



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 08 G 59/40
C 08 L 63/00

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

⑫ PATENTSCHRIFT A5



619 474

⑳ Gesuchsnummer: 4662/75

⑦③ Inhaber:
Schering Aktiengesellschaft, Berlin & Bergkamen,
Berlin (West)

㉒ Anmeldungsdatum: 11.04.1975

③① Priorität(en): 13.04.1974 DE 2418041

⑦④ Erfinder:
Dr. Bernd Brinkmann, Bad Zwischenahn (DE)
Dr. Bernd Neffgen, Cappenberg (DE)

㉔ Patent erteilt: 30.09.1980

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 30.09.1980

⑦⑤ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑤④ Verfahren zur Herstellung von elastifizierten Formteilen und Flächengebilden auf Basis von Epoxidharzen.

⑤⑦ Es werden elastifizierte Formteile und Flächengebilde hergestellt. Diese werden durch Umsetzung von Epoxidverbindungen, die im Mittel mehr als eine Epoxidgruppe pro Molekül aufweisen, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Monoepoxidverbindungen, mit Härtungsmittel oder Härtungsmittelgemischen unter Formgebung oder Auftragung auf ein Substrat erhalten.

Die hierbei verwendeten Härtungsmittel bzw. Härtungsmittelgemische sind entweder

- Additionsprodukte aus Polyalkylenätherpolyolen und Di- und/oder Polyisocyanaten, sowie Hydroxylgruppen enthaltenden Ketaminen und/oder Enaminen oder
- Aminverbindungen, welche den genannten Ketaminen bzw. Enaminen entsprechen und aus diesen durch Hydrolyse erhältlich sind oder
- Mischungen der unter a) und b) genannten Verbindungen oder
- Mischungen der unter a) und/oder b) genannten Verbindungen mit Aminhärtern.

Bei den Härtungsmittelvarianten die aus Verbindungen gemäss a) bestehen oder diese enthalten muss die zur Hydrolyse der Ketimine bzw. Enamine erforderliche Menge Wasser vorhanden sein.

Die erhaltenen Formteile können zur Beschichtung von Beton, z.B. Heizöltanks, verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von elastifizierten Formteilen und Flächengebilden durch Umsetzung von Epoxidverbindungen, die im Mittel mehr als eine Epoxidgruppe pro Molekül aufweisen, mit Härtungsmittel oder Härtungsmittelgemischen unter Formgebung oder Auftragung auf ein Substrat, dadurch gekennzeichnet, dass man als Härtungsmittel bzw. Härtungsmittelgemische

a) Additionsprodukte, wie sie erhältlich sind, durch Umsetzung von

1) linearen oder verzweigten Polyalkylenätherpolyolen mit Molgewichten von 500 bis 10 000, und

2) Di- und/oder Polyisocyanaten, wobei das Verhältnis von NCO-Gruppen/OH-Gruppen 1,5:1 bis 2,5:1 beträgt, und durch weitere Umsetzung des so erhaltenen Addukts mit

3) Hydroxylgruppen enthaltenden Ketiminen und/oder Enaminen, wobei das Verhältnis NCO-Gruppen/OH-Gruppen 1:1 beträgt, oder dass man

b) Aminverbindungen, wie sie erhältlich sind, durch Hydrolyse der gemäss a) hergestellten Ketimine bzw. Enamine, oder

c) Mischungen der unter a) und b) genannten Verbindungen, oder

d) Mischungen der in a) und/oder b) genannten Verbindungen mit Aminhärttern verwendet, wobei für die Härtungsmittel, die aus Verbindungen gemäss a) bestehen oder diese enthalten, die Gegenwart von entsprechenden Mengen Wasser zur Hydrolyse der Ketimine bzw. Enamine erforderlich ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung von Epoxidverbindungen mit den Härtungsmitteln oder Härtungsmittelgemischen unter Mitverwendung von weiteren Additiven durchgeführt wird.

3. Lagerstabile in Gegenwart von Wasser härtbare Mischungen auf Basis von Epoxidverbindungen zur Durchführung des Verfahrens gemäss Anspruch 1, bestehend aus

a) Epoxidverbindungen mit mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül und Epoxidwerten von 0,13 bis 0,6 und Molekulargewichten zwischen 300 und 1500, und aus

b) Härtungsmitteln auf der Basis von Additionsprodukten gemäss Anspruch 1a).

4. Mischungen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich zu den Epoxidverbindungen mit mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül Monoepoxidverbindungen enthalten sind.

