 bis 8, vorzugsweise 3 bis 5 Epoxidäquivalente vorhanden sind.

Gegebenenfalls enthalten die härtbaren Mischungen noch c) en Polyamin der Formel XI

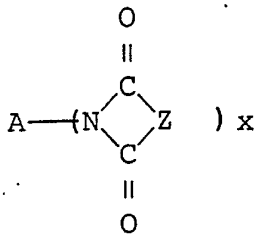
$$G-(NH_2)_y \qquad (XI)$$

worin der Rest G einen y-wertigen organischen Rest mit 2 bis 40 C-Atomen bedeutet und y für eine Zahl von 2 bis 4 steht, ein Polycarbonsäureanhydrid der Formel XII



(XII)

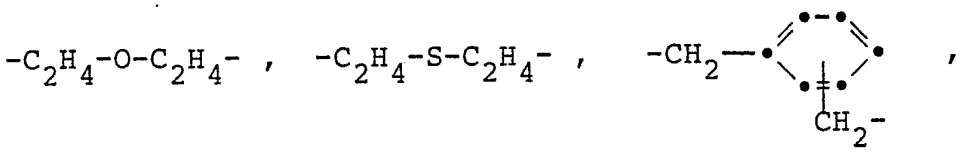
worin Q für einen Alkylenrest mit 1–4 C-Atomen, einen gegebenenfalls substituierten Arylenrest oder einen cycloaliphatischen Rest steht, oder ein Maleinimid der Formel XIII



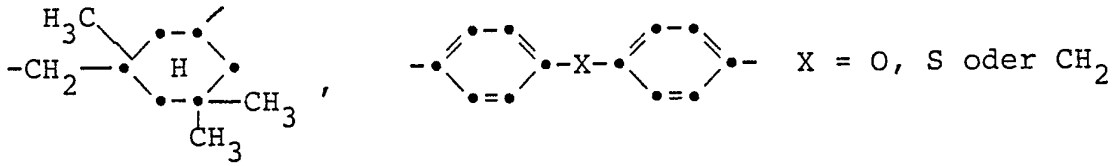
(XIII)

worin A einen x-wertigen organischen Rest mit 2 bis 30 C-Atomen bedeutet, Z für Vinylen oder Methylvinylen steht und x eine Zahl von 1 bis 3 bedeutet.

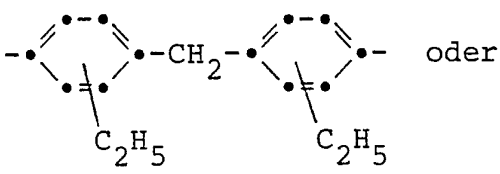
Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemässen Mischungen als Epoxidverbindung einen Glycidyläther oder eine N-Glycidylverbindung und ein β-Aminocrotonsäurederivat der Formel I, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX oder X, worin $R^1$ ein Wasserstoffatom und $R^2$ ein Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen bedeuten, Y für Alkylen mit 2 bis 10 C-Atomen, m- oder p-Phenylen oder einen zweiwertigen Rest der Formeln



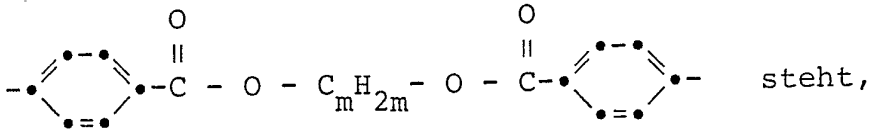
,



X = O, S oder $CH_2$

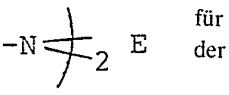


oder

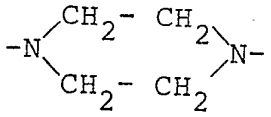


steht,

m = 2 bis 8
R einen aliphatischen Rest mit bis zu 10 C-Atomen bedeutet, die Gruppierung



für den Rest der Formel



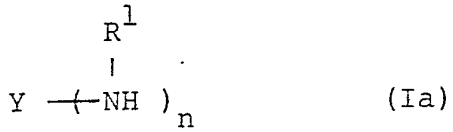
steht und n 2 bedeutet.

In einer besonderen Ausführungsform bestehen die erfindungsgemässen Mischungen aus Diglycidyläthern zweiwertiger Phenole und β-Aminocrotonsäurederivaten der Formeln I, IV, V oder VI, worin $R^1$, $R^2$, Y und n die gleiche Bedeutung wie in der bevorzugten Ausführungsform haben.

