

**(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG**

**(19) Weltorganisation für geistiges**

**Eigentum**  
Internationales Büro



**(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum**  
**17. Juli 2014 (17.07.2014)**



**(10) Internationale Veröffentlichungsnummer**  
**WO 2014/108306 A1**

**(51) Internationale Patentklassifikation:**

*C07C 211/27* (2006.01)   *C08L 63/00* (2006.01)  
*C08G 59/50* (2006.01)   *C09D 163/00* (2006.01)  
*C08G 59/56* (2006.01)

**(21) Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2013/077704

**(22) Internationales Anmeldedatum:**

20. Dezember 2013 (20.12.2013)

**(25) Einreichungssprache:** Deutsch

**(26) Veröffentlichungssprache:** Deutsch

**(30) Angaben zur Priorität:**  
13150534.9   8. Januar 2013 (08.01.2013) EP

**(71) Anmelder:** SIKA TECHNOLOGY AG [CH/CH];  
Zugerstrasse 50, CH-6340 Baar (CH).

**(72) Erfinder:** KASEMI, Edis; Lerchenrain 8, CH-8046  
Zürich (CH). KRAMER, Andreas; Möhrlistrasse 90, CH-  
8006 Zürich (CH). STADELmann, Ursula; In Böden  
49, CH-8046 Zürich (CH). BURCKHARDT, Urs;  
Ackersteinstrasse 207, CH-8049 Zürich (CH).

**(81) Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,  
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,  
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,  
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,  
ZM, ZW.

**(84) Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,  
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,  
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,  
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,  
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)



**WO 2014/108306 A1**

**(54) Title:** AMINE FOR LOW-EMISSION EPOXY RESIN PRODUCTS

**(54) Bezeichnung :** AMIN FÜR EMISSIONSARME EPOXIDHARZ-PRODUKTE

**(57) Abstract:** The invention relates to an amine which can be advantageously used in epoxy resin compositions that cure at room-temperature. The amine dilutes the composition highly effectively, allows rapid, trouble-free curing, even in cold and damp conditions, and reduces brittleness. The amine is particularly suitable as a constituent of a curing agent for low-emission epoxy resin compositions that cure at room-temperature, in particular for floor coverings.

**(57) Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Amin, welches in raumtemperaturhärtenden Epoxidharz-Zusammensetzungen vorteilhaft verwendet werden kann. Das Amin verdünnt die Zusammensetzung sehr effektiv, ermöglicht eine rasche und störungsfreie Aushärtung, auch unter feuchtkalten Bedingungen, und reduziert die Sprödigkeit. Das Amin ist besonders geeignet als Bestandteil eines Härters von emissionsarmen raumtemperaturhärtenden Epoxidharz-Beschichtungen, insbesondere für Bodenbeläge.

## AMIN FÜR EMISSIONSARME EPOXIDHARZ-PRODUKTE

### Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft das Gebiet der Amine, Härter für Epoxidharze, Epoxid-  
5 harz-Produkte sowie deren Verwendung, insbesondere als Beschichtungen, Beläge und Anstriche.

### Stand der Technik

Für Beschichtungszwecke geeignete Epoxidharz-Produkte sollen eine mög-  
10 lichst niedrige Viskosität aufweisen, damit sie bei Umgebungstemperatur gut verarbeitbar und selbstverlaufend sind. Weiterhin sollen sie möglichst schnell und störungsfrei aushärten, auch bei feucht-kalten Bedingungen, und dabei eine ebenmässige Oberfläche ohne Trübungen, Flecken oder Krater ausbilden. Schliesslich soll eine ausgehärtete Beschichtung eine hohe Härte bei geringer  
15 Sprödigkeit besitzen, um mechanischer Beanspruchung möglichst gut zu widerstehen. Für optisch anspruchsvolle Anwendungen, beispielsweise Deckbeläge von Fussböden, soll eine Beschichtung ausserdem eine möglichst geringe Neigung zum Vergilben unter Lichteinfluss aufweisen.

Um diese Eigenschaften zu erreichen, werden in Epoxidharz-Beschichtungen  
20 nach dem Stand der Technik üblicherweise Verdünner eingesetzt. Die Verdünner verbessern die Verarbeitbarkeit, reduzieren die Sprödigkeit der Beschichtung und verbessern die Oberflächenqualität, indem sie das Auftreten von Blushing-Effekten vermindern. Als „Blushing-Effekte“ werden bei der Aushärtung auftretende Oberflächenmängel wie Trübungen, Flecken, Rauheit und Klebrig-  
25 keit bezeichnet, welche durch Salzbildung („Blushing“) von Aminen mit Kohlen-  
dioxid (CO<sub>2</sub>) aus der Luft verursacht werden und besonders bei hoher Luft-  
feuchtigkeit und tiefen Temperaturen auftreten.

Die üblicherweise eingesetzten Verdünner, insbesondere Benzylalkohol sowie Glykole und Alkylphenole, sind gegenüber Epoxidharzen bei Raumtemperatur  
30 unreaktiv und werden daher bei der Aushärtung nicht in die Harzmatrix einge-  
baut. Heutzutage werden aber zunehmend emissionsarme Produkte ge-  
wünscht, die nach der Aushärtung einen geringen Gehalt von durch Verdam-  
pfungs- oder Diffusionsprozesse freisetzbaren Substanzen aufweisen. Für

emissionsarme Epoxidharz-Produkte können nicht einbaubare Verdünner deshalb nur in sehr geringer Menge oder gar nicht verwendet werden.

Eine andere Möglichkeit, Epoxidharze zu verdünnen, besteht im Einsatz von erhöhten Mengen an kleinen primären Aminen in der Härterkomponente. Sol-

5 che Amine, wie beispielsweise Diethylentriamin, Isophorondiamin oder Xylylen-  
diamin, sind aber geruchsintensiv, stark haut- und augenreizend sowie sensibili-  
lisierend, und sie führen verstärkt zu Blushing-Effekten.

US 5,426,157 beschreibt Epoxidharz-Zusammensetzungen enthaltend N,N'-  
dimethylierte Diamine. US 5,739,209 beschreibt monoalkylierte Diamine aus-

10 gehend von 2-Methyl-1,5-pentandiamin als Härter für Epoxidharze mit erhöhter  
Flexibilität und Beständigkeit. Die beschriebenen Diamine verdünnen emis-  
sionsarme Epoxidharz-Beschichtungen aber nur ungenügend.

### **Darstellung der Erfindung**

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Amin zur Verfügung zu  
stellen, welches in emissionsarmen, raumtemperaturhärtenden Epoxidharz-  
Produkten, welche insbesondere für Beschichtungszwecke geeignet sind,  
vorteilhaft verwendet werden kann, indem es das Epoxidharz sehr gut ver-  
dünnt, eine rasche und störungsfreie Aushärtung ermöglicht und die Sprö-  
20 digkeit des ausgehärteten Harzes reduziert.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass das Amin der Formel (I) diese  
Aufgabe sehr gut löst. Es ist geruchsarm und wenig flüchtig, trotzdem sehr  
niedrigviskos und verdünnt Epoxidharz-Beschichtungen überraschend gut,  
ohne die Aushärtungsgeschwindigkeit allzu stark zu verlangsamen oder

25 Blushing-Effekte zu bewirken. Bei der Aushärtung wird es in die Harzmatrix  
eingebaut und trägt bei hoher Härte sehr effektiv zur Reduktion der Sprödigkeit  
bei. Im Gegensatz zu ähnlichen Aminen, wie 1,3-Bis(benzylaminomethyl)ben-  
zol oder 1,3-Bis(2-phenylethylaminomethyl)benzol, bewirkt es überraschender-  
weise keine verstärkte Vergilbung der ausgehärteten Beschichtung.

30 Mit dem Amin der Formel (I) sind Härter für emissionsarme, bei Raumtempera-  
tur härtende Epoxidharze zugänglich, welche die Bedingungen für Öko-Güte-  
siegel, beispielsweise nach Emicode (EC1 Plus), AgBB, DIBt, Der Blaue Engel,  
AFSSET, RTS (M1) und US Green Building Council (LEED), erfüllen und

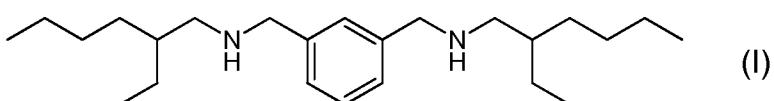
gleichzeitig hohen Anforderungen bezüglich Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften genügen.

Weitere Aspekte der Erfindung sind Gegenstand weiterer unabhängiger Ansprüche. Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind Ge-

## 5 genstand der abhangigen Anspreche.

## Wege zur Ausführung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Amin der Formel (I).



10 Mit „Poly“ beginnende Substanznamen wie Polyamin, Polyol oder Polyepoxid bezeichnen Substanzen, die formal zwei oder mehr der in ihrem Namen vorkommenden funktionellen Gruppen pro Molekül enthalten.

Als „Aminwasserstoff“ werden die Wasserstoffatome von primären und sekundären Aminogruppen bezeichnet.

15 Als „Aminwasserstoff-Equivalentgewicht“ wird der Gewichtsanteil eines Härters oder eines Amins pro im Härter oder im Amin vorhandenem Aminwasserstoff bezeichnet.

Als „nicht einbaubarer Verdünner“ wird eine in einem Epoxidharz lösliche und dessen Viskosität senkende Substanz bezeichnet, welche bei der Aushärtung des Epoxidharzes nicht kovalent in die Harzmatrix eingebaut wird.

20 des Epoxidharzes nicht kovalent in die Harzmatrix eingebaut wird.

Mit dem Begriff „Viskosität“ wird im vorliegenden Dokument die dynamische Viskosität oder Scherviskosität bezeichnet, welche durch das Verhältnis zwischen der Schubspannung und der Scherrate (Geschwindigkeitsgefälle) definiert ist und wie in den Ausführungsbeispielen beschrieben bestimmt wird.

25

Beim Amin der Formel (I) handelt es sich um 1,3-Bis(2-ethylhexylaminomethyl)benzol.

Das Amin der Formel (I) kann besonders vorteilhaft durch reduktive Alkylierung von 1,3-Bis(aminomethyl)benzol (meta-Xylylendiamin oder MXDA) mit 2-Ethyl-

30 hexanal erhalten werden. Die reduktive Alkylierung kann direkt mit molekularem Wasserstoff oder indirekt durch Wasserstoff-Transfer von anderen Rea-

gentien erfolgen. Bevorzugt wird molekularer Wasserstoff verwendet. Dabei werden die Bedingungen vorteilhaft so gewählt, dass einerseits die primären Aminogruppen mit guter Selektivität einfach alkyliert werden und andererseits der Benzolring nicht hydriert wird.

- 5 Bevorzugt wird bei einem Wasserstoff-Druck von 5 bis 100 bar, einer Temperatur von 40 bis 120 °C und in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators gearbeitet. Als Katalysator bevorzugt sind Palladium auf Kohle (Pd/C), Platin auf Kohle (Pt/C), Adams-Katalysator und Raney-Nickel, insbesondere Palladium auf Kohle und Platin auf Kohle.
- 10 Die Herstellung des Amins der Formel (I) durch reduktive Alkylierung auf die beschriebene Weise ist für die Verwendung als Bestandteil von Härtern für Epoxidharze besonders vorteilhaft, da primäre Aminogruppen mit guter Selektivität einfach alkyliert werden, während sekundäre Aminogruppen kaum weiter alkyliert werden. Das Produkt aus dem beschriebenen Herstellverfahren kann 15 deshalb ohne weitere Aufbereitung zur Aushärtung von Epoxidharzen in der beschriebenen Weise verwendet werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung des Amins der Formel (I) durch reduktive Alkylierung von 1,3-Bis(aminomethyl)benzol mit 2-Ethylhexanal und Wasserstoff.