5. Mischungen nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischungen weitere Additive, wie Pigmente, Füllstoffe, Weichmacher, Lösungsmittel enthalten.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von elastifizierten Formteilen und Flächengebilden durch Umsetzung von Epoxidverbindungen, die im Mittel mehr als eine Epoxidgruppe pro Molekül aufweisen, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Monoepoxidverbindungen, mit Härtungsmitteln oder Härtungsmittelgemischen der in Anspruch 1 angegebenen Art unter Formgebung oder Auftragung auf ein Substrat.

Bei diesen Epoxidharzsystemen ergeben sich durch die langkettigen Polyätherurethan-amine schwach vernetzte, elastische, auf dem Untergrund gut haftende, chemikalienfeste Duromere.

Epoxidharze finden seit langem einen weiten Einsatz zur Herstellung von Korrosionsschutzanstrichen, abriebfesten Beschichtungen, Vergussmassen und Klebstoffen, die hervorragende mechanische Festigkeit besitzen und gute Chemikalienbeständigkeit aufweisen. Infolge ihrer hohen Vernetzungs-

dichte sind amin-gehärtete Epoxidharze, vor allem auf Basis von Diphenylolpropan und Epichlorhydrin, sprödhart mit Glasübergangsbereichen oberhalb 20° C.

In der Praxis sind die grosse Härte und hohe Festigkeit amin-gehärteter Epoxidharze nicht immer nötig, gleichzeitig ist häufig eine Elastifizierung und Verminderung der Sprödigkeit erwünscht. Dafür sind bisher verschiedene, aber nicht immer befriedigende Methoden angewendet worden.

Prinzipiell kann man intern durch Verringerung der Vernetzungsdichte und extern durch Weichmacherzusatz den Elastifizierungsgrad erhöhen.

Externe Elastifizierungsmittel sind nicht reaktiv und werden nicht in das Duromer-Netzwerk eingebaut. Sie bewirken nur durch Raumauffüllung eine Aufweitung des Netzwerkes.

Zu den externen Weichmachern zählen Teer, Phthalsäureester, hochsiedende Alkohole, Glykole, Ketonharze, Vinylpolymere und ähnliche mit Epoxidharzen und Aminhärttern nicht reaktive Produkte. Diese Art der Modifizierung ist nur für bestimmte Anwendungen geeignet. Zur Elastifizierung trägt sie kaum etwas bei, da der Glaserweichungsbereich nur unwesentlich beeinflusst wird, die Duromerstruktur aber stark gestört wird.

Eine interne Elastifizierung von Epoxidharzen lässt sich durch Reduzierung der Funktionalität des Härterers erreichen, wie es z. B. in der DT-OS 2 200 717 beschrieben ist.

Schon lange und in erheblichem Umfang gebräuchlich sind langkettige, niedrig funktionelle Aminoamide auf Basis dimerer und trimerer Fettsäuren, die ein befriedigendes Eigenschaftsbild weicher Härter von Epoxidharzen erreichen, die aber wegen gewisser Mängel nicht so universell einsetzbar sind, wie es wünschenswert wäre.

Aus der DT-PS 1 090 803 ist es auch bekannt, dieses System durch Mitverwendung von Polyurethanen zu modifizieren. Eine weitere Ausbildung in Richtung auf elastifizierte Kunststoffe hat dieses System durch das in der DT-OS 2 152 606 beschriebene Verfahren gefunden.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von elastifizierten Formteilen und Flächengebilden durch Umsetzung von Epoxidverbindungen, die mehr als eine Epoxidgruppe pro Molekül aufweisen, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Monoepoxidverbindungen, mit Härtungsmitteln oder Härtungsmittelgemischen unter Formgebung oder Auftragung auf ein Substrat, gegebenenfalls unter Mitwirkung von weiteren Additiven, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man als Härtungsmittel bzw. Härtungsmittelgemische

a) Additionsprodukte, wie sie erhältlich sind durch Umsetzung von

1) linearen oder verzweigten Polyalkylenätherpolyolen mit Molgewichten von 500 bis 10 000, und

2) Di- und/oder Polyisocyanaten, wobei das Verhältnis von NCO-Gruppen/OH-Gruppen 1,5:1 bis 2,5:1 beträgt, und durch weitere Umsetzung des so erhaltenen Adduktes mit