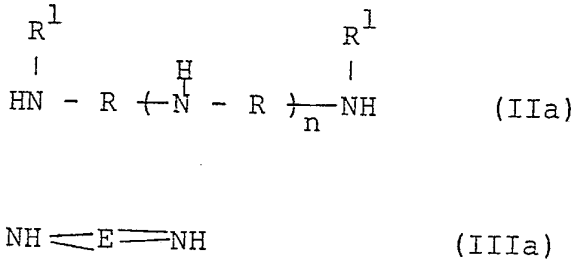
Als Epoxidverbindung a), die mit den β-Aminocrotonsäurederivaten der Formeln I bis X gehärtet werden können, eignen sich alle bekannten Klassen von Epoxidharzen. Vor allem kommen Epoxidverbindungen mit durchschnittlich mehr als einer an ein Heteroatom (z. B. Schwefel, vorzugsweise Sauerstoff oder Stickstoff) gebundenen Glycidylgruppe, β-Methylglycidylgruppe oder 2,3-Epoxycyclopentylgruppe in Frage; genannt seien insbesondere die Di- bzw. Polyglycidyläther von mehrwertigen aliphatischen Alkoholen, wie 1,4-Butandiol, oder Polyalkylenglykolen, wie Polypropylenglykole; Di- oder Polyglycidyläther von cycloaliphatischen Polyolen, wie 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan; 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-hydroxylphenyl)-äthan oder von unter sauren Bedingungen erhaltenen Kondensationsprodukten von Phenolen mit Formaldehyd, wie Phenol-Novolake und Kresol-Novolake; Di- bzw. Poly-(β-methylglycidyl)äther der oben angeführten mehrwertigen Alkohole oder mehrwertigen Phenole und die N-Glycidylderivate von Aminen, Amiden und heterocyclischen Stickstoffbasen, wie N,N-Diglycidylanilin, N,N-Diglycidyltoluidin, N,N,N',N'-Tetraglycidyl-bis(p-aminophenyl)-methan; 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-dihydrouracil.

Geeignete Epoxidverbindungen sind ferner Polyglycidylester von mehrwertigen Carbonsäuren, wie Phthalsäure, Terephthalsäure, $\Delta^4$-Tetrahydrophthalsäure und Hexahydrophthalsäure; sowie alicyclische Diepoxide, wie Vinylcyclohexendioxid, Limonendioxid, Dicyclopentadiendioxid, Äthylenglykol-bis-(3,4-epoxytetrahydrodocyclopentadien-8-yl)-glycidyläther, sowie Verbindungen mit zwei Epoxycyclohexylresten, wie Diäthylenglykol-bis-(3,4-epoxycyclohexancarboxylat), Bis 3,4-(epoxycyclohexylmethyl)succinat, 3',4'-Epoxy-6'-methylcyclohexymethyl-3,4,-epoxy-6-methyl-cyclohexan-carboxylat und 3',4'-Epoxyhexahydrobenzal-3,4-epoxycyclo-hexan-1,1-dimethanol.

Das mit Formel IV angegebene β-Aminocrotonsäurenitril ist bekannt. Ebenfalls stellen die N-Alkylen- oder N-Arylen-poly-(β-aminocrotonsäurenitrile) der Formeln I bis III bekannte Verbindungen dar. Die Crotonsäurenitrile der Formeln I bis III können nach den in «Journal für praktische Chemie», Band 78 (1908), Seite 497, oder in «Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft», Band 60 (1927), Seite 1826, beschriebenen Verfahren hergestellt werden, indem man β-Aminocrotonsäurenitril mit Polyaminen der Formeln Ia bis IIIa



(Ia)



(IIa)



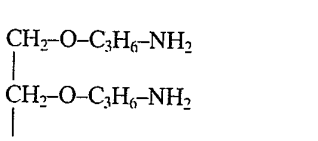
(IIIa)

worin Y, R, $R^1$, n und E die gleiche Bedeutung wie in den Formeln I bis III haben, unter Abspaltung von Ammoniak umsetzt.

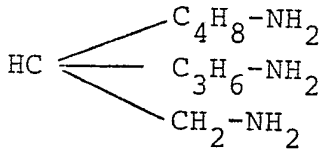
Als Beispiele für Amine der Formel Ia seien genannt: Äthylendiamin, Butylendiamin, Hexamethylendiamin, 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, Octamethylendiamin, Decamethylendiamin, Dodecamethylendiamin, 2,2-Dimethyl-1,3-diaminopropan, 2,5-Dimethyl-1,5-diaminoheptan, 2,5-Dimethyl-1,6-diamino-hexan, 2,5-Dimethyl-1,7-diaminoheptan, 3,3,5-Trimethyl-1,6-diaminohexan, 1,2-Bis-(3-aminopropoxy)-äthan, 3-Methoxy-1,6-diaminohexan, $H_2N(CH_2)_3O(CH_2)_3NH_2$, $H_2N(CH_2)_3NH_2$, $H_2N–C_2H_4–S–C_2H_4–NH_2$, $H_2N(CH_2)_3N(CH_2)_3NH_2$, 4,4-Diaminodicyclohexylmethan, 1,4-Diamino-cyclohexan, m-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin, 4,4'-Diamino-diphenylmethan, 3,3'-Dichlor-4,4'-diaminodiphenylmethan, Bis-(4-aminophenyl)-2,2-propan, 4,4'-Diaminodiphenyläther, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, 1,5-Diaminoaphthalin, m-Xylylendiamin, p-Xylylendiamin, Bis-(γ-aminopropyl)-5,5-dimethyl-hydantoin, 4,4'-Diaminotriphenylphosphat, 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin («Isophorondiamin»), 4,4'-Methylen-bis-(2-methylcyclohexylamin), 4-Amino-3-aminomethylpiperidin, N-substituierte 3-Amino-4-aminomethylpyrrolidine, Phenylindandiamin, 2,5-Di-(ω-aminoalkyl)-pyrazin, Bis-(p-aminobenzoesäureester) oder Bis-(anthranilsäureester) von aliphatischen Diolen sowie disekundäre Diamine, wie N,N'-Di-(cyclohexyl)-hexamethylendiamin oder N,N'-Di-(cyclopentyl)-hexamethylendiamin.