- 20 Bevorzugt werden 2-Ethylhexanal und 1,3-Bis(aminomethyl)benzol im Molverhältnis im Bereich von 1.4/1 bis 2.4/1, insbesondere 1.6/1 bis 2.2/1, eingesetzt. Ein Molverhältnis von < 1.4/1 kann bei der Anwendung im Epoxidharz-Härter zu unbefriedigenden Ergebnissen in Bezug auf Verdünnungswirkung und Blushing führen, während ein Molverhältnis > 2.4/1 eine aufwendige Nachreinigung erfordert.

- 25 Besonders bevorzugt ist ein Molverhältnis von ungefähr 2/1. Dabei ist das Amin der Formel (I) ohne zusätzliche Aufarbeitung in hoher Reinheit erhältlich und bewirkt als Bestandteil von Epoxidharz-Härtern eine hervorragende verdünnende und die Sprödigkeit reduzierende Wirkung.

Besonders bevorzugt ist weiterhin ein Molverhältnis von ungefähr 1.6/1. Das resultierende Reaktionsgemisch enthält neben dem Amin der Formel (I) auch erhebliche Anteile von N-2-Ethylhexyl-1,3-bis(aminomethyl)benzol. Es hat als

Bestandteil von Epoxidharz-Härtern eine gute verdünnende Wirkung, eine moderate die Sprödigkeit reduzierende Wirkung und ermöglicht eine besonders schnelle Aushärtung.

- 5 Das Amin der Formel (I) lässt sich auch auf andere Weise als durch reduktive Alkylierung erhalten, insbesondere durch Umsetzung von 1,3-Bis(aminomethyl)benzol mit 2-Ethylhexylchlorid oder 2-Ethylhexylbromid in einem geeigneten Verhältnis. Dabei entstehen Reaktionsgemische, welche typischerweise einen erheblichen Anteil an doppelt alkylierten Aminogruppen aufweisen.

10

Das Amin der Formel (I) ist eine wenig flüchtige, geruchsarme Substanz von sehr niedriger Viskosität. Es weist eine so geringe Reaktivität gegenüber CO<sub>2</sub> auf, dass es – im Gegensatz zu vielen aus dem Stand der Technik bekannten Aminen – an der Luft weder zur Bildung von Krusten noch zu Ausfällungen 15 oder Viskositätserhöhungen neigt. Es zeigt eine ausgezeichnete Verträglichkeit mit anderen Aminen und mit Epoxidharzen. Trotz der Anwesenheit des aromatischen Rings führt es in der ausgehärteten Epoxidharz-Beschichtung überraschenderweise nicht zu verstärkter Vergilbung unter Lichteinfluss.

20 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des Amins der Formel (I) als Verdünner, insbesondere in Härtern für Epoxidharze.

Das Amin der Formel (I) weist ein vergleichsweise hohes Aminwasserstoff-Equivalentgewicht auf. Dadurch kann es in erheblicher Menge in Härtern für Epoxidharze eingesetzt werden und diese verdünnen, ohne die Aushärtungs- 25 reaktion allzu stark zu beeinflussen.

Im Fall von Härtern für Epoxidharze mit hoher Viskosität, beispielsweise mit einer Viskosität bei 20 °C oberhalb von 500 mPa·s, insbesondere oberhalb von 1'000 mPa·s, vermag das Amin der Formel (I) deren Viskosität erheblich zu senken.

30 Durch die Verwendung des Amins der Formel (I) als Verdünner sind niedrigviskose Härter für Epoxidharze zugänglich, welche ganz frei sind von nicht einbaubaren Verdünnern und so emissionsarme Epoxidharze mit hoher Härte, geringer Sprödigkeit und geringer Vergilbungsneigung ermöglichen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Härter, geeignet zum Aushärten von Epoxidharzen, umfassend das Amin der Formel (I) und mindestens ein Polyamin **A**, welches mindestens drei gegenüber Epoxidgruppen reaktive Amin-  
5 wasserstoffe aufweist.

Geeignet als Polyamin **A** sind insbesondere die folgenden Polyamine:

- aliphatische, cycloaliphatische oder arylaliphatische primäre Diamine, insbesondere 2,2-Dimethyl-1,3-propandiamin, 1,3-Pentandiamin (DAMP), 1,5-Pentandiamin, 1,5-Diamino-2-methylpentan (MPMD), 2-Butyl-2-ethyl-1,5-pentandiamin (C11-Neodiamin), 1,6-Hexandiamin, 2,5-Dimethyl-1,6-hexandiamin, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin (TMD), 1,7-Heptandiamin, 1,8-Octandiamin, 1,9-Nonandiamin, 1,10-Decandiamin, 1,11-Undecandiamin, 1,12-Dodecandiamin, 1,2-, 1,3- und 1,4-Diaminocyclohexan, Bis(4-aminocyclohexyl)methan (H<sub>12</sub>-MDA), Bis(4-amino-3-methylcyclohexyl)methan, Bis(4-amino-3-ethylcyclohexyl)methan, Bis(4-amino-3,5-dimethylcyclohexyl)methan, Bis(4-amino-3-ethyl-5-methylcyclohexyl)methan, 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (= Isophorondiamin oder IPDA), 2- und 4-Methyl-1,3-diaminocyclohexan und Mischungen davon, 1,3- und 1,4-Bis(aminomethyl)cyclohexan, 2,5(2,6)-Bis(aminomethyl)bicyclo[2.2.1]heptan (NBDA), 3(4), 8(9)-Bis(aminomethyl)tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan, 1,4-Diamino-2,2,6-trimethylcyclohexan (TMCDA), 1,8-Menthandiamin, 3,9-Bis(3-amino-propyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecan sowie 1,3- und 1,4-Bis(aminomethyl)benzol;
- aliphatische, cycloaliphatische oder arylaliphatische primäre Triamine, insbesondere 4-Aminomethyl-1,8-octandiamin, 1,3,5-Tris(aminomethyl)benzol, 1,3,5-Tris(aminomethyl)cyclohexan, Tris(2-aminoethyl)amin, Tris(2-amino-propyl)amin und Tris(3-aminopropyl)amin;
- Ethergruppen-haltige aliphatische primäre Diamine, insbesondere Bis(2-aminoethyl)ether, 3,6-Dioxaoctan-1,8-diamin, 4,7-Dioxadecan-1,10-diamin, 4,7-Dioxadecan-2,9-diamin, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin, 5,8-Dioxadodecan-3,10-diamin, 4,7,10-Trioxatridecan-1,13-diamin und höhere Oligomere dieser Diamine, Bis(3-aminopropyl)polytetrahydrofuran und andere Poly-tetrahydrofuran-diamine, cycloaliphatische Ethergruppen-haltige Diamine

aus der Propoxylierung und nachfolgenden Aminierung von 1,4-Dimethylolcyclohexan, erhältlich insbesondere als Jeffamine® RFD-270 (von Huntsman), sowie Polyoxyalkylendiamine, welche typischerweise Produkte aus der Aminierung von Polyoxyalkylendiolen darstellen und beispielsweise erhältlich sind unter dem Namen Jeffamine® (von Huntsman), unter dem Namen Polyetheramine (von BASF) oder unter dem Namen PC Amine® (von Nitroil). Insbesondere geeignete Polyoxyalkylendiamine sind Jeffamine® D-230, Jeffamine® D-400, Jeffamine® D-2000, Jeffamine® EDR-104, Jeffamine® EDR-148 und Jeffamine® EDR-176, sowie entsprechende Amine von 10 BASF oder Nitroil;

– primäre Polyoxyalkylentriamine, welche typischerweise Produkte aus der Aminierung von Polyoxyalkylentriolen darstellen und beispielsweise erhältlich sind unter dem Namen Jeffamine® (von Huntsman), unter dem Namen Polyetheramine (von BASF) oder unter dem Namen PC Amine® (von Nitroil), insbesondere Jeffamine® T-403, Jeffamine® T-3000, Jeffamine® T-5000, sowie entsprechende Amine von BASF oder Nitroil;

– tertiäre Aminogruppen aufweisende Polyamine mit zwei primären aliphatischen Aminogruppen, wie insbesondere N,N'-Bis(aminopropyl)-piperazin, N,N-Bis(3-aminopropyl)methylamin, N,N-Bis(3-aminopropyl)ethylamin, N,N-Bis(3-aminopropyl)propylamin, N,N-Bis(3-aminopropyl)cyclohexylamin, N,N-Bis(3-aminopropyl)-2-ethyl-hexylamin, sowie die Produkte aus der doppelten Cyanoethylierung und nachfolgender Reduktion von Fettaminen, welche abgeleitet sind von natürlichen Fettsäuren, wie N,N-Bis(3-aminopropyl)dodecylamin und N,N-Bis(3-aminopropyl)taulgalkylamin, erhältlich als 20 Triameen® Y12D und Triameen® YT (von Akzo Nobel);

– tertiäre Aminogruppen aufweisende Polyamine mit drei primären aliphatischen Aminogruppen, wie insbesondere Tris(2-aminoethyl)amin, Tris(2-aminopropyl)amin und Tris(3-aminopropyl)amin;

– sekundäre Aminogruppen aufweisende Polyamine mit zwei primären aliphatischen Aminogruppen, wie insbesondere 3-(2-Aminoethyl)aminopropylamin, Bis(hexamethylen)triamin (BHMT), Diethylentriamin (DETA), Triethylentetraamin (TETA), Tetraethylpentamin (TEPA), Pentaethylhexamin (PEHA) 30 und höhere Homologe linearer Polyethylenamine wie Polyethylenpolyamin