3) Hydroxylgruppen enthaltenden Ketiminen und/oder Enaminen, wobei das Verhältnis NCO-Gruppen/OH-Gruppen 1:1 beträgt, oder dass man

b) Aminverbindungen, wie sie erhältlich sind, durch Hydrolyse der gemäss a) hergestellten Ketimine bzw. Enamine, oder

c) Mischungen der unter a) und b) genannten Verbindungen, oder

d) Mischungen der in a) und/oder b) genannten Verbindungen mit Aminhärttern

verwendet, wobei für Härtungsmittel, die aus Verbindungen gemäss a) bestehen oder diese enthalten, die Gegenwart von entsprechenden Mengen Wasser zur Hydrolyse der Ketimine bzw. Enamine erforderlich ist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind lagerstabile, in Gegenwart von Wasser härtbare Mischungen auf Basis von

Epoxidharzen zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens, bestehend aus

a) Epoxidverbindungen mit mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül und Epoxidwerten von 0,13 bis 0,6 und Molekulargewichten zwischen 300 und 1500, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Monoepoxidverbindungen, und aus

b) Härtungsmitteln auf der Basis von Additionsprodukten gemäss Anspruch 1a).

Es können weitere Additive, nämlich Pigmente, Füllstoffe, Weichmacher, Lösungsmittel, vorhanden sein.

Die endständige Amingruppen enthaltenden Polyurethane werden durch Umsetzung von Isocyanatvoraddukten mit Hydroxylgruppen enthaltenden Ketaminen und/oder Enaminen und anschliessend Hydrolyse dieser Umsetzungsprodukte erhalten.

Die Isocyanatvoraddukte werden durch Umsetzung von linearen oder verzweigten Polyalkylenätherpolyolen mit Molekulargewichten von 500 bis 10 000, vorzugsweise Polypropylenoxiden, mit Di- und/oder Polyisocyanaten, erhalten

Die Polyalkylenätherpolyole können nach bekannten Verfahren hergestellt werden und haben mittlere Molekulargewichte zwischen 500 und 10 000, vorzugsweise zwischen 2000 und 5000; besonders bevorzugt sind Polypropylenoxide.

Als Beispiele für Di- oder Polyisocyanate seien genannt: 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat oder Gemische davon, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, m-Xylylendiisocyanat, 2,2,4-(2,4,4)Trimethylhexamethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1-Isocyanato-3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexan (auch Isophorondiisocyanat genannt), und das Additionsprodukt aus 1 Mol Trimethylolpropan und 3 Mol Isophorondiisocyanat.

Besonders geeignet sind aliphatische und cycloaliphatische Diisocyanate wie z. B. Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat.

Für die Herstellung der Voraddukte werden die Polyalkylenätherpolyole und Diisocyanate so gemischt, dass ein NCO/OH-Verhältnis von 1,5 bis 2,5:1, vorzugsweise aber von 2:1, eingestellt wird.

Das Reaktionsgemisch wird vorzugsweise nach Zugabe eines Katalysators wie z. B. 0,1 % Dibutylzinn-dilaurat für einige Stunden auf 50 bis 100° C erwärmt, bis der analytisch ermittelte Isocyanatgehalt mit dem berechneten Wert weitgehend übereinstimmt.

Geeignete Hydroxylgruppen enthaltende Ketimine oder Enamine können durch Umsetzung von primären oder sekundären Alkanolaminen mit Aldehyden oder Ketonen dargestellt werden und sind z. B. in der DT-OS 2 116 882' näher beschrieben.

Die Herstellung der Hydroxylgruppen enthaltenden Ketimine kann in der Weise erfolgen, dass man die Alkanolamine, die eine primäre Aminogruppe und eine aliphatische Hydroxylgruppe besitzen, mit aliphatischen und cyclischen Ketonen, gegebenenfalls durch Säure katalysiert, gegebenenfalls durch Wärmezufuhr oder Kühlung, mit oder ohne Lösungsmittel, durchführt, wobei man das entsprechende Reaktionswasser und die überschüssigen Carbonylverbindungen entfernt.

Die Herstellung der Hydroxylgruppen enthaltenden Enamine kann in entsprechender Weise durch Umsetzung der Alkanolamine, die eine sekundäre Aminogruppe und eine aliphatische Hydroxylgruppe besitzen, mit aliphatischen Aldehyden oder cyclischen Ketonen erfolgen.

Als primäre Alkanolamine sind z. B. Äthanolamin, 1,3-Propanolamin, 1,4-Butanolamin, 1,6-Hexanolamin und Diglykolamin geeignet.