Als Beispiele für dreiwertige Amine der Formel Ia seien genannt: 1,2,4-Triaminobenzol, 1,3,5-Triaminobenzol, 2,4,6-Triaminotoluol, 2,4,6-Triamino-1,3,5-trimethylbenzol, 1,3,7-Triaminoaphthalin, 2,4,4'-Triaminodiphenyl, 3,4,6-Triaminopyridin, 2,4,4'-Triaminophenyläther, 2,4,4'-Triaminodiphenylmethan, 2,4,4'-Triaminodiphenylsulfon, 2,4,4'-Triaminobenzophenon, 2,4,4'-Triamino-3-methyl-diphenylmethan, N,N,N-Tri(4-aminophenyl)-amin, Tri-(4-aminophenyl)-methan, Tri-(4-aminophenyl)-phosphat, Tri-(4-aminophenyl)-phosphit, Tri-(4-aminophenyl)-thiophosphat sowie

$O=P(O–CH_2–CH_2–NH_2)_3$,



$CH_3–CH_2–C(CH_2–O–C_3H_6–NH_2)_3$



und

1,8-Diamino-4-aminomethyl-oktan.

Als Amine der Formel IIa sind zum Beispiel die Dialkylentriamine und Trialkylentetramine geeignet, vorzugsweise solche

mit einem 2 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylenrest, wie zum Beispiel Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin oder Tributylentetramin.

Als Amine der Formel IIIa seien Piperazine, Tetrahydropyridin und Imidazolidin genannt.

Die β-Aminocrotonsäureamide der Formel V sind bekannt und werden durch Umsetzung der β-Aminocrotonsäure mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen erhalten. Als Beispiele für Verbindungen der Formel V seien genannt β-Aminocrotonsäuremonomethylamid, β-Aminocrotonsäureisopropylamid, β-Aminocrotonsäure-n-butylamid, β-Aminocrotonsäuredimethylamid, β-Aminocrotonsäurediäthylamid, β-Aminocrotonsäureanilid, β-Aminocrotonsäurehexylamid und β-Aminocrotonsäuremorpholid.

Die β-Aminocrotonsäurederivate der Formeln VI bis X gehören ebenfalls zu einer bekannten Verbindungsklasse und lassen sich entsprechend den in «Liebigs Annalen», Band 213, Seite 171 oder in «Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft», Band 20, Seite 274 (1887) beschriebenen Verfahren herstellen, indem man die entsprechenden β-Ketocarbonsäureester bzw. -amide mit Ammoniak, Mono- oder Diaminen umsetzt.

Als Beispiele für Verbindungen der Formel VI seien genannt: N,N'-Bis-(β-aminocrotonyl)-äthylendiamin, N,N'-Bis-(β-aminocrotonyl)-hexamethylendiamin, N,N'-Bis-(β-aminocrotonyl)-2,4,4-trimethylhexamethylendiamin, N,N'-Bis-(β-aminocrotonyl)-dodecamethylendiamin, N,N'-Bis-(β-aminocrotonyl)-m-phenylendiamin, N,N'-Bis-(β-aminocrotonyl)-4,4'-diaminodiphenylmethan, N,N'-Bis-(β-aminocrotonyl)-3,3'-dichloro-4,4'-diaminodiphenylmethan, N,N'-Bis-(β-aminocrotonyl)-4,4'-diamino-3,3'-dimethyldicyclohexylmethan, N,N'-Bis-(β-aminocrotonyl)-1,4-diaminocyclohexan, N,N'-Bis-(β-aminocrotonyl)-p-xylylendiamin, N,N'-Bis-(β-aminocrotonyl)-1,3-di-(γ-aminopropyl)-5,5-dimethylhydantoin, N,N'-Bis-(β-methylaminocrotonyl)-äthylendiamin, N,N'-Bis-(β-anilinocrotonyl)-hexamethylendiamin, N,N'-Bis-(β-butylaminocrotonyl)-4,4'-diaminodiphenylmethan, N,N'-Bis-(β-butylaminocrotonyl)-4,4'-diaminodicyclohexylmethan, N,N'-Bis-(β-cyclohexyl-aminocrotonyl)-1,4-diaminocyclohexan.

Als Beispiele für Verbindungen der Formel VII seien genannt: N,N'-Äthylen-bis-(β-aminocrotonsäuremethylamid), N,N'-Hexamethylen-bis-(β-aminocrotonsäure-n-butylamid), N,N'-(2,4,4-Trimethyl)-hexamethylen-bis-(β-aminocrotonsäure-n-butylamid), N,N'-Butylen-bis-(β-aminocrotonsäurediäthylamid), N,N'-p-Phenylen-bis-(β-aminocrotonsäureanilid), N,N'-4,4'-Diphenylmethan-bis-(β-aminocrotonsäuremethylanilid), N,N'-4,4'-3,3'-Dimethyl-dicyclohexylmethan-bis-(β-aminocrotonsäurecyclohexylamid), N,N'-(Di-γ-propylen)-5,5-dimethylhydantoin-bis-(β-aminocrotonsäuremorpholid).

Als Verbindungen der Formel VIII seien genannt: N,N'-Bis-(β-aminocrotonyl)-piperazin. N,N'-Bis-(β-aminocrotonyl)-tetrahydropyrimidin. N,N'-Bis-(β-aminocrotonyl)-imidazolidin.