- mit 5 bis 7 Ethylenamin-Einheiten (sogenanntes „higher ethylenepolyamine“, HEPA), Produkte aus der mehrfachen Cyanoethylierung oder Cyanobutylie-  
rung und anschliessender Hydrierung von primären Di- und Polyaminen mit  
mindestens zwei primären Aminogruppen, wie Dipropylentriamin (DPTA), N-  
5 (2-Aminoethyl)-1,3-propandiamin (N3-Amin), N,N'-Bis(3-aminopropyl)ethy-  
lendiamin (N4-Amin), N,N'-Bis(3-aminopropyl)-1,4-diaminobutan, N5-(3-  
Aminopropyl)-2-methyl-1,5-pentandiamin, N3-(3-Aminopentyl)-1,3-pentan-  
diamin, N5-(3-Amino-1-ethylpropyl)-2-methyl-1,5-pentandiamin und N,N'-  
Bis(3-amino-1-ethylpropyl)-2-methyl-1,5-pentandiamin;
- 10 – eine primäre und eine sekundäre Aminogruppe aufweisende Polyamine, wie  
insbesondere N-Butyl-1,2-ethandiamin, N-Hexyl-1,2-ethandiamin, N-(2-Ethyl-  
hexyl)-1,2-ethandiamin, N-Cyclohexyl-1,2-ethandiamin, 4-Aminomethyl-pipe-  
ridin, N-(2-Aminoethyl)piperazin, N-Methyl-1,3-propandiamin, N-Butyl-1,3-  
propandiamin, N-(2-Ethylhexyl)-1,3-propandiamin, N-Cyclohexyl-1,3-propan-  
diamin, 3-Methylamino-1-pentylamin, 3-Ethylamino-1-pentylamin, 3-Cyclohe-  
15 xylamino-1-pentylaminFettdiamine wie N-Cocoalkyl-1,3-propandiamin und  
Produkte aus der Michael-*artigen* Additionsreaktion von primären aliphati-  
schen Diaminen mit Acrylnitril, Malein- oder Fumarsäurediestern, Citracon-  
säurediestern, Acryl- und Methacrylsäureestern, Acryl- und Methacrylsäure-  
20 amiden und Itaconsäurediestern, umgesetzt im Molverhältnis 1:1, weiterhin  
Produkte aus der partiellen reduktiven Alkylierung von primären aliphati-  
schen Polyaminen mit Aldehyden oder Ketonen, insbesondere N-2-Ethyl-  
hexyl-1,3-bis(aminomethyl)benzol, sowie partiell styrolisierte Polyamine wie  
Gaskamine® 240 (von Mitsubishi Gas Chemical (MGC));
- 25 – aromatische Polyamine, wie insbesondere m- und p-Phenylendiamin, 4,4'-,  
2,4' und 2,2'-Diaminodiphenylmethan, 3,3'-Dichloro-4,4'-diaminodiphenyl-  
methan (MOCA), 2,4- und 2,6-Toluylendiamin, Mischungen von 3,5-Dime-  
thylthio-2,4- und -2,6-toluylendiamin (erhältlich als Ethacure® 300 von Albe-  
marle), Mischungen von 3,5-Diethyl-2,4- und -2,6-toluylendiamin (DETDA),  
30 3,3',5,5'-Tetraethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan (M-DEA), 3,3',5,5'-Tetra-  
ethyl-2,2'-dichloro-4,4'-diaminodiphenylmethan (M-CDEA), 3,3'-Diisopropyl-  
5,5'-dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan (M-MIPA), 3,3',5,5'-Tetraisopropyl-  
4,4'-diaminodiphenylmethan (M-DIPA), 4,4'-Diaminodiphenylsulfon (DDS), 4-

- Amino-N-(4-aminophenyl)benzolsulfonamid, 5,5'-Methylendianthranilsäure, Dimethyl-(5,5'-methylendianthranilat), 1,3-Propylen-bis(4-aminobenzoat), 1,4-Butylen-bis(4-aminobenzoat), Polytetramethylenoxid-bis(4-aminobenzoat) (erhältlich als Versalink® von Air Products), 1,2-Bis(2-aminophenylthio)ethan, 2-Methylpropyl-(4-chloro-3,5-diaminobenzoat) und tert.Butyl-(4-chloro-3,5-diaminobenzoat);
- 5 – Addukte der genannten Polyamine mit Epoxiden und Epoxidharzen, insbesondere Addukte mit Diepoxiden im Molverhältnis von ungefähr 2/1, Addukte mit Monoepoxiden im Molverhältnis von mindestens 1/1, sowie Umsetzungsprodukte aus Aminen und Epichlorhydrin, insbesondere jenes von 1,3-Bis-(aminomethyl)benzol, kommerziell erhältlich als Gaskamine® 328 (von MGC);
- 10 – Polyamidoamine, welche Umsetzungsprodukte aus einer ein- oder mehrwertigen Carbonsäure, beziehungsweise deren Ester oder Anhydride, insbesondere einer Dimerfettsäure, und einem im stöchiometrischen Überschuss eingesetzten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polyamin, insbesondere einem Polyalkylenamin wie beispielsweise DETA oder TETA, darstellen, insbesondere die kommerziell erhältlichen Polyamidoamine Versamid® 100, 125, 140 und 150 (von Cognis), Aradur® 223, 250 und 848 (von Huntsman), Euretek® 3607 und 530 (von Huntsman) und Beckopox® EH 651, EH 654, EH 655, EH 661 und EH 663 (von Cytec); und
- 15 – Phenalkamine, auch Mannich-Basen genannt, welche Umsetzungsprodukte einer Mannich-Reaktion von Phenolen, insbesondere Cardanol, mit Aldehyden, insbesondere Formaldehyd, und Polyaminen darstellen, insbesondere die kommerziell erhältlichen Phenalkamine Cardolite® NC-541, NC-557, NC-558, NC-566, Lite 2001 und Lite 2002 (von Cardolite), Aradur® 3440, 3441, 3442 und 3460 (von Huntsman) und Beckopox® EH 614, EH 621, EH 624, EH 628 und EH 629 (von Cytec).
- 20
- 25
- 30 Bevorzugt ist das Polyamin **A** ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,5-Diamino-2-methylpentan (MPMD), 2-Butyl-2-ethyl-1,5-pentandiamin (C11-Neodiamin), 1,6-Hexandiamin, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin (TMD), 1,12-Dodecandiamin, 1,3-Diaminocyclohexan, Bis(4-aminocyclohexyl)-

- methan (HMDA), Bis(4-amino-3-methylcyclohexyl)methan, 1-Amino-3-amino-methyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (IPD), 1,3-Bis(aminomethyl)cyclohexan, 1,3-Bis(aminomethyl)benzol (MXDA), Bis hexamethylentriamin (BHMT), Diethylentriamin (DETA), Triethylentetramin (TETA), Tetraethylpentamin (TEPA),
- 5 Pentaethylenhexamin (PEHA) und höhere Homologe linearer Polyethylenamine wie Polyethylenpolyamin mit 5 bis 7 Ethylenamin-Einheiten (HEPA), Dipropylentriamin (DPTA), N-(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamin (N3-Amin), N,N'-Bis(3-aminopropyl)ethylendiamin (N4-Amin), cycloaliphatischen ethergruppenhaltigen Diaminen aus der Propoxylierung und nachfolgender Aminierung von
- 10 1,4-Dimethylolcyclohexan mit einem Molekulargewicht im Bereich von 200 bis 300 g/mol, insbesondere Jeffamine® RFD-270 (von Huntsman), Polyoxyalkylen diaminen und Polyoxyalkylentriaminen mit einem Molekulargewicht im Bereich von 200 bis 500 g/mol, insbesondere die Typen Jeffamine® D-230, Jeffamine® D-400 und Jeffamine® T-403, sowie Derivaten dieser Polyamine in
- 15 Form von Addukten mit Epoxiden, insbesondere Monoepoxiden oder Epoxidharzen, oder in Form von Michael-Addukten, Mannich-Basen oder Polyamidoaminen.

Diese bevorzugten Polyamine **A** sind besonders gut verträglich mit Epoxidharzen und ermöglichen Filme von hoher Qualität.

20

Besonders bevorzugt stellt das Polyamin **A** ein Addukt mit einem Epoxid dar, insbesondere ein Addukt mit einem Epoxidharz oder mit einem Monoepoxid. Solche Addukte zeigen ausgezeichnete Eigenschaften als Härter für Epoxidharze, insbesondere eine schnelle Aushärtungsgeschwindigkeit, auch bei

25 tiefen Temperaturen, und eine wenig ausgeprägte Neigung zu Blushing-Effekten. Sie ergeben Filme von ausgezeichneter Qualität, sind aber aufgrund ihrer hohen Viskosität für Beschichtungsanwendungen nur geeignet, wenn sie stark verdünnt werden. Dies wird im Stand der Technik typischerweise durch Mischungen enthaltend nicht einbaubare Verdünner und grössere Mengen an

30 kleinen, relativ flüchtigen primären Diaminen erreicht. Soll dabei aber auf nicht einbaubare Verdünner verzichtet werden, so sind solche Härter entweder zu hochviskos oder führen zu starken Blushing-Effekten. Durch das Verdünnen

solcher Addukte mit dem Amin der Formel (I) sind Härter für Epoxidharze mit hervorragenden Eigenschaften für emissionsarme Beschichtungen zugänglich.

Besonders bevorzugt stellt das Polyamin **A** ein Addukt mit einem aromatischen

5 Monoepoxid dar. Solche Addukte weisen eine moderate Viskosität auf und sind gut verträglich mit Epoxidharzen.

Besonders bevorzugte Monoepoxide sind aromatische Glycidylether, insbesondere die Kresylglycidylether. Als Kresylglycidylether geeignet sind alle isomeren Kresylglycidylether und Gemische davon, insbesondere kommerziell erhält-

10 liche Typen wie insbesondere Araldite® DY-K (von Huntsman), Polypox™ R6 (von Dow), Heloxy™ KR (von Hexion) oder Erisys® GE-10 (von CVC Spec.

Chem.). Ein solches Addukt weist eine besonders gute Verträglichkeit mit den üblichen Epoxidharz-Produkten auf und ermöglicht ausgehärtete Filme von hohem Glanz und hoher Härte.

15

In einem Aspekt der Erfindung enthält der Härter mindestens zwei verschiedene Polyamine **A**, insbesondere mindestens ein Polyamin **A1**, welches bevorzugt ein Addukt mit einem Epoxid darstellt, und mindestens ein Polyamin **A2**, welches ein nicht-adduktiertes Polyamin darstellt. Durch die Verdünnung einer

20 solchen Mischung aus Polyamin **A1** und Polyamin **A2** mit dem Amin der Formel (I) kann sowohl die Viskosität als auch der Gehalt an primären Aminogruppen so tief gehalten werden, dass emissionsarme Beschichtungen mit guter Verarbeitbarkeit, geringer Neigung zu Blushing-Effekten, schneller Aushärtung und geringer Sprödigkeit erhältlich sind.

25

Bevorzugt liegt das Amin der Formel (I) im Härter in einer solchen Menge vor, dass seine Aminwasserstoffe 1 bis 75 %, bevorzugt 2 bis 50 %, insbesondere 5 bis 30 %, der gesamthaft im Härter vorhandenen Aminwasserstoffe ausmachen.

30

Weiterhin bevorzugt liegt das Amin der Formel (I) im Härter in einer solchen Menge vor, dass sein Gewichtsanteil 1 bis 95 %, bevorzugt 5 bis 75 %, insbe-

sondere 5 bis 50 %, der Summe aller gegenüber Epoxidgruppen reaktiven Amine ausmacht.

Solche Härter zeichnen sich durch eine niedrige Viskosität aus und ermöglichen Epoxidharz-Beschichtungen mit hoher Aushärtungsgeschwindigkeit,

- 5 kaum Neigung zu Blushing-Effekten und hoher Härte bei geringer Sprödigkeit.