Bei der Darstellung aus 1,2- und 1,3-Alkanolaminen ist

eventuell eine Abtrennung der isomeren 1,3-Oxazolidine oder Perhydrooxazine erforderlich.

Als Carbonylkomponente können aliphatische oder cyclische Ketone, wie z. B. Methylisobutylketon, Diisopropylketon, Diisobutylketon, Cyclohexanon, Trimethylcyclohexanon u. a. Verwendung finden.

Als sekundäre Alkanolamine sind insbesondere heterocyclische Produkte geeignet, wie z. B. 4-Hydroxypiperidin, 1-(β -Hydroxyäthyl)-piperazin und 1-(β -Hydroxypropyl)-piperazin. Als Carbonylkomponenten können hier cyclische Ketone, wie z. B. Cyclopentanon, Cyclohexanon und Trimethylcyclohexanon oder Aldehyde, wie z. B. n-Butyraldehyd, isobutyraldehyd, 2-Methylpentanal, Capronaldehyd und andere eingesetzt werden.

Die Umsetzung erfolgt im allgemeinen so, dass das Alkanolamin mit einem Überschuss der Carbonylverbindung gemischt wird und nach Zusatz eines Schleppmittels und eventuell eines sauren Katalysators so lange am Wasserabscheider erhitzt wird, bis die Wasserabscheidung beendet ist. Nach Abziehen des Schleppmittels und der überschüssigen Carbonylkomponente wird der Rückstand gegebenenfalls destilliert. Die Isocyanatvoraddukte werden mit den hydroxylgruppenhaltigen Enaminen oder Ketaminen, vorzugsweise in der Kälte, im NCO/OH-Verhältnis von 1:1 gemischt und so lange gerührt, bis im Infrarotspektrum keine NCO-Bande mehr nachweisbar ist.

Für den erfindungsgemässen Einsatz können Ketimin- oder Enaminendgruppen enthaltende Voraddukte direkt mit den Polyepoxiden bzw. mit dem Härter und den Polyepoxiden gemischt werden, wobei die Aminogruppe durch vorhandene Restfeuchtigkeit oder Luftfeuchtigkeit freigesetzt wird. Unter «Härtern» versteht man sowohl die Amidendgruppen aufweisenden unter b) angeführten Härtungsmittel als auch die gegebenenfalls mitzuverwendenden handelsüblichen Aminhärter.

Die Aminogruppen können aber auch direkt im frisch erstellten Addukt unter Einleiten von Wasserdampf oder durch Zusatz von Wasser und Erwärmen freigesetzt werden. Die Hydrolyse lässt sich infrarotspektroskopisch anhand der Abnahme der Enamin- oder Ketiminbande verfolgen. Die Aminendgruppen enthaltenden Polyätherurethane können mit handelsüblichen bevorzugt niedrigmolekularen Aminhärtern, die vorzugsweise mindestens zwei reaktive Aminwasserstoffbindungen aufweisen, lagerstabil gemischt werden. Dabei wird die Viskosität der Polyätherurethane wesentlich erniedrigt und die Reaktivität der Mischung bei Umsetzung mit Epoxidharzen gesteigert.

Die Vielzahl einsatzfähiger Aminhärter mit unterschiedlichen Funktionalitäten und Viskositäten erlaubt einen sehr grossen Variationsbereich der Verarbeitung und Duromereigenschaften einzustellen.

Beispiele üblicher Aminhärter sind: aliphatische Amine, z. B. Polyäthylenpolyamine und Polypropylenpolyamine, z. B. Diäthylentriamin und Dipropylentriamin; cycloaliphatische Diamine, wie 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexan, auch Isophorondiamin genannt, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexyl-methan; heterocyclische Amine, wie Piperazin; langkettige Polyätheramine, wie 1,12-Diamino-4,8-dioxadodecan; aromatische Amine, wie Phenylendiamin, Diamino-diphenyl-methan; Polyamidoamine aus natürlichen oder synthetischen Fettsäuren und Polyaminen; Aminaddukte; Phenolaldehydaminkondensate.

Für die Herstellung von Einkomponenten-Mischungen mit Epoxidharzen kann man auch Amin absaltende Verbindungen, wie Ketimine oder Enamine mit Ketimin- oder Enaminendgruppen enthaltenden Polyäther-Urethanen kombinieren.

Die Aminhärter können in bekannter Weise mit Viskositätsreglern, Beschleunigern — wie tertiären Aminen, Tri-

phenylphosphit, Alkylphenolen — oder mit Schnellhärttern, wie Mannichbasen, formuliert werden.