Als Beispiele der Formel IX seien genannt: 1,2-Äthylenglykol-bis-(β-aminocrotonsäureester), 1,4-Butylenglykol-bis-(β-aminocrotonsäureester), 1,6-Hexamethylenglykol-bis-(β-aminocrotonsäureester), α,ω-Diäthylenglykol-bis-(β-aminocrotonsäureester), α,ω-Diäthylenglykol-bis-(β-aminocrotonsäureester), α,ω-Triäthylenglykol-bis-(β-aminocrotonsäureester), 1,4-Cyclohexandiol-bis-(β-aminocrotonsäureester), Hydrochinon-bis-(β-aminocrotonsäureester), 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan-bis-(β-aminocrotonsäureester), α,α'-Dihydroxy-p-xylylen-bis-(β-aminocrotonsäureester), Bis-(β-hydroxyäthyl)-5,5-dimethylhydantoin-bis-(β-aminocrotonsäureester), 1,2-Äthylen-glykol-bis-(β-methylaminocrotonsäureester), 1,4-Butylenglykol-bis-(β-butylaminocrotonsäureester), 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan-bis-(β-anilinocrotonsäureester), Trimethylolpropan-tris-(β-aminocrotonsäureester), Pentaerythrit-tetra-(β-aminocrotonsäureester), Pentaerythrit-tetra-(β-aminocrotonsäureester).

Als Beispiele der Formel X seien genannt: N-(β-Aminocrotonyl)-äthanolamin-(β-aminocrotonsäureester), 1-N-(β-Aminocrotonyl)-propanolamin-3-(β-aminocrotonsäureester), N-(β-Aminocrotonyl)-p-aminophenol-(β-aminocrotonsäureester).

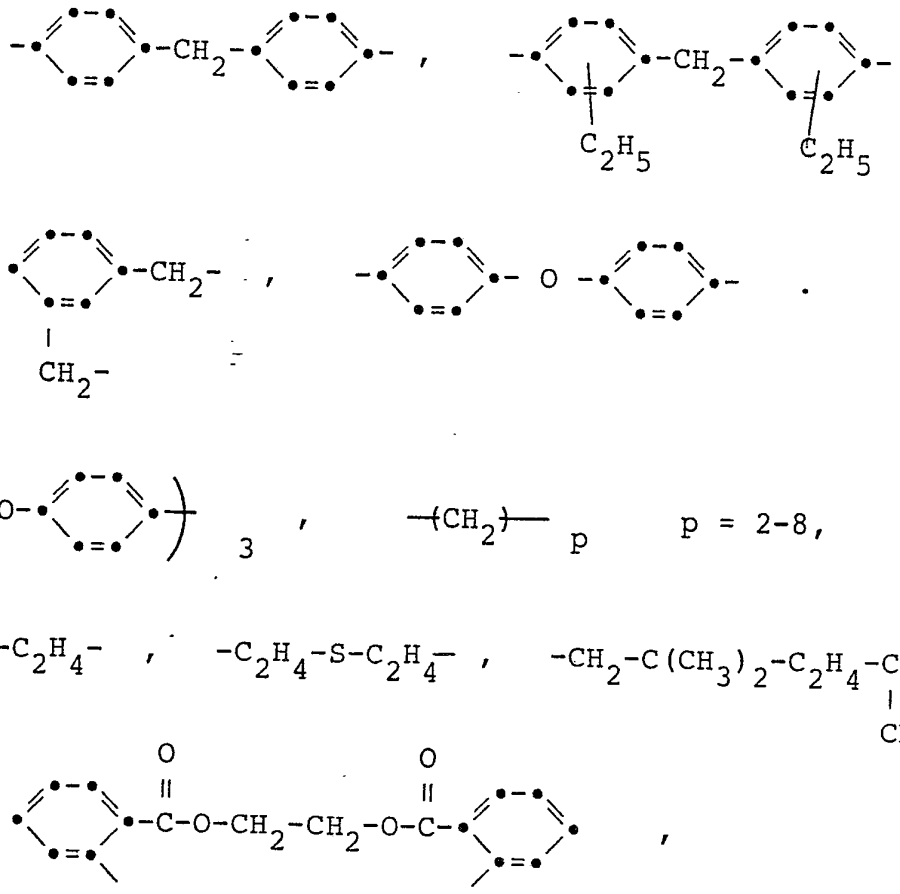
Die Epoxidverbindung a) kann mit den β-Aminocrotonsäurederivaten der Formeln I bis X allein in einen makromolekularen Stoff überführt werden, wobei im härtbaren Gemisch jeweils eine grössere als die äquivalente Menge an Epoxidverbindung vorhanden ist. Wird die Umsetzung der Epoxidverbindung mit den β-Aminocrotonsäurederivaten gegebenenfalls in Gegenwart einer dritten Reaktionskomponente, wie einem Polyamin der Formel XI, einem Polycarbonsäureanhydrid der Formel XII oder einem Maleinimid der Formel XIII, so enthält das Gemisch aus β-Aminocrotonsäurederivat und der dritten Reaktionskomponente höchstens 70 %, vorzugsweise 1 bis 50 % insbesondere 20 bis 50 % Äquivalente Amino-, Anhydrid- oder Imidgruppen, bezogen auf die Summe der Äquivalente β-Aminocrotonsäurederivat und Aminogruppe oder Anhydridgruppe oder Imidgruppe.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit auch härtbare Mischungen aus Epoxidverbindungen, β-Aminocrotonsäurederivaten der Formel I bis X, welche zusätzlich ein Polyamin der Formel XI, ein Polycarbonsäureanhydrid der Formel XII oder ein Maleinimid der Formel XIII enthalten.