Der Härter kann weiterhin mindestens einen Beschleuniger enthalten. Als Beschleuniger geeignet sind Substanzen, welche die Reaktion zwischen Aminogruppen und Epoxidgruppen beschleunigen, insbesondere Säuren oder zu

- 10 Säuren hydrolysierbare Verbindungen, insbesondere organische Carbonsäuren wie Essigsäure, Benzoesäure, Salicylsäure, 2-Nitrobenzoësäure, Milchsäure, organische Sulfonsäuren wie Methansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure oder 4-Dodecylbenzolsulfonsäure, Sulfonsäureester, andere organische oder anorganische Säuren wie insbesondere Phosphorsäure, oder Mischungen der  
15 vorgenannten Säuren und Säureester; weiterhin tertiäre Amine wie insbesondere 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, Benzyldimethylamin,  $\alpha$ -Methylbenzyldimethylamin, Triethanolamin, Dimethyl-aminopropylamin, Imidazole wie insbesondere N-Methylimidazol, N-Vinylimidazol oder 1,2-Dimethylimidazol, Salze solcher tertiärer Amine, quaternäre Ammoniumsalze, wie insbesondere Benzyltrimethylammoniumchlorid, Amidine wie insbesondere 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, Guanidine wie insbesondere 1,1,3,3-Tetramethylguanidin, Phenole, insbesondere Bisphenole, Phenol-Harze und Mannich-Basen wie insbesondere 2-(Dimethylaminomethyl)phenol, 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol und Polymere aus Phenol, Formaldehyd und N,N-Dimethyl-1,3-propandiamin,  
20  
25 Phosphite wie insbesondere Di- und Triphenylphosphite, sowie Mercaptogruppen aufweisende Verbindungen.

Bevorzugte Beschleuniger sind Salicylsäure und 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol.

- 30 Der Härter kann weiterhin mindestens einen nicht einbaubaren Verdünner enthalten, insbesondere Xylol, 2-Methoxyethanol, Dimethoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 2-Propoxyethanol, 2-Isoproxyethanol, 2-Butoxyethanol, 2-Phenoxyethanol, 2-Benzylxyethanol, Benzylalkohol, Ethylenglykol, Ethylenglykoldime-

thylether, Ethylenglykoldiethylether, Ethylenglykoldibutylether, Ethylenglykol-diphenylether, Diethylenglykol, Diethylenglykol-monomethylether, Diethylenglykol-monoethylether, Diethylenglykol-mono-n-butylether, Diethylenglykol-dimethylether, Diethylenglykoldiethylether, Diethylenglykoldi-n-butylether,

5 Propylenglykolbutylether, Propylenglykolphenylether, Dipropylenglykol, Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykoldimethylether, Dipropylenglykol-di-n-butylether, N-Methylpyrrolidon, Diphenylmethan, Diisopropylnaphthalin, Erdölfraktionen wie zum Beispiel Solvesso®-Typen (von Exxon), Alkylphenole wie tert.Butylphenol, Nonylphenol, Dodecylphenol und 8,11,14-Pentadecatri-

10 enylphenol (Cardanol, aus Cashewschalen-Öl, erhältlich beispielsweise als Cardolite NC-700 von Cardolite Corp., USA), styrolisiertes Phenol, Bisphenole, aromatische Kohlenwasserstoffharze, insbesondere Phenolgruppen-haltige Typen, alkoxyliertes Phenol, insbesondere ethoxyliertes oder propoxyliertes Phenol, insbesondere 2-Phenoxyethanol, Adipate, Sebacate, Phthalate, Benzoate, organische Phosphor- und Sulfonsäureester und Sulfonamide. Bevorzugt sind Benzylalkohol, Dodecylphenol, tert.Butylphenol, styrolisiertes Phenol, ethoxyliertes Phenol und phenolgruppenhaltige aromatische Kohlenwasserstoffharze, insbesondere die Novares®-Typen LS 500, LX 200, LA 300 und LA 15 700 (von Rüters).

20

Bevorzugt enthält der Härter keinen oder nur einen geringen Gehalt an nicht einbaubaren Verdünnern, besonders bevorzugt weniger als 25 Gewichts-%, insbesondere weniger als 10 Gewichts-% und am meisten bevorzugt weniger als 5 Gewichts-%. Insbesondere werden dem Härter keine nicht einbaubaren Verdünnner zugesetzt.

Der Härter kann weitere gegenüber Epoxidgruppen reaktive Substanzen enthalten, beispielsweise Monoamine, wie Hexylamin und Benzylamin; sekundäre aliphatische Polyamine; Mercaptogruppen aufweisende Verbindungen, insbesondere die Folgenden:

30 – flüssige Mercantan-terminierte Polysulfid-Polymere, bekannt unter dem Markennamen Thiokol® (von Morton Thiokol; beispielsweise erhältlich von SPI Supplies, oder von Toray Fine Chemicals), insbesondere die Typen LP-3,

LP-33, LP-980, LP-23, LP-55, LP-56, LP-12, LP-31, LP-32 und LP-2; sowie weiterhin bekannt unter dem Markennamen Thioplast® (von Akzo Nobel), insbesondere die Typen G 10, G 112, G 131, G 1, G 12, G 21, G 22, G 44 und G 4;

- 5 – Mercaptan-terminierte Polyoxyalkylen-Ether, erhältlich beispielsweise durch Umsetzung von Polyoxyalkylendi- und -triolen entweder mit Epichlorhydrin oder mit einem Alkylenoxid, gefolgt von Natriumhydrogensulfid;
- Mercaptan-terminierte Verbindungen in Form von Polyoxyalkylen-Derivaten, bekannt unter dem Markennamen Capcure® (von Cognis), insbesondere die Typen WR-8, LOF und 3-800;
- 10 – Polyester von Thiocarbonsäuren, beispielsweise Pentaerythritoltetramercaptoacetat, Trimethylolpropantrimercaptoacetat, Glykoldimercaptoacetat, Pentaerythritoltetra-(3-mercaptopropionat), Trimethylolpropantri-(3-mercaptopropionat) und Glykoldi-(3-mercaptopropionat), sowie die Veresterungsprodukte von Polyoxyalkylendiolen und -triolen, ethoxyliertem Trimethylolpropan und Polyester-Diolen mit Thiocarbonsäuren wie Thioglykolsäure und 2- oder 3-Mercaptopropionsäure; und
- 15 – weitere Mercaptogruppen aufweisende Verbindungen, wie insbesondere 2,4,6-Trimercapto-1,3,5-triazin, 2,2'-(Ethylendioxy)-diethanthiol (Triethylen-glykol-dimercapton) und Ethandithiol.
- 20

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Epoxidharz-Zusammensetzung, enthaltend mindestens ein Epoxidharz und den vorgängig beschriebenen Härter.

- 25 Als Epoxidharz sind übliche technische Epoxidharze geeignet. Diese werden auf bekannte Art und Weise erhalten, zum Beispiel aus der Oxidation der entsprechenden Olefine oder aus der Reaktion von Epichlorhydrin mit den entsprechenden Polyolen, Polyphenolen oder Aminen.
- 30 Als Epoxidharz besonders geeignet sind sogenannte Polyepoxid-Flüssigharze, im folgenden als „Flüssigharz“ bezeichnet. Diese weisen eine Glasübergangstemperatur unterhalb von 25°C auf.

Ebenfalls möglich als Epoxidharz sind sogenannte Festharze, welche eine Glasübergangstemperatur oberhalb von 25°C aufweisen und sich zu bei 25°C schüttfähigen Pulvern zerkleinern lassen.

- 5 Geeignete Epoxidharze sind insbesondere aromatische Epoxidharze, insbesondere die Glycidylisierungsprodukte von:
  - Bisphenol-A, Bisphenol-F oder Bisphenol-A/F, wobei A für Aceton und F für Formaldehyd steht, welche als Edukte zur Herstellung dieser Bisphenole dienten. Im Fall von Bisphenol-F können auch Stellungsisomere vorhanden sein, insbesondere abgeleitet von 2,4'- und 2,2'-Hydroxyphenylmethan;
  - Dihydroxybenzol-Derivaten wie Resorcin, Hydrochinon und Brenzkatechin;
  - weiteren Bisphenolen oder Polyphenolen wie Bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)methan, 2,2-Bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)propan (Bisphenol-C), Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)methan, 2,2-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis(4-hydroxy-3-tert.butylphenyl)propan, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)butan (Bisphenol-B), 3,3-Bis(4-hydroxyphenyl)pentan, 3,4-Bis(4-hydroxyphenyl)hexan, 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)heptan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 2,4-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan (Bisphenol-Z), 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan (Bisphenol-TMC), 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenylethan, 1,4-Bis[2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl]benzol (Bisphenol-P), 1,3-Bis[2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl]benzol (Bisphenol-M), 4,4'-Dihydroxydiphenyl (DOD), 4,4'-Dihydroxybenzophenon, Bis(2-hydroxynaphth-1-yl)methan, Bis(4-hydroxynaphth-1-yl)methan, 1,5-Dihydroxynaphthalin, Tris(4-hydroxyphenyl)methan, 1,1,2,2-Tetrakis(4-hydroxyphenyl)ethan, Bis(4-hydroxyphenyl)ether und Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon;
  - Kondensationsprodukten von Phenolen mit Formaldehyd, die unter sauren Bedingungen erhalten werden, wie Phenol-Novolaken oder Kresol-Novolaken, auch Bisphenol-F-Novolake genannt;
  - aromatischen Aminen, wie Anilin, Toluidin, 4-Aminophenol, 4,4'-Methylendiphenyldiamin, 4,4'-Methylendiphenyldi-(N-methyl)amin, 4,4'-(1,4-Phenylene)-

bis(1-methylethyliden)]bisanilin (Bisanilin-P), 4,4'-[1,3-Phenylen-bis(1-methylethyliden)]bisanilin (Bisanilin-M).

- Weitere geeignete Epoxidharze sind aliphatische oder cycloaliphatische Poly-
- 5 epoxide, insbesondere
- Glycidylether von gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unver-  
zweigten, zyklischen oder offenkettigen di-, tri- oder tetrafunktionellen C<sub>2</sub>-  
bis C<sub>30</sub>-Alkoholen, insbesondere Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylengly-  
kol, Hexandiol, Octandiol, Polypropylenglykolen, Dimethylolcyclohexan,
- 10 Neopentylglykol, Dibromo-neopentylglykol, Rizinusöl, Trimethylolpropan,  
Trimethylolethan, Pentaerythrol, Sorbit oder Glycerin, sowie alkoxyliertes  
Glycerin oder alkoxyliertes Trimethylolpropan;
- ein hydriertes Bisphenol-A-, -F oder -A/F-Flüssigharz, beziehungsweise die  
Glycidylisierungsprodukte von hydriertem Bisphenol-A, -F oder -A/F;
- 15 – ein N-Glycidyllderivat von Amiden oder heterocyclischen Stickstoffbasen, wie  
Triglycidylcyanurat und Triglycidylisocyanurat, sowie Umsetzungsprodukte  
von Epichlorhydrin und Hydantoin.
- Epoxidharze aus der Oxidation von Olefinen, wie insbesondere Vinylcylo-  
hexen, Dicyclopentadien, Cyclohexadien, Cyclododecadien, Cyclododeca-  
20 trien, Isopren, 1,5-Hexadien, Butadien, Polybutadien oder Divinylbenzol.

Bevorzugt ist das Epoxidharz ein Flüssigharz auf der Basis eines Bisphenols,  
insbesondere ein Diglycidylether von Bisphenol-A, Bisphenol-F oder Bisphe-  
nol-A/F, wie sie kommerziell beispielsweise von Dow, Huntsman und Hexion  
25 erhältlich sind. Diese Flüssigharze weisen eine für Epoxidharze niedrige Visko-  
sität und im ausgehärteten Zustand gute Eigenschaften als Beschichtung auf.  
Sie können gegebenenfalls in Kombination mit Bisphenol A-Festharz oder  
Bisphenol-F-Novolak-Epoxidharz vorhanden sein.