Die im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten Epoxidharze sind heiss und kalt mit diesen Härtern oder Härtungsmischungen härtbar. Sie enthalten im Durchschnitt mehr als eine Epoxidgruppe im Molekül und können Glycidyläther von mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. Glycerin, hydriertes Diphenylolpropan oder von mehrwertigen Phenolen, wie z. B. Resorcin, Diphenylpropan oder Phenol-aldehyd-Kondensaten sein. Es können auch die Glycidylester mehrwertiger Carbonsäuren, wie Hexahydrophthalsäure oder dimerisierte Fettsäuren verwendet werden.

Besonders bevorzugt ist der Einsatz von flüssigen Epoxidharzen auf Basis von Epichlorhydrin und Diphenylolpropan mit einem Molekulargewicht von 340 bis 450.

Gegebenenfalls kann mit monofunktionellen Epoxidverbindungen die Viskosität der Mischungen gesenkt werden und dadurch die Verarbeitbarkeit verbessert werden. Beispiele hierfür sind aliphatische und aromatische Glycidyläther, wie Butylglycidyläther, Phenylglycidyläther oder Glycidylester, wie Glycidylacrylat oder Epoxide, wie Styroloxid.

Die Kombination der langkettigen, schwach vernetzenden Polyätherurethan-amine, Polyätherurethan-ketimine oder Polyätherurethan-enamine mit hochvernetzenden Aminformulierungen ermöglicht in einem weiten Bereich die Einstellung der Eigenschaften der Reaktionsharzmasse in bezug auf Viskosität, Reaktivität u. ä. und der Eigenschaften des Duromeren in bezug auf Elastizität, Vernetzungsdichte, mechanische Festigkeit, Chemikalienbeständigkeit.

Zur Formulierung einer Reaktionsharzmasse für die Beschichtung, Verklebung oder zum Verguss kommen die üblichen Füllstoffe auf mineralischer und organischer Basis, Pigmente, Weichmacher, Beschleuniger, Lösungsmittel und sonstige Zusatzmittel in Betracht. Die Mischungen können besonders vorteilhaft angewendet werden, wo gute Haftung auf dem Untergrund, gute Chemikalienbeständigkeit und Elastizität zur Überbrückung von Rissen im Untergrund und zum Abbau innerer Spannungen notwendig sind.

Ein wichtiges Einsatzgebiet ist die Beschichtung von Beton, z. B. Heizöltanks. Wegen ihrer hervorragenden Haftung auf Eisen und Beton sowie der einstellbaren Elastizität eignen sich die erfindungsgemässen Mischungen als Vergussmassen für Fugen und als Klebstoffe mit hoher Klebkraft. Die schwind- und spannungsarme Aushärtung gestattet auch die Herstellung grossformatiger Formkörper.

Beispiele

I. Darstellung der Einsatzprodukte:

1. a) 800 g 1-(2-Hydroxyäthyl)-piperazin werden mit 443 g Isobutyraldehyd und 400 ml Toluol so lange unter Stickstoff am Wasserabscheider erhitzt, bis annähernd eine quantitative Wasserausbeute erhalten wurde (ca. 110 g). Die Reaktionsdauer beträgt etwa 8—13 Stunden. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert. Das Destillat hat einen Stickstoffgehalt von 15,2 % und ist für die Weiterverarbeitung genügend rein.

b) 6754 g eines trifunktionellen Polypropylenglykols mit einer OH-Zahl von 35,6 werden mit 746 g Toluylendiisocyanat-(2,4) gemischt und 2 Stunden unter Rühren auf 70° C erhitzt sowie eine weitere Stunde auf 80° C. Das Reaktionsprodukt weist einen Isocyanatgehalt von 2,6 Gewichtsprozent auf.

In das auf Raumtemperatur abgekühlte Produkt werden dann 870 g des unter a) hergestellten Enamins eingerührt. Nachdem die Mischung zirka 12—14 Stunden gestanden hat, lässt sich infrarotspektroskopisch kein freies Isocyanat mehr nachweisen.

Vor dem weiteren Einsatz als elastifizierende Härterkomponente für Polyepoxide wird das Produkt mit etwas mehr als der stöchiometrischen Menge Wasser versetzt und bei zirka 50° C gerührt, bis das Infrarotspektrum den vollständigen Abbau der Enamingruppe aufzeigt. Das Produkt hat ein Äquivalentgewicht von 1830.