Die Polyamide der Formel XI sind bekannte Verbindungen. Als Beispiele geeigneter Polyamine seien genannt: 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan, 1,4-Diamino-cyclohexan, m-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin, 4,4'-Diamino-diphenylmethan, Bis-(4-aminophenyl)-2,2-propan, 4,4'-Diamino-diphenyläther, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, 1,5-Diaminoaphthalin, m-Xylylendiamin, p-Xylylendiamin, Äthylendiamin, Hexamethylendiamin, Bis-(γ-aminopropyl)-5,5-dimethylhydantoin, 4,4'-Diaminotriphenylphosphat, 4,4'-Diaminotriphenylthiophosphat, 1,2,4-Triaminobenzol, 1,3,5-Triaminobenzol, 2,4,6-Triaminotoluol, 2,4,6-Triamino-1,3,5-trimethylbenzol, 1,3,7-Triaminonaphthalin, 2,4,4'-Triaminodiphenyl, 3,4,6-Triaminopyridin, 2,4,4'-Triaminophenyläther, 2,4,4'-Triaminodiphenylmethan, 2,4,4'-Triaminodiphenylsulfon, 2,4,4'-Triaminobenzophenon, 2,4,4'-Triamino-3-methyl-diphenylmethan, N,N,N-Tri(4-aminophenyl)-amin, Tri-(4-aminophenyl)-methan, Tri-(4-aminophenyl)-phosphat, Tri-(4-aminophenyl)-phosphit, Tri-(4-aminophenyl)-thiophosphat, 3,5,4'-Triaminobenzanilid, Melamin, 3,5,3',5'-Tetraaminobenzophenon, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 2,3,6,7-Tetraaminonaphthalin, 3,3'-Diaminobenzidin, 3,3',4,4'-Tetraaminophenyläther, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylmethan, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon, 3,3-Bis-(3,4'-diaminophenyl)-pyridin.

Als Polycarbonsäureanhydrid der Formel XII können die bekannten aliphatischen, Cycloaliphatischen oder aromatischen Anhydride eingesetzt werden. Bevorzugt verwendet man cycloaliphatische Polycarbonsäureanhydride, wie $\Delta^4$-Tetrahydrophthalsäureanhydrid, 4-Methyl-$\Delta^4$-Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, 4-Methylhexahydrophthalsäureanhydrid, 3,6-Endomethylen-$\Delta^4$-tetrahydrophthalsäureanhydrid (= Nadicanhydrid), 4-Methyl-3,6-endomethylen-$\Delta^4$-tetrahydrophthalsäureanhydrid (= Methylnadicanhydrid); 3,4,5,6,7,7-Hexachlor-3,6-endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid (= Chlorendsäureanhydrid) und das Diels-Alder Addukt aus 2 Mol Maleinsäureanhydrid und 1 Mol 1,4-Bis-(cyclopentadienyl)-2-buten oder aromatische Polycarbonsäureanhydride, wie Phthalsäureanhydrid.

Die Maleinimide der Formel XIII stellen ebenfalls eine bekannte Verbindungsklasse dar. Vorzugsweise bedeuten in der Formel XIII A einen Rest der Formeln



Z den Vinylrest und x 2 oder 3. Insbesondere verwendet man die Bis-maleinimide. In einer bevorzugten Ausführungsform verwendet man Bis-maleinimide, worin A in der Formel XIII einen aliphatischen Rest darstellt.

Als spezielle Beispiele für die Maleinimide der Formel XIII seien genannt: N,N'-Äthylen-bis-maleinimid, N,N'-Hexamethylen-bis-maleinimid, N,N'-m-Phenylen-bis-maleinimid, N,N'-p-Phenylen-bis-maleinimid, N,N'-4,4'-Diphenylmethan-bis-maleinimid, N,N'-4,4'-3,3'-Dichlor-diphenylmethan-bis-maleinimid, N,N'-Di-phenyläther-bis-maleinimid, N,N'-4,4'-Diphenylsulfon bis-maleinimid, N,N'-4,4'-Dicyclohexylmethan-bis-maleinimid, N,N'-α,α-4,4'-Dimethylencyclohexan-bis-maleinimid, N,N'-m-Xylylen-bis-maleinimid, N,N'-p-Xylylen-bis-maleinimid, N,N'-4,4'-Diphenylcyclohexan-bis-maleineimid, N,N'-m-Phenylen-bis-citraconimid, N,N'-4,4'-Diphenylmethan-bis-citraconimid, N,N'-4,4'-2,2-Diphenylpropan-bis-maleinimid, das N,N',N''-Trismaleinimid des Tris-(4-aminophenyl)-phosphat und das N,N',N''-Trismaleinimid des Tris-(4-aminophenyl)-thiophosphats.

Die Aushärtung der erfindungsgemässen Mischungen erfolgt durch Erwärmen der Mischungen auf Temperaturen zwischen 120–250°C, vorzugsweise 150–200°C, wobei die Mischungen ohne Abgabe von flüchtigen Reaktionsprodukten in vernetzte, unlösliche und unschmelzbare Produkte übergehen.