- 30 Das Epoxidharz kann einen Reaktivverdünner, insbesondere einen mindestens  
eine Epoxidgruppe aufweisenden Reaktivverdünner, enthalten. Als Reaktivver-  
dünner geeignet sind beispielsweise die Glycidylether von ein- oder mehrwerti-  
gen Phenolen und aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, wie insbe-

- sondere die bereits genannten Polyglycidylether von Di- oder Polyolen, sowie weiterhin insbesondere Phenylglycidylether, Kresylglycidylether, Benzylglycidylether, p-n-Butyl-phenylglycidylether, p-tert-Butyl-phenylglycidylether, Nonyl-phenylglycidylether, Allylglycidylether, Butylglycidylether, Hexylglycidylether, 2-Ethylhexylglycidylether, sowie Glycidylether von natürlichen Alkoholen, wie zum Beispiel C<sub>8</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylglycidylether oder C<sub>12</sub>- bis C<sub>14</sub>-Alkylglycidylether. Die Zugabe eines Reaktivverdünners zum Epoxidharz bewirkt eine Reduktion der Viskosität, sowie eine Reduktion der Glasübergangstemperatur und der mechanischen Werte.
- 10 Gegebenenfalls enthält die Epoxidharz-Zusammensetzung weitere Bestandteile, insbesondere in Epoxidharz-Zusammensetzungen üblicherweise eingesetzte Hilfs- und Zusatzstoffe, beispielsweise die Folgenden:
- Lösemittel, Verdünnner, Filmbilbehilfsmittel oder Extender, wie insbesondere die bereits genannten nicht einbaubaren Verdünnner;
  - Reaktivverdünnner, insbesondere Epoxidgruppen aufweisende Reaktivverdünnner, wie sie vorgängig erwähnt wurden, epoxidiertes Sojaöl oder Leinöl, Acetoacetatgruppen aufweisende Verbindungen, insbesondere acetoacetylierte Polyole, Butyrolakton, Carbonate, Aldehyde, sowie weiterhin Isocyanate und Reaktivgruppen-aufweisende Silikone;
  - Polymere, insbesondere Polyamide, Polysulfide, Polyvinylformal (PVF), Polyvinylbutyral (PVB), Polyurethane (PUR), Polymere mit Carboxylgruppen, Polyamide, Butadien-Acrylnitril-Copolymere, Styrol-Acrylnitril-Copolymere, Butadien-Styrol-Copolymere, Homo- oder Copolymere von ungesättigten Monomeren, insbesondere aus der Gruppe umfassend Ethylen, Propylen, Butylen, Isobutylene, Isopren, Vinylacetat und Alkyl(meth)acrylate, insbesondere chlorsulfonierte Polyethylen und Fluor-haltige Polymere, Sulfonamid-modifizierte Melamine und gereinigte Montan-Wachse;
  - anorganische und organische Füllstoffe, zum Beispiel gemahlene oder gefällte Calciumcarbonate, welche gegebenenfalls mit Fettsäuren, insbesondere Stearaten, beschichtet sind, Baryt (Schwerspat), Talc, Quarzmehle, Quarzsand, Eisenglimmer, Dolomite, Wollastonite, Kaoline, Mica (Kalium-Aluminium-Silikat), Molekularsiebe, Aluminiumoxide, Aluminiumhydroxide,

- Magnesiumhydroxid, Kieselsäuren, Zemente, Gipse, Flugaschen, Russ, Graphit, Metall-Pulver wie Aluminium, Kupfer, Eisen, Zink, Silber oder Stahl, PVC-Pulver oder Hohlkugeln;
- Fasern, insbesondere Glasfasern, Kohlefasern, Metallfasern, Keramikfasern
  - 5 oder Kunststofffasern wie Polyamidfasern oder Polyethylenfasern;
  - Pigmente, insbesondere Titandioxid und Eisenoxide;
  - die vorgenannten Beschleuniger;
  - Rheologie-Modifizierer, insbesondere Verdicker oder Antiabsetzmittel;
  - Haftverbesserer, insbesondere Organoalkoxysilane;
  - 10 – Stabilisatoren gegen Oxidation, Wärme, Licht und UV-Strahlung;
  - flammhemmende Substanzen, insbesondere Aluminiumhydroxid (ATH), Magnesiumdihydroxid (MDH), Antimontrioxid, Antimonpentoxid, Borsäure (B(OH)<sub>3</sub>), Zinkborat, Zinkphosphat, Melaminborat, Melamincyanurat, Ammoniumpolyphosphat, Melaminphosphat, Melaminpyrophosphat, polybromierte
  - 15 Diphenyloxide oder Diphenylether, Phosphate wie insbesondere Diphenylkresylphosphat, Resorcinol-bis(diphenylphosphat), Resorcinol-diphosphat-Oligomer, Tetraphenylresorcinoldiphosphit, Ethylen diamindiphosphat und Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat), Tris(chloroethyl)phosphat, Tris(chloropropyl)phosphat und Tris(dichloroisopropyl)phosphat, Tris[3-bromo-2,2-
  - 20 bis(bromomethyl)propyl]phosphat, Tetrabromo-Bisphenol-A, Bis(2,3-dibromopropylether) von Bisphenol A, bromierte Epoxidharze, Ethylen-bis-(tetrabromophthalimid), Ethylen-bis(dibromonorbornandicarboximid), 1,2-Bis(tribromophenoxy)ethan, Tris(2,3-dibromopropyl)isocyanurat, Tribromophenol, Hexabromocyclododecan, Bis(hexachlorocyclopentadieno)cyclo-
  - 25 octan und Chlorparaffine;
  - oberflächenaktive Substanzen, insbesondere Netzmittel, Verlaufsmittel, Entlüftungsmittel und Entschäumer;
  - Biozide, wie beispielsweise Algizide, Fungizide oder das Pilzwachstum hemmende Substanzen.

30

Bevorzugt enthält die Epoxidharz-Zusammensetzung weitere Hilfs- und Zusatzstoffe, insbesondere Netzmittel, Verlaufsmittel, Entschäumer, Stabilisato-

ren, Pigmente und Katalysatoren, insbesondere Salicylsäure oder 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol.

Bevorzugt enthält die Epoxidharz-Zusammensetzung keinen oder nur einen geringen Gehalt an nicht einbaubaren Verdünnern, besonders bevorzugt we-

5 niger als 10 Gewichts-%, insbesondere weniger als 5 Gewichts-%, am meisten bevorzugt weniger als 2 Gewichts-%.

In der Epoxidharz-Zusammensetzung liegt das Verhältnis der Anzahl von ge-10 genüber Epoxidgruppen reaktiven Gruppen gegenüber der Anzahl Epoxidgrup-

pen bevorzugt im Bereich von 0.5 bis 1.5, insbesondere 0.7 bis 1.2.

Die in der Epoxidharz-Zusammensetzung vorhandenen Aminwasserstoffe und gegebenenfalls vorhandene weitere gegenüber Epoxidgruppen reaktive Grup-15 pen reagieren mit den Epoxidgruppen unter deren Ringöffnung (Additionsreak-  
tion). Als Ergebnis dieser Reaktionen polymerisiert die Zusammensetzung und

15 härtet schliesslich aus. Dem Fachmann ist bekannt, dass primäre Aminogrup-  
pen gegenüber Epoxidgruppen difunktionell sind und eine primäre Aminogrup-  
pe somit als zwei gegenüber Epoxidgruppen reaktive Gruppen zählt.

Insbesondere ist die Epoxidharz-Zusammensetzung eine zweikomponentige

20 Zusammensetzung, bestehend aus

- (i) einer Harz-Komponente enthaltend mindestens ein Epoxidharz und
- (ii) einer Härter-Komponente enthaltend den beschriebenen Härter.

Die Komponenten der zweikomponentigen Zusammensetzung werden jeweils

25 in einem eigenen Gebinde gelagert. Weitere Bestandteile der zweikomponenti-  
gen Epoxidharz-Zusammensetzung können als Bestandteil der Harz- oder der  
Härter-Komponente vorhanden sein, wobei gegenüber Epoxidgruppen reaktive  
weitere Bestandteile bevorzugt ein Bestandteil der Härter-Komponente sind.

Ein geeignetes Gebinde zum Lagern der Harz- oder der Härter-Komponente ist

30 insbesondere ein Fass, ein Hobbock, ein Beutel, ein Eimer, eine Büchse, eine  
Kartusche oder eine Tube. Die Komponenten sind lagerfähig, das heisst, dass  
sie vor ihrer Anwendung während mehreren Monaten bis zu einem Jahr und  
länger aufbewahrt werden können, ohne dass sie sich in ihren jeweiligen Ei-

- genschaften in einem für ihren Gebrauch relevanten Ausmass verändern. Zur Anwendung der zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzung werden die Harz- und die Härter-Komponente kurz vor oder während der Applikation miteinander vermischt. Das Mischungsverhältnis zwischen den beiden Komponenten wird bevorzugt so gewählt, dass die gegenüber Epoxidgruppen reaktiven Gruppen der Härter-Komponente in einem geeigneten Verhältnis zu den Epoxidgruppen der Harz-Komponente stehen, wie vorgängig beschrieben. In Gewichtsteilen liegt das Mischungsverhältnis zwischen der Harz-Komponente und der Härter-Komponente üblicherweise im Bereich von 1:10 bis 10:1.
- 10 Die Vermischung der beiden Komponenten erfolgt mittels eines geeigneten Verfahrens; sie kann kontinuierlich oder batchweise erfolgen. Falls das Vermischen vor der Applikation erfolgt, muss darauf geachtet werden, dass zwischen dem Vermischen der Komponenten und der Applikation nicht zu viel Zeit vergeht, da es dadurch zu Störungen, wie beispielsweise einem verlangsamten
- 15 oder unvollständigen Aufbau der Haftung zum Substrat, kommen kann. Die Vermischung erfolgt insbesondere bei Umgebungstemperatur, welche typischerweise im Bereich von etwa 5 bis 50°C, bevorzugt bei etwa 10 bis 30°C, liegt.
- Mit der Vermischung der beiden Komponenten beginnt die Aushärtung durch
- 20 chemische Reaktion, wie vorgängig beschrieben. Die Aushärtung erfolgt insbesondere bei Umgebungstemperatur. Sie erstreckt sich typischerweise über einige Tage bis Wochen, bis sie unter den gegebenen Bedingungen weitgehend abgeschlossen ist. Die Dauer hängt unter anderem von der Temperatur, der Reaktivität der Bestandteile und deren Stöchiometrie sowie der Gegenwart
- 25 von Beschleunigern ab.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist somit auch eine ausgehärtete Zusammensetzung erhalten aus der Aushärtung einer Epoxidharz-Zusammensetzung wie im vorliegenden Dokument beschrieben.