2. a) 390 g 1-(2-Hydroxyäthyl)-piperazin und 570 g 3,3,5-(3,5,5)-Trimethylcyclohexanon (Isomerengemisch) werden mit 300 ml Toluol und 2 ml Ameisensäure versetzt und unter Rühren unter Stickstoff am Wasserabscheider erhitzt. Nach 16 Stunden haben sich zirka 90 % der berechneten Wassermenge abgeschieden. Das Lösungsmittel und überschüssiges Trimethylcyclohexanon werden im Vakuum abgezogen und der Rückstand destilliert.

b) 2000 g eines verzweigten Polypropylenglykols der OH-Zahl 35,8 werden mit 223 g Toluylendiisocyanat-(2,4) und 0,2 g Dibutylzinn-dilaurat versetzt und unter Rühren innerhalb von einer Stunde auf 50° C erwärmt und eine weitere Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Das Reaktionsprodukt weist einen Isocyanatgehalt von 2,25 % auf.

Das auf Raumtemperatur abgekühlte Produkt wird unter Rühren mit 300 g des unter a) hergestellten Enamins versetzt. Nach zirka 12 Stunden lässt sich infrarotspektroskopisch kein freies Isocyanat mehr nachweisen. Das Produkt hat ein Äquivalentgewicht von 2100.

3. Ein Gemisch aus 5040 g eines verzweigten Polypropylenglykols der OH-Zahl 35,6 und 711 g Isophorondiisocyanat wird mit 5,7 g Dibutylzinn-dilaurat versetzt und 3 Stunden lang bei einer Temperatur von 75° C unter Stickstoff gerührt. Das Reaktionsprodukt hat einen Isocyanatgehalt von 2,2 Gewichtsprozent, entsprechend einem Äquivalentgewicht von 1914.

4. a) 324 g Diglykolamin werden mit 300,5 g Methylisobutylketon und 300 ml Benzol versetzt. Dann wird die Mischung so lange am Wasserabscheider unter Stickstoff erhitzt, bis die Wasserabscheidung beendet ist. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert.

b) 1000 g des unter 3. hergestellten Isocyanatvoradduktes werden unter Rühren und Kühlen mit 97,8 g des unter a) hergestellten Ketamins versetzt. Es wird noch zirka weitere 2 Stunden gerührt, bis sich im Infrarotspektrum kein freies Isocyanat mehr nachweisen lässt. Dann wird etwas mehr als die stöchiometrische Menge Wasser zugesetzt und so lange bei 50° C gerührt, bis die Ketiminbande im Infrarotspektrum bei 1675 cm⁻¹ verschwunden ist. Das Produkt hat ein Äquivalentgewicht von 2100.

II. Anwendungsbeispiele:

5. Beispiel für eine elastische Vergussmasse

650 Gewichtsteile des unter 2. b) hergestellten Adduktes werden mit 58 Gewichtsteilen eines flüssigen Diepoxides aus 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan-2,2 (Diphenylolpropan) und Epichlorhydrin (Molegewicht zirka 380) gemischt. Nach Zusatz von 500 Gewichtsteilen Trioctylphosphat und 70 Gewichtsteilen Nonylphenol werden zirka 230 Gewichtsteile hochdisperse Kieselsäure eingearbeitet.

Unter Ausschluss der Feuchtigkeit lässt sich eine Probe mehrere Monate unverändert aufbewahren. Eine ausgestrichene Probe bildet innerhalb von 24 Stunden auf der Oberfläche eine Haut und härtet im Verlauf der folgenden Tage durch zu einem elastischen Produkt mit einer Härte nach Shore A von zirka 20.

Ein mehrere Wochen gelagerter Probekörper zeigt eine Bruchdehnung von 150 % bei 23 kp/cm² (nach DIN 53 504).

6. Beispiel für ein elastifiziertes Beschichtungsmittel

55 Gewichtsteile eines modifizierten cycloaliphatischen Amins (Aminzahl zirka 250) wurden mit 63,4 Gewichtsteilen des diprimären Polyätheramins aus Beispiel 4. b) gemischt.

Nach Zufügen von 100 Gewichtsteilen eines Epoxidharzes wie unter 6. wurde ein dünner Film, zirka 100 μm , auf Blech aufgetragen. Innerhalb von 7 Tagen war der Film klebfrei

ausgehärtet. Der Tiefungsversuch nach Erichsen (DIN 53 156) ergab 9,2 mm. Im Vergleichsversuch ohne Polyätheramin erreicht man lediglich 0,4—1 mm Tiefung.