Es ist auch möglich, aus den erfindungsgemässen Mischungen erst ein Präpolymer herzustellen, indem man die homogen gemischten, gegebenenfalls fein vermahlenen Ausgangsmaterialien zeitweise auf 140°C erhitzt, so dass ein noch thermisch verformbares, teilweise lösliches Produkt entsteht. Dieses Präpolymer muss gegebenenfalls wieder zu einem verarbeitbaren Pulver vermahlen werden. Die Präpolymerisation kann auch durch Erhitzen einer Lösung oder Suspension der Ausgangsmaterialien erfolgen. Dazu kommen Substanzen in Frage, die mit den Ausgangsmaterialien nicht reagieren und die sie gewünschtenfalles genügend lösen.

Solche Flüssigkeiten sind zum Beispiel: Dimethylformamid, Tetramethylharnstoff, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Dichloräthylen, Tetrachloräthylen, Tetrachloräthan, Tetrabromäthan, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Brombenzol, Cyclohexanon, Dioxan oder alkylierte aromatische Kohlenwasserstoffe.

Die erfindungsgemässen härtbaren Mischungen finden ihren Einsatz vor allem auf den Gebieten des Oberflächenschutzes, der Elektrotechnik, der Laminierverfahren und im Bauwesen. Sie können in jeweils dem speziellen Anwendungszweck angepasster Formulierung, im ungefüllten oder gefüllten Zustand, gegebenenfalls in Form von Lösungen oder Dispersionen, als Lacke, Pressmassen, Sinterpulver, Tauchharze, Spritzgussformulierungen, Imprägnierharze, Bindemittel, Laminierharze, Schaumharz und insbesondere als Giessharze verwendet werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung von vernetzten, unlöslichen und unschmelzbaren Kunststoffprodukten, dadurch gekennzeichnet, dass man Epoxidverbindungen mit durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe im Molekül mit β-Aminocrotonsäurederivaten der Formeln I bis X und gegebenenfalls Polyaminen der Formel XI, Polycarbonsäureanhydriden der Formel XII oder Maleinimiden der Formel XIII bei Temperaturen zwischen 120 bis 250°C, vorzugsweise 150 bis 200°C, miteinander umsetzt.

Die erfindungsgemässe Herstellung der vernetzten, unschmelzbaren Produkte erfolgt in der Regel unter gleichzeitiger Formgebung zu Formkörpern, Flächengebilden, Laminaten, Verklebungen oder Schäumen. Dabei können den härtbaren Massen die in der Technologie der härtbaren Kunststoffe gebräuchlichen Zusätze, wie Füllstoffe, Weichmacher, Pigmente, Farbstoffe, Formtrennmittel, Treibmittel, flammhemmende Stoffe, zugesetzt werden. Als Füllstoffe können zum Beispiel Glasfasern, Glimmer, Quarzmehl, Kaolin, kolloidales Siliziumdioxid oder Metallpulver verwendet werden; als Formtrennmittel kann zum Beispiel Calciumstearat dienen und als

Treibmittel können beispielsweise Azodicarbonsäureamide, α,α'-Azoisobuttersäurenitril oder organische Sulfohydrazide verwendet werden. Das Treibmittel wird je nach Art in Mengen von 0,5–15 Gewichts-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Gemisches, eingesetzt.

Wird aus den härtbaren Mischungen zuerst ein Präpolymer hergestellt, so kann dieses, zu einem feinen Pulver vermahlen, nach dem Wirbelsinterverfahren als Oberflächenschutzmittel verwendet werden. Eine Lösung oder Suspension des Präpolymeren in einem geeigneten Lösungsmittel kann zur Herstellung von Laminaten dienen, indem man poröse Flächengebilde wie Gewebe, Fasermatten oder Faservliese, besonders Glasfasermatten oder Glasfasergewebe, mit Lösungen oder Suspensionen imprägniert und das Lösungsmittel durch einen Trocknungsvorgang entfernt. Die weitere Härtung erfolgt in einer Presse bei vorzugsweise 170–250° C und 5–200 kp/cm$^2$ Druck. Es ist auch möglich, die Laminate in der Presse nur vorzuhärten und die so erhaltenen Produkte in einem Ofen bei 200–280° C bis zum Erreichen optimaler Gebrauchseigenschaften nachzuhärten.

## Beispiele 1–39

Das Epoxid und das Derivat der β-Aminocrotonsäure wurden gemischt, in einem Kolben aufgeschmolzen bzw. ineinander gelöst und entgast. Dabei betrug die Badtemperatur, je nach Schmelzpunkt des β-Aminocrotonsäurederivats und der Viskosität des Epoxids, 100–150° C. Reichten 150° C nicht aus, um die Mischung zu schmelzen, so wurde die Oelbadtemperatur so weit erhöht, dass sie etwa 20° C unter dem Schmelzpunkt des Festproduktes war. Die so erhaltenen Schmelzen konnten mühelos in Formen mit den Massen 140×140×4 mm gegeossen werden. Durch Erwärmen in einem Ofen wurden die Schmelzen in klar durchsichtige, gelbe bis rotbraune Formkörper überführt. Der Härtungscyclus betrug im allgemeinen 4 Stunden/140° C, 8 Stunden/160° C und 2–4 Stunden/180° C, wobei zusätzlich 1–2-stündiges Erwärmen auf 200° C nicht schadet.