30

Die Applikation der Epoxidharz-Zusammensetzung erfolgt auf mindestens ein Substrat, wobei die Folgenden besonders geeignet sind:

- Glas, Glaskeramik, Beton, Mörtel, Backstein, Ziegel, Gips und Natursteine wie Granit oder Marmor;
  - Metalle und Legierungen, wie Aluminium, Eisen, Stahl und Buntmetalle, inklusive oberflächenveredelte Metalle und Legierungen, wie verzinkte und verchromte Metalle;
  - Leder, Textilien, Papier, Holz, mit Harzen, beispielsweise Phenol-, Melamin- oder Epoxidharzen, gebundene Holzwerkstoffe, Harz-Textil-Verbundwerkstoffe und weitere sogenannte Polymer-Composites;
  - Kunststoffe, insbesondere Hart- und Weich-PVC, ABS, Polycarbonat (PC), Polyamid (PA), Polyester, PMMA, Epoxidharze, PUR, POM, PO, PE, PP, EPM und EPDM, wobei die Kunststoffe gegebenenfalls mittels Plasma, Corona oder Flammen oberflächenbehandelt sind;
  - Faserverstärkte Kunststoffe, wie Kohlefaser-verstärkte Kunststoffe (CFK), Glasfaser-verstärkte Kunststoffe (GFK) und Sheet Moulding Compounds (SMC);
    - beschichtete Substrate, wie pulverbeschichtete Metalle oder Legierungen;
    - Farben und Lacke.
- Die Substrate können bei Bedarf vor dem Applizieren der Epoxidharz-Zusammensetzung vorbehandelt werden. Derartige Vorbehandlungen umfassen insbesondere physikalische und/oder chemische Reinigungsverfahren, beispielsweise Schleifen, Sandstrahlen, Kugelstrahlen, Bürsten und/oder Abblasen, sowie weiterhin Behandeln mit Reinigern oder Lösemitteln oder das Aufbringen eines Haftvermittlers, einer Haftvermittlerlösung oder eines Primers.
- Die beschriebene Epoxidharz-Zusammensetzung ist vorteilhaft verwendbar als Faserverbundwerkstoff (Composite), Vergussmasse, Dichtstoff, Klebstoff, Belag, Beschichtung, Anstrich, Lack, Versiegelung, Grundierung oder Primer. Insbesondere verwendbar ist sie als Vergussmasse, Dichtstoff und Klebstoff, wie beispielsweise als Elektrovergussmasse, Abdichtungsmasse, Karosserieklebstoff, Sandwichelementklebstoff, Halbschalenklebstoff, beispielsweise für Rotorblätter von Windkraftanlagen, Brückenelementklebstoff oder Veranklungsklebstoff; sowie weiterhin als Belag, Beschichtung, Anstrich, Lack, Versiegelung, Grundierung und Primer für Bau- und Industrieanwendungen, wie

insbesondere als Bodenbelag und Bodenbeschichtung für Innenräume wie Büros, Industriehallen, Turnhallen oder Kühlräume, oder im Aussenbereich für Balkone, Terrassen, Parkdecks, Brücken oder Dächer, als Schutzbeschichtung für Beton, Zement, Metalle, Kunststoffe oder Holz, beispielsweise zur Oberflächenversiegelung von Holzkonstruktionen, Fahrzeugen, Ladeflächen, Tanks, Silos, Schächten, Rohrleitungen, Pipelines, Maschinen oder Stahlkonstruktionen, beispielsweise von Schiffen, Piers, Offshore-Plattformen, Schleusentoren, Wasserkraftwerken, Flussbauten, Schwimmbädern, Windkraftanlagen, Brücken, Kaminen, Kranen oder Spundwänden; sowie weiterhin als Voranstrich, Haftanstrich, Korrosionsschutz-Primer oder zur Hydrophobierung von Oberflächen. Auf die vollständig oder teilweise ausgehärtete Epoxidharz-Zusammensetzung kann insbesondere bei ihrer Verwendung als Beschichtung, Belag oder Anstrich eine weitere Beschichtung, ein weiterer Belag, oder ein weiterer Anstrich appliziert werden, wobei es sich bei dieser weiteren Schicht ebenfalls um eine Epoxidharz-Zusammensetzung handeln kann, aber auch um ein anderes Material, insbesondere um eine Polyurethan- oder Polyharnstoff-Beschichtung.

Besonders vorteilhaft verwendbar ist die beschriebene Epoxidharz-Zusammensetzung als Beschichtung. Als Beschichtung werden dabei flächig aufgebrachte Beläge aller Art verstanden, insbesondere auch Anstriche, Lacke, Versiegelungen, Grundierungen und Primer, wie vorgängig beschrieben. Insbesondere vorteilhaft verwendbar ist die beschriebene Epoxidharz-Zusammensetzung in emissionsarmen Epoxidharz-Produkten mit Öko-Gütesiegeln, beispielsweise nach Emicode (EC1 Plus), AgBB, DIBt, Der Blaue Engel, AFSSET, RTS (M1) und US Green Building Council (LEED).

Als Beschichtung wird die Epoxidharz-Zusammensetzung vorteilhaft in einem Verfahren zum Beschichten verwendet, wobei sie eine flüssige Konsistenz mit niedriger Viskosität und guten Verlaufseigenschaften aufweist und insbesondere als selbstverlaufende Beschichtung auf überwiegend ebene Flächen oder als Anstrich appliziert werden kann. Bevorzugt weist die Epoxidharz-Zusammensetzung bei dieser Applikation unmittelbar nach dem Vermischen der

Harz- und der Härter-Komponente eine Viskosität, gemessen bei 20°C, im Bereich von 300 bis 2'000 mPa·s, bevorzugt im Bereich von 300 bis 1'500 mPa·s, besonders bevorzugt im Bereich von 300 bis 1'200 mPa·s, auf. Die vermischtene Zusammensetzung wird innerhalb der Verarbeitungszeit flächig als dünner Film

5 mit einer Schichtdicke von typischerweise etwa 50 µm bis etwa 5 mm auf ein Substrat appliziert, typischerweise bei Umgebungstemperatur. Die Applikation erfolgt insbesondere durch Aufgiessen auf das zu beschichtende Substrat und anschliessendem gleichmässigem Verteilen mit Hilfe beispielsweise eines Rakers oder einer Zahntraufel. Die Applikation kann aber auch mit einem Pinsel

10 oder Roller oder als Spritzapplikation erfolgen, beispielsweise als Korrosionsschutzbeschichtung auf Stahl.

Bei der Aushärtung entstehen typischerweise weitgehend klare, glänzende und nichtklebrige Filme von hoher Härte, geringer Sprödigkeit und einer geringen Neigung zu Vergilbung, welche eine gute Haftung zu verschiedensten Substraten aufweisen.

20 Eine Film von hoher Härte und geringer Sprödigkeit weist bevorzugt eine Königshärte (Pendelhärte nach König, gemessen nach DIN EN ISO 1522) im Bereich von 100 bis 200 s, insbesondere 120 bis 180 s, auf. Eine noch höhere Königshärte weist typischerweise auch eine erhöhte Sprödigkeit auf, und eine geringere Königshärte ist zu weich für viele Beschichtungsanwendungen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Artikel enthaltend eine ausgehärtete Zusammensetzung, erhalten durch die Aushärtung der beschriebenen Epoxidharz-Zusammensetzung. Die ausgehärtete Zusammensetzung liegt

25 dabei insbesondere in Form einer Beschichtung vor.

Die beschriebene Epoxidharz-Zusammensetzung zeichnet sich durch vorteilhafte Eigenschaften aus. Sie ist niedrigviskos und härtet auch bei feuchtkalten Bedingungen schnell und weitgehend ohne Blushing-Effekte aus, wobei klare Filme von hoher Härte, geringer Sprödigkeit und geringer Vergilbungsneigung erhältlich sind, sogar mit geringen Anteilen oder ganz ohne die Verwendung von nicht einbaubaren Verdünnern und mit geringen Anteilen oder ganz ohne die Verwendung von kleinen, relativ flüchtigen primären Diaminen. Mit der be-

schriebenen Epoxidharz-Zusammensetzung sind emissionsarme Epoxidharz-Produkte zugänglich, welche die Bedingungen für viele Öko-Gütesiegel erfüllen und gleichzeitig hohen Ansprüchen bezüglich Arbeitssicherheit, Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften genügen.

5

### **Beispiele**

Im Folgenden sind Ausführungsbeispiele aufgeführt, welche die beschriebene Erfindung näher erläutern sollen. Selbstverständlich ist die Erfindung nicht auf diese beschriebenen Ausführungsbeispiele beschränkt.

10 „AHEW“ steht für das Aminwasserstoff-Equivalentgewicht.

„EEW“ steht für das Epoxid-Equivalentgewicht.

„MGC“ steht für „Mitsubishi Gas Chemical“.

„GT“ steht für „Gewichtsteile“.

15 1. Beschreibung der Messmethoden

Der **Amingehalt**, das heisst der totale Gehalt an Aminogruppen in den hergestellten Verbindungen, wurde titrimetrisch bestimmt (mit 0.1N  $\text{HClO}_4$  in Eisesig, gegen Kristallviolett) und ist stets angegeben in mmol N/g.

20 **Infrarotspektren** (FT-IR) wurden als unverdünnte Filme auf einem mit horizontaler ATR-Messeinheit mit ZnSe-Kristall ausgestatteten FT-IR Gerät 1600 von Perkin-Elmer gemessen; die Absorptionsbanden sind in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben (Messfenster: 4000–650  $\text{cm}^{-1}$ ).

25 **GC/MS** wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Säule Agilent VF-5ms, 30 m × 0.25 mm, 0.25  $\mu\text{m}$  Filmdicke; Aufheizrate 15 °C/min von 60 °C auf 320 °C, dann 15 min. bei 320 °C gehalten; Trägergas He mit konstanter Flussrate von 1.1 ml/min; Injektor Split 25:1, Temperatur 230 °C; Ionisationsmethode  $\text{Cl}^+$  (Methanol).

30 Die **Viskosität** wurde auf einem thermostatisierten Kegel-Platten-Viskosimeter Rheotec RC30 (Kegeldurchmesser 50 mm, Kegelwinkel 1°, Kegelspitze-Platten-Abstand 0.05 mm, Scherrate 10–100  $\text{s}^{-1}$ ) gemessen.

