



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 253 254 A1

4(51) C 09 J 3/16
C 08 L 63/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 09 J / 294 986 2

(22) 03.10.86

(44) 13.01.88

(71) VEB Asol-Chemie, Herzbergstraße 28, Berlin, 1130, DD

(72) Winkler, Bodo, Dipl.-Chem.; Braun, Wolfgang; Sommer, Hans-Jürgen, DD

(54) Verfahren zur Herstellung eines Zweikomponentenklebstoffes auf Epoxidharzbasis

(57) Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung eines Epoxidharzklebstoffes für die Anfertigung transparenter Klebverbindungen und hat die Verminderung des Einflusses von Luftfeuchte auf die Transparenz der Klebverbindungen bei gleichzeitiger Erhöhung ihrer Witterungsbeständigkeit zum Ziel. Die Aufgabe, eine Weißtrübung des Klebfilmes und dessen nachteilige Veränderung durch Witterungseinflüsse weitgehend zu vermindern, wurde durch die Entwicklung eines Verfahrens gelöst, mit dem ein Zweikomponentenklebstoff auf Epoxidharzbasis hergestellt wird, bei dem einer an sich bekannten Epoxidharzkombination bestehend aus einem nieder- und einem mittelmolekularen Epoxidharz als Härterkomponente ein Gemisch von Polyalkylenpolyamin-Addukten beigemischt wird, wobei erfindungsgemäß das Gemisch aus den Addukten des Polyalkylenpolyamins an einem Dianepoxidharz mit einer Epoxidäquivalentmasse von etwa 190, an einem epoxidgruppenhaltigen Silan und an einem Monoglycidether besteht.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines Zweikomponentenklebstoffes auf Epoxidharzbasis für die Anfertigung transparenter Klebverbindungen, bei dem einer an sich bekannten Epoxidharzkombination bestehend aus einem nieder- und einem mittelmolekularen Epoxidharz als Härterkomponente ein Gemisch von Polyalkylenpolyamin-Addukten beigemischt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gemisch aus den Addukten des Polyalkylenpolyamins an einem Dianepoxidharz mit einer Epoxidäquivalentmasse von etwa 190, an einem epoxidgruppenhaltigen Silan und an einem Monoglycidether besteht.
2. Verfahren zur Herstellung eines Zweikomponentenklebstoffes nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Addukte hergestellt werden in Mischungsverhältnissen von je einem Mol Polyalkylenpolyamin mit 0,4 bis 0,9 Epoxidäquivalenten Dianepoxidharz, mit 0,5 bis 1,0 Epoxidäquivalenten epoxidgruppenhaltigem Silan und 1,0 bis 3,0 Epoxidäquivalenten Monoglycidether.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Herstellung eines Zweikomponentenklebstoffes auf Epoxidharzbasis für die Anfertigung transparenter Klebverbindungen, bei denen mindestens ein Fügeteilpartner ein Glaswerkstoff ist, insbesondere für die Anfertigung von Glas/Glas-Klebverbindungen bei Schmuckglasgestaltungen, die Witterungseinflüssen ausgesetzt sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es sind bereits Verfahren zur Herstellung von Zweikomponentenklebstoffen auf Epoxidharzbasis für die Anfertigung transparenter Glas-Klebverbindungen bekannt. Die mit Epoxidklebstoffen hergestellten Glas-Klebverbindungen sind gegenüber einer längeren Einwirkung wäßriger Medien empfindlich. Zur Erhöhung der Wasserbeständigkeit von Glas-Klebverbindungen wurde bei dem durch die DD-PS 41469 bekannt gewordenen Verfahren vorgesehen, Epoxidharzklebstoffen siliziumorganische Epoxidverbindungen als Haftvermittler zuzusetzen. In der DD-PS 57066 wird die Verbesserung der Wasserbeständigkeit von mittels Epoxidharzklebstoffen hergestellten Glas/Glas-Klebverbindungen durch Vorbehandlung der Klebflächen mit Lösungen siliziumorganischer Haftvermittler beschrieben.

Diese bekannten Verfahren erhöhen zwar die Widerstandsfähigkeit von Glas-Klebverbindungen