Epoxidverbindung A ist ein im Handel erhältlicher Diglycidyläther des Bis-phenols A mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 194. Epoxidverbindung B ist ein im Handel befindliches N,N,N',N'-Tetraglycidyl-4,4'-diamino-diphenylmethan mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 108. Epoxidverbindung C ist ein glycidylisierter Phenolnovolak mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 175. Epoxidverbindung D ist Terephthalsäurediglycidyläther.

Anhydrid A ist ein aus Hexahydro- und etwa 10 Gewichts-% Tetrahydrophthalsäureanhydrid bestehendes Anhydridgemisch. Das Amin A ist ein Gemisch aus 4,4'-Diamino-3,3'-diäthyl-diphenylmethan, 4,4'-Diamino-3-äthyl-diphenylmethan und 4,4'-Diamino-diphenylmethan.

Das Mischungsverhältnis in Tabelle 1 gibt an, wieviele Epoxidgruppenäquivalente auf ein Äquivalent β-Aminocrotonsäurederivat, enthaltend die Gruppierung $CH_3-\overset{-N-}{\underset{|}{C}}=CH-$ kommen. In Tabelle 2 wird das Michungsverhältnis in bezug auf Epoxidgruppenäquivalente, β-Aminocrotonsäurederivatäquivalente und Äquivalente der dritten Komponente (Amino-, Anhydrid- oder Imidgruppenäquivalente) wiedergegeben.

Die Prüfdaten von Formkörper aus β-Aminocrotonsäurederivaten und Epoxiden sind in Tabelle 1 aufgeführt, diejenigen von Prüflingen aus β-Aminocrotonsäurenitril, Epoxid und einer 3. Komponente in Tabelle 2. Die Biegefestigkeit wurde nach VSM 77103 (Normen des Vereins Schweizerischer Maschinenindustrieller), die Schlagbiegefestigkeit nach VSM 77105 und die Formbeständigkeit in der Wärme nach ISO/R 75 (Normen der International Standard Organization/Recommendation) bestimmt.

Tabelle 1: Mischungen aus β-Aminocrotonsäurederivaten und Epoxidverbindungen

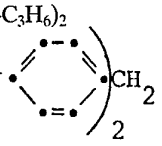
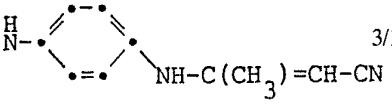
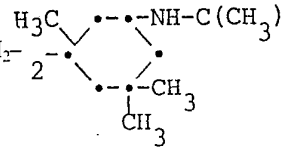
| Beispiel | Epoxidverbindung | Derivat der β-Aminocrotonsäure | Mischungsverhältnis (Äquivalent) | Biegefestigkeit (N/mm$^2$) | Schlagbiegefestigkeit (kJ/m$^2$) | Wärmeformbeständigkeit (°C) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | A | $(NC-CH=C(CH_3)-NH-C_3H_6)_2$ | 2/1 | 147 | 22,8 | 112 |
| 2 | A | $(NC-CH=C(CH_3)-NH-C_3H_6)_2$ | 5/1 | 146 | 16,0 | 106 |
| 3 | C | $(NC-CH=C(CH_3)-NH-C_3H_6)_2$ | 3/1 | 168 | 13,0 | 109 |
| 4 | B | $(NC-CH=C(CH_3)-NH-C_3H_6)_2$ | 5/1 | 168 | 20,0 | 159 |
| 5 | D | $(NC-CH=C(CH_3)-NH-C_3H_6)_2$ | 3/1 | 124 | 10,2 | 108 |
| 6 | A | (NC–CH=C(CH$_3$)–NH–  | 3/1 | 162 | 17,0 | 115 |
| 7 | B | (NC–CH=C(CH$_3$)–NH– | 3/1 | 164 | 16,5 | 191 |
| 8 | B | (NC–CH=C(CH$_3$)–NH– | 5/1 | 135 | 17,2 | 211 |
| 9 | A | $(NC-CH=C(CH_3)-NH-C_2)_2$ | 3/1 | 153 | 12,2 | 104 |
| 10 | A | (NC–CH=C(CH$_3$)–N–  | 3/1 | 155 | 14,5 | 121 |
| 11 | A | NC–CH=C(CH$_3$)–NH–CH$_2$–  | 3/1 | 121 | 11,5 | 109 |