### 2. verwendete Substanzen:

EP-Addukt 1:	Umsetzungsprodukt aus 116.0 GT 1,5-Diamino-2-methylpentan und 182 GT Araldite® DY-K; AHEW = 99.4 g/Eq; Viskosität (20°C) = 5'800 mPa·s
EP-Addukt 2:	Umsetzungsprodukt aus 136.2 GT 1,3-Bis(aminomethyl)-benzol und 182 GT Araldite® DY-K; AHEW = 106.1 g/Eq; Viskosität (20°C) = 28'100 mPa·s
Aradur® 3442 (Huntsman)	Phenalkamin; AHEW = 125 g/Eq; Viskosität (20°C) = 10'210 mPa·s
Gaskamine® 240 (MGC)	Styrolisiertes 1,3-Bis(aminomethyl)benzol; AHEW = 103 g/Eq; Viskosität (20°C) = 165 mPa·s
Jeffamine® RFD-270 (Huntsman)	Cycloaliphatisches ethergruppenhaltiges Diamin aus der Propoxylierung und nachfolgender Aminierung von 1,4-Dimethylolcyclohexan; AHEW = 67 g/Eq
Araldite® DY-K (Huntsman)	Monoglycidylether von Kresol; EEW ca. 182 g/Eq
Araldite® GY 250 (Huntsman)	Bisphenol-A-Diglycidylether; EEW ca. 187.5 g/Eq
Araldite® DY-E (Huntsman)	Monoglycidylether eines C <sub>12</sub> - bis C <sub>14</sub> -Alkohols; EEW ca. 290 g/Eq
Ancamine® K 54 (Air Products)	2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol

### 3. Herstellung von Aminen

#### **Amin-1:** 1,3-Bis(2-ethylhexylaminomethyl)benzol

- In einem Rundkolben wurden 25.6 g (0.20 mol) 2-Ethylhexanal und 13.6 g (0.10 mol) 1,3-Bis(aminomethyl)benzol (von MGC) unter Stickstoffatmosphäre in ausreichend Isopropanol gelöst. Die Lösung wurde während 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend bei einem Wasserstoff-Druck von 80 bar, einer Temperatur von 80 °C und einem Fluss von 3 ml/min auf einer kontinuierlich arbeitenden Hydrierapparatur mit Pd/C-Festbettkatalysator hydriert. Zur Reaktionskontrolle wurde mittels IR-Spektroskopie überprüft, ob die Iminbande bei ca. 1665 cm<sup>-1</sup> verschwunden war. Darauf wurde die Lösung im Vakuum bei 80 °C eingeengt. Erhalten wurde eine klare, leicht gelbliche Flüssigkeit mit einer Viskosität von 140 mPa·s bei 20 °C, einem Amingehalt von

5.50 mmol N/g, einer Reinheit von 87.7 % (bestimmt mittels Gas-Chromatographie) und einem theoretischen AHEW von ca. 180.3 g/Eq.

FT-IR: 2956, 2923, 2857, 2811, 1457, 1378, 1156, 1113, 776, 726, 699.

GC/MS:  $t_R = 15.56$  min;  $m/z = 361.0$  ( $[\text{MH}^+]$ ); theoretische Masse für  $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{N}_2$ :

5 360.35).

**Amin-2:** Reaktionsgemisch enthaltend 1,3-Bis(2-ethylhexylaminomethyl)benzol und N-2-Ethylhexyl-1,3-bis(aminomethyl)benzol

Auf die gleiche Weise wie für das Amin-1 beschrieben wurden 20.5 g (0.16

10 mol) 2-Ethylhexanal und 13.6 g (0.10 mol) 1,3-Bis(aminomethyl)benzol umgesetzt. Erhalten wurde eine klare, leicht gelbliche Flüssigkeit mit einer Viskosität von 100 mPa·s bei 20 °C, einem Amingehalt von 6.39 mmol N/g, einem Gehalt an 1,3-Bis(2-ethylhexylaminomethyl)benzol von 66.4 Gewichts-%, einem Gehalt an N-2-Ethylhexyl-1,3-bis(aminomethyl)benzol von 30.1 Ge-  
15 wichts-% (bestimmt mittels Gas-Chromatographie) und einem theoretischen AHEW von ca. 130.2 g/Eq.

**Amin-3 (Referenz):** 1,3-Bis(benzylaminomethyl)benzol

Auf die gleiche Weise wie für das Amin-1 beschrieben wurden 21.2 g (0.20

20 mol) Benzaldehyd und 13.6 g (0.10 mol) 1,3-Bis(aminomethyl)benzol umgesetzt. Erhalten wurde eine klare, leicht gelbliche Flüssigkeit mit einer Viskosität von 230 mPa·s bei 20 °C, einem Amingehalt von 6.41 mmol N/g und einem theoretischen AHEW von ca. 158.2 g/Eq.

25 **Amin-4 (Referenz):** 1,3-Bis(2-methylpropylaminomethyl)benzol

Auf die gleiche Weise wie für das Amin-1 beschrieben wurden 14.4 g (0.2 mol)

Isobutyraldehyd und 13.6 g (0.1 mol) 1,3-Bis(aminomethyl)benzol umgesetzt.

Erhalten wurde eine klare, leicht gelbliche Flüssigkeit mit einer Viskosität von

100 mPa·s bei 20 °C, einem Amingehalt von 6.37 mmol N/g und einem theore-  
30 tischen AHEW von ca. 124 g/Eq.

**Amin-5 (Referenz):** 1,3-Bis(n-octylaminomethyl)benzol

Auf die gleiche Weise wie für das Amin-1 beschrieben wurden 25.6 g (0.20 mol) 1-Oktanal und 13.6 g (0.10 mol) 1,3-Bis(aminomethyl)benzol umgesetzt. Erhalten wurde eine klare, leicht gelbliche Flüssigkeit mit einer Viskosität von 130 mPa·s bei 20 °C, einem Amingehalt von 5.45 mmol N/g und einem theoretischen AHEW von ca. 180.3 g/Eq.

**Amin-6 (Referenz):** N,N'-Bis(2-ethylhexyl)-1,5-diamino-2-methylpentan

Auf die gleiche Weise wie für das Amin-1 beschrieben wurden 25.6 g (0.20 mol) 1-Oktanal und 11.6 g (0.10 mol) 1,5-Diamino-2-methylpentan (Dytek® A von Invista) umgesetzt. Erhalten wurde eine klare, leicht gelbliche Flüssigkeit mit einer Viskosität von 140 mPa·s bei 20 °C, einem Amingehalt von 5.80 mmol N/g und einem theoretischen AHEW von ca. 170.3 g/Eq.

4. Herstellung von Härtern

- 15 Für jedes Beispiel wurden die in der Tabelle 1 angegebenen Inhaltsstoffe in den angegebenen Mengen (in Gewichtsteilen) mittels eines Zentrifugalmischers (SpeedMixer™ DAC 150, FlackTek Inc.) vermischt. 1 Stunde nach dem Vermischen wurde jeweils die Viskosität der Härter-Zusammenzung bestimmt. Die Resultate sind in Tabelle 1 angegeben.
- 20 Bei **HZ-1** bis **HZ-3** handelt es sich um erfindungsgemäße Härter, bei **Ref-1** bis **Ref-3** um Vergleichsbeispiele.

Beispiel	<b>HZ-1</b>	<b>HZ-2</b>	<b>HZ-3</b>	<b>Ref-1</b>	<b>Ref-2</b>	<b>Ref-3</b>
EP-Addukt 1	74.6	-	-	74.6	-	-
EP-Addukt 2	-	79.6	-	-	79.6	-
Aradur® 3442	-	-	93.8	-	-	93.8
<b>Amin-1</b>	45.1	45.1	45.1	-	-	-
<b>Amin-3</b>	-	-	-	39.6	39.6	39.6
Viskosität [mPa·s] (20°C)	790	1'240	1'170	1'650	2'570	1'730
AHEW [g]	119.6	126.9	138.8	114.2	121.5	133.4

Tabelle 1: Zusammensetzungen, Viskositäten und AHEW der Härter **HZ-1** bis **HZ-3** und **Ref-1** bis **Ref-3**.

Jeder Härter der Tabelle 1 enthält das Amin-1 bzw. das Amin-3 in einer solchen Menge, dass seine Aminwasserstoffe 25 % der gesamthaft im Härter vorhandenen Aminwasserstoffe ausmachen.

5 5. Herstellung von Härtern und Epoxidharz-Zusammensetzungen

Für jedes Beispiel wurden die in den Tabellen 2 bis 3 angegebenen Inhaltsstoffe in den angegebenen Mengen (in Gewichtsteilen) der Härter-Komponente mittels eines Zentrifugalmischers (SpeedMixer™ DAC 150, FlackTek Inc.) vermischt und unter Ausschluss von Feuchtigkeit aufbewahrt.

- 10 Ebenso wurden die in den Tabellen 2 bis 3 angegebenen Inhaltsstoffe der Harz-Komponente verarbeitet und aufbewahrt.

Anschliessend wurden die beiden Komponenten jeder Zusammensetzung mittels des Zentrifugalmischers zu einer homogenen Flüssigkeit verarbeitet und diese unverzüglich folgendermassen geprüft:

- 15 10 Minuten nach dem Vermischen wurde die Viskosität bei 20°C bestimmt („Viskosität (10')“).

Ein erster Film wurde in einer Schichtdicke von 500 µm auf eine Glasplatte aufgezogen und dieser bei 23±1 °C und 50±5 % relativer Feuchtigkeit (= Normklima, im folgenden abgekürzt mit „NK“) gelagert, beziehungsweise ausgehärtet.

- 20 An diesem Film wurde die **Königshärte** (Pendelhärte nach König, gemessen nach DIN EN ISO 1522) nach 2 Tagen („Königshärte (2d NK)“) bzw. nach 4 Tagen („Königsh. (NK) (4d)“) bzw. nach 7 Tagen („Königshärte (7d NK)“) bzw. nach 4 Wochen („Königshärte (4w NK)“) bestimmt. Nach 4 Wochen wurde der Aspekt des Films beurteilt (in der Tabelle mit „Aspekt (NK)“ bezeichnet). Als „schön“ wurde dabei ein Film bezeichnet, welcher klar war und eine glänzende und nichtklebrige Oberfläche ohne Struktur aufwies. Als „Struktur“ wird dabei jegliche Art von Zeichnung oder Muster auf der Oberfläche bezeichnet.

- 25 Ein zweiter Film wurde in einer Schichtdicke von 500 µm auf eine Glasplatte aufgezogen und dieser unmittelbar nach dem Applizieren während 7 Tagen bei 8 °C und 80 % relativer Feuchtigkeit und anschliessend während 3 Wochen im NK gelagert, beziehungsweise ausgehärtet. 24 Stunden nach der Applikation wurde ein Flaschendeckel aus Polypropylen auf den Film aufgesetzt, unter

- welchem ein feuchtes Schwämmchen platziert war. Nach weiteren 24 Stunden wurde das Schwämmchen und der Deckel entfernt und an einer neuen Stelle des Films platziert, wo es nach 24 Stunden wieder entfernt und neu platziert wurde, insgesamt 4 mal. Anschliessend wurde der Aspekt dieses Films beurteilt (in den Tabellen mit „Aspekt (8°/80%)“ bezeichnet), auf die gleiche Weise wie für den Aspekt (NK) beschrieben. Dabei wurde jeweils auch die Anzahl Markierungen angegeben, die im Film durch das feuchte Schwämmchen und/oder den aufgesetzten Deckel sichtbar waren. Trat an der Markierung eine Verfärbung oder Trübung auf, so ist dies ebenfalls angegeben. An den so ausgehärteten Filmen wurde wiederum die Königshärte bestimmt, jeweils nach 7 Tagen bei 8 °C und 80 % relativer Feuchtigkeit („Königshärte (7d kalt)“), dann nach weiteren 2 Tagen im NK („Königshärte (+2d NK)“) bzw. 7 Tagen im NK („Königshärte (+7d NK)“) bzw. 3 Wochen im NK („Königshärte (+3w NK)“). Die Vergilbung wurde bestimmt an einem in einer Schichtdicke von 500 µm auf eine Glasplatte aufgezogenen und während 4 Wochen im Normklima ausgehärteten Film, welcher anschliessend während 3 Monaten auf einer gut besonnten Terrasse gelagert wurde. Die Stärke der Vergilbung wurde visuell beurteilt im Vergleich zu einer mit Alufolie abgedeckten Fläche des Films. Die Resultate sind in den Tabellen 2 bis 3 angegeben.
- Bei **EZ-1** bis **EZ-4** handelt es sich um erfindungsgemäße Beispiele, bei **Ref-4** bis **Ref-11** um Vergleichsbeispiele.