Tabelle 1: Mischungen aus β-Aminocrotonsäurederivaten und Epoxidverbindungen

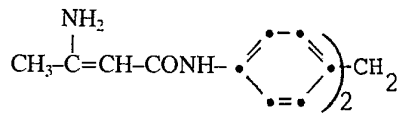
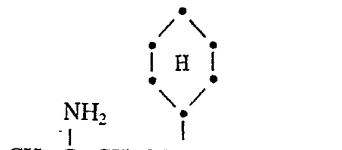
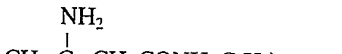
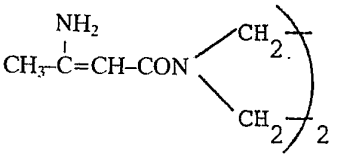
| Beispiel | Epoxidverbindung | Derivat der β-Aminocrotonsäure | Mischungsverhältnis (Äquivalent) | Biegefestigkeit ($N/mm^2$) | Schlagbiegefestigkeit ($kJ/m^2$) | Wärmeformbeständigkeit (°C) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 12 | B | $NC-CH=C(CH_3)-NH_2$ | 5/1 | 191 | 13,4 | 155 |
| 13 | B | $NC-CH=C(CH_3)-NH_2$ | 7/1 | 169 | 15,3 | 149 |
| 14 | B | $(H_2N-C(CH_3)=CH-COOC_2H_4)_2$ | 3/1 | 99 | 13,1 | 146 |
| 15 | C | $(H_2N-C(CH_3)=CH-COOC_2H_4)_2$ | 5/1 | 159 | 16,1 | 88 |
| 16 | B | $(H_2N-C(CH_3)=CH-COOC_2H_4)_2$ | 5/1 | 169 | 10,4 | 128 |
| 17 | A |  | 5/1 | 107 | 11,6 | 63 |
| 18 | A |  | 3/1 | 104 | 3,8 | 97 |
| 19 | B |  | 5/1 | 143 | 10,4 | 132 |
| 20 | A |  | 3/1 | 147 | 45,7 | 109 |
| 21 | A |  | 3/1 | 135 | 73,6 | 116 |
| 22 | A |  | 5/1 | 156 | 16 | 106 |
| 23 | A |  | 3/1 | 116 | 8,6 | 88 |
| 24 | C |  | 3/1 | 157 | 58 | 115 |
| 25 | B |  | 5/1 | 159 | 18 | 195 |
| 26 | B |  | 5/1 | 137 | 10,1 | 193 |
| 27 | A |  | 3/1 | 131 | 11,9 | 100 |

Tabelle 2: Mischungen aus β-Aminocrotonsäurederivaten, Epoxidverbindungen und einer 3. Komponente

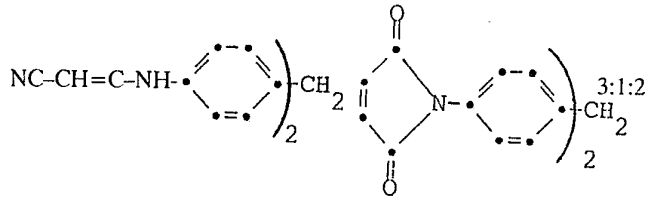
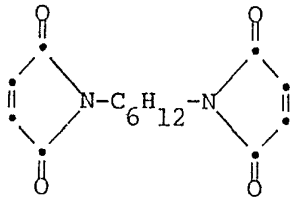
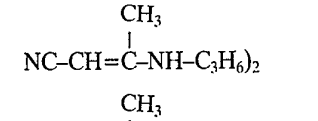
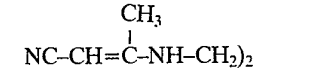
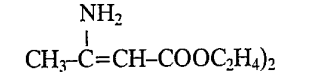
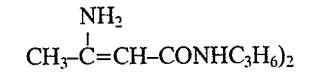
| Beispiel | Epoxidverbindung | β-Aminocrotonsäurederivate | 3. Komponente | Mischungsverhältnis [Äquivalente] | Gelierzeit [Minuten/°C] | Biegefestigkeit [$N/mm^2$] | Schlagfestigkeit [$kJ/m^2$] | Wärmeformbeständigkeit [°C] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 28 | A |  | | 3:1:2 | | 71 | 10,8 | 174 |

Tabelle 2: Mischungen aus β-Aminocrotonsäurederivaten, Epoxidverbindungen und einer 3. Komponente

| Beispiel | Epoxidverbindung | β-Aminocrotonsäurederivate | 3. Komponente | Mischungsverhältnis [Äquivalente] | Gelierzeit [Minuten/°C] | Biegefestigkeit [N/mm²] | Schlagfestigkeit [kJ/m²] | Wärmeformbeständigkeit [°C] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 29 | A | NC–CH=C–NH– |  | 3:1:2 | | 157 | 17,1 | 112 |
| 30 | A | NC–CH=C–NH– | Anhydrid A | 3:1:0,5 | 120/160 | 114 | 11,3 | 172 |
| 31 | A | NC–CH=C–NH– | Amin A | 4:1:1 | 22/160 | 151 | 20,8 | 111 |
| 32 | A | NC–CH=C–NH– | Anhydrid A[1] | 5:1:1 | 32,5/160 | | | 96 |
| 33 | A |  |  | 4:1:1 | 6/160 | 166 | 24,1 | 108 |
| 34 | A |  | Anhydrid A | 4:1:1 | 65/180 | 103 | 9,8 | 93 |
| 35 | A |  | Amin A | 4:1:1 | 35,5/160 | 95 | 22,2 | 89 |
| 36 | A | $CH_3$–C=CH–$COOC_2H_4)_2$ | Anhydrid A[1] | 4:1:1 | 50/160 | 111 | 10,9 | 85 |
| 37 | A |  | Amin A | 4:1:1 | 18/160 | 143 | 70,7 | 121 |
| 38 | A | $CH_3$–C=CH–$CONHC_3H_6)_2$ | Anhydrid A[1] | 4:1:1 | 32/160 | 135 | 13,5 | 91 |
| 39 | A | $CH_3$–C=CH–$CONHC_3H_6)_2$ | Anhydrid A[1] | 6:1:1 | 61/160 | 134 | 14,8 | 81 |

[1] Um die Reaktion Epoxid/Anhydrid zu beschleunigen, wurden 0,5 Gewichtsprozent Benzyldimenthylamin zugesetzt.