	<b>Ref-4</b>	<b>EZ-1</b>	<b>EZ-2</b>	<b>Ref-5</b>	<b>Ref-6</b>	<b>Ref-7</b>	<b>Ref-8</b>
<b>Harz-Komp.:</b>							
Araldit® GY-250	167.2	167.2	167.2	167.2	167.2	167.2	167.2
Araldite® DY-E	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8
<b>Härter-Komp.:</b>							
EP-Addukt 1	99.4	74.6	74.6	74.6	74.6	74.6	74.6
Amin	-	<b>-1</b> 45.1	<b>-2</b> 32.6	<b>-3</b> 39.6	<b>-4</b> 31.1	<b>-5</b> 45.1	<b>240<sup>1</sup></b> 25.8
Ancamine® K54	6.0	6.4	6.2	6.3	6.2	6.4	6.0
Viskosität (10') [Pas]	2.90	1.11	1.45	1.54	1.65	1.10	1.62
Königshärte (2d NK)	145	77	131	133	104	78	116

[s]	(4d NK) (7d NK) (4w NK)	176 196 198	88 88 106	141 142 147	170 172 200	123 130 147	84 87 90	160 176 193
Aspekt (NK)		schön	schön	schön	schön	trüb	l. trüb	schön
Königshärte (7d kalt) (8°/80%) (+2d NK)	187 161	39 75	59 125	70 147	42 87	34 67	42 66	
[s] (+7d NK) (+3w NK)	185 197	97 105	140 144	165 183	120 137	80 83	133 186	
Aspekt (8°/80%)	l. matt	schön	l. matt	schön	trüb, Belag keine	l. matt	schön	
Anzahl Markierungen	4 (schw)	keine	keine	keine	keine	1 (schw)	4 (schw)	
Vergilbung	minim	minim	minim	deutlich	minim	minim	minim	deutlich

Tabelle 2: Zusammensetzung und Eigenschaften von **EZ-1**, **EZ-2** und **Ref-4** bis **Ref-8**. „l.“ steht für „leicht“; „schw“ steht für „schwach“

<sup>1</sup> Gaskamine® 240

Beispiel	Ref-9	EZ-3	Ref-10	EZ-4	Ref-11
<b>Harz-Komp.:</b>					
Araldite® GY-250	167.2	167.2	167.2	167.2	167.2
Araldite® DY-E	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8
<b>Härter-Komp.:</b>					
EP-Addukt 1	-	-	59.6	49.7	49.7
EP-Addukt 2	106.1	79.6	-		
Jeffamine® RFD 270	-	-	26.8	22.3	22.3
<b>Amin-1</b>	-	45.1	-	30.1	-
<b>Amin-6</b>	-	-	-	-	28.4
Ancamine® K 54	6.1	6.5	5.7	6.0	6.0
Viskosität (10') [Pa·s]	5.29	1.53	1.74	0.91	1.01
Königshärte [s](2d NK) (4d NK) (7d NK) (4w NK)	218 223 232 231	102 114 120 130	160 181 207 211	120 141 151 170	105 123 140 142
Aspekt (NK)	schön	schön	schön	schön	schön
Königshärte (7d kalt) (8°/80%) (+2d NK)	139 207	56 106	113 178	52 91	38 83
[s] (+7d NK) (+3w NK)	217 216	122 126	192 216	126 155	118 130
Aspekt (8°/80%)	matt	l.matt	schön	schön	l.matt
Anzahl Markierungen	4 (weiss)	4 (schw.)	1 (schw.)	1 (schw.)	keine

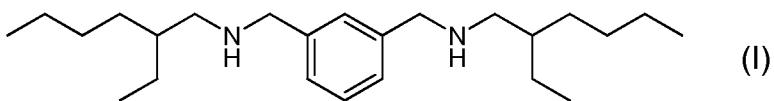
---

Tabelle 3: Zusammensetzung und Eigenschaften von ***EZ-3***, ***EZ-4*** und ***Ref-9*** bis ***Ref-11***.

„weiss“ steht für eine weisse Verfärbung der Markierung; „schw.“ steht für „schwach“

**Patentansprüche:**

1. Amin der Formel (I).



- 5 2. Verfahren zur Herstellung des Amins gemäss Anspruch 1 durch reduktive  
Alkylierung von 1,3-Bis(aminomethyl)benzol mit 2-Ethylhexanal und  
Wasserstoff.
- 10 3. Verwendung des Amins gemäss Anspruch 1 als Verdünner, insbesonde-  
re in Härtern für Epoxidharze.
- 15 4. Härter, geeignet zum Aushärten von Epoxidharzen, umfassend das Amin  
der Formel (I) gemäss Anspruch 1 und mindestens ein Polyamin **A**, wel-  
ches mindestens drei gegenüber Epoxidgruppen reaktive Aminwasser-  
stoffe aufweist.
- 20 5. Härter gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamin  
**A** ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,5-Diamino-2-methyl-  
pentan, 2-Butyl-2-ethyl-1,5-pentandiamin, 1,6-Hexandiamin, 2,2,4- und  
2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, 1,12-Dodecandiamin, 1,3-Diamino-  
cyclohexan, Bis(4-aminocyclohexyl)methan, Bis(4-amino-3-methylcyclo-  
hexyl)methan, 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan, 1,3-  
Bis(aminomethyl)cyclohexan, 1,3-Bis(aminomethyl)benzol, Bishexame-  
thylentriamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin,  
25 Pentaethylenhexamin und höhere Homologe linearer Polyethylenamine  
wie Polyethylenpolyamin mit 5 bis 7 Ethylenamin-Einheiten, Dipropylen-  
triamin, N-(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamin, N,N'-Bis(3-aminopropyl)ethy-  
lendiamin, cycloaliphatischen ethergruppenhaltigen Diaminen aus der  
Propoxylierung und nachfolgender Aminierung von 1,4-Dimethyloxycyclo-  
30 hexan mit einem Molekulargewicht im Bereich von 200 bis 300 g/mol, Po-  
lyoxyalkylendiaminen und Polyoxyalkylentriaminen mit einem Molekular-

gewicht im Bereich von 200 bis 500 g/mol, sowie Derivaten dieser Polyamine in Form von Addukten mit Epoxiden oder in Form von Michael-Addukten, Mannich-Basen oder Polyamidoaminen.

- 5 6. Härter gemäss einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamin **A** ein Addukt mit einem Epoxid darstellt.
7. Härter gemäss einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamin **A** ein Addukt mit einem aromatischen Monoepoxid  
10 darstellt.
8. Härter gemäss einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Amin der Formel (I) in einer solchen Menge vorliegt, dass seine Aminwasserstoffe 1 bis 75 % der gesamthaft im Härter vorhandenen  
15 Aminwasserstoffe ausmachen.
9. Härter gemäss einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Amin der Formel (I) in einer solchen Menge vorliegt, dass sein Gewichtsanteil 1 bis 95 % der Summe aller gegenüber Epoxidgruppen  
20 reaktiven Amine ausmacht.
10. Härter gemäss einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an nicht einbaubaren Verdünnern weniger als 25 Gewichts-% beträgt.  
25
11. Epoxidharz-Zusammensetzung enthaltend mindestens ein Epoxidharz und einen Härter gemäss einem der Ansprüche 4 bis 10.
12. Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Epoxidharz ein Flüssigharz auf der Basis eines  
30 Bisphenols ist.

13. Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 11 und/oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine zweikomponentige Zusammensetzung ist, bestehend aus
  - (i) einer Harz-Komponente enthaltend mindestens ein Epoxidharz und
  - (ii) einer Härter-Komponente enthaltend den Härter gemäss einem der Ansprüche 4 bis 10.
14. Ausgehärtete Zusammensetzung erhalten aus der Aushärtung einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 11 bis 13.
15. Artikel enthaltend eine ausgehärtete Zusammensetzung gemäss An- spruch 14.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2013/077704

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C07C211/27 C08G59/50 C08G59/56 C08L63/00 C09D163/00  
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C07C C08G C08L C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2 159 218 A1 (AIR PROD & CHEM [US]) 3 March 2010 (2010-03-03) paragraph [0047] - paragraph [0048]; claims; examples ----- A EP 1 188 740 A2 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO [JP]) 20 March 2002 (2002-03-20) claims; examples 1,2,5,6 ----- A US 5 739 209 A (LASSILA KEVIN RODNEY [US] ET AL) 14 April 1998 (1998-04-14) cited in the application examples 4,6-9 -----	1-15 1-15 1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  18 March 2014	Date of mailing of the international search report  25/03/2014
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Ginoux, Claude

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No <b>PCT/EP2013/077704</b>
--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
EP 2159218	A1	03-03-2010	CN 101781397 A EP 2159218 A1 JP 5378913 B2 JP 2010047574 A JP 2013177626 A KR 20100024373 A KR 20120104502 A KR 20130010504 A US 2010048827 A1		21-07-2010 03-03-2010 25-12-2013 04-03-2010 09-09-2013 05-03-2010 21-09-2012 28-01-2013 25-02-2010
EP 1188740	A2	20-03-2002	DE 60121399 T2 EP 1188740 A2 JP 5140900 B2 JP 2002161076 A KR 20020021024 A TW 539661 B US 2002055605 A1	19-07-2007 20-03-2002 13-02-2013 04-06-2002 18-03-2002 01-07-2003 09-05-2002	
US 5739209	A	14-04-1998	NONE		

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/077704

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C07C211/27 C08G59/50 C08G59/56 C08L63/00 C09D163/00  
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 C07C C08G C08L C09D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 2 159 218 A1 (AIR PROD & CHEM [US]) 3. März 2010 (2010-03-03) Absatz [0047] - Absatz [0048]; Ansprüche; Beispiele -----	1-15
A	EP 1 188 740 A2 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO [JP]) 20. März 2002 (2002-03-20) Ansprüche; Beispiele 1,2,5,6 -----	1-15
A	US 5 739 209 A (LASSILA KEVIN RODNEY [US] ET AL) 14. April 1998 (1998-04-14) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 4,6-9 -----	1-15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18. März 2014

25/03/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk

Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ginoux, Claude

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/077704

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 2159218	A1	03-03-2010	CN	101781397 A		21-07-2010
			EP	2159218 A1		03-03-2010
			JP	5378913 B2		25-12-2013
			JP	2010047574 A		04-03-2010
			JP	2013177626 A		09-09-2013
			KR	20100024373 A		05-03-2010
			KR	20120104502 A		21-09-2012
			KR	20130010504 A		28-01-2013
			US	2010048827 A1		25-02-2010
<hr/>						
EP 1188740	A2	20-03-2002	DE	60121399 T2		19-07-2007
			EP	1188740 A2		20-03-2002
			JP	5140900 B2		13-02-2013
			JP	2002161076 A		04-06-2002
			KR	20020021024 A		18-03-2002
			TW	539661 B		01-07-2003
			US	2002055605 A1		09-05-2002
<hr/>						
US 5739209	A	14-04-1998		KEINE		
<hr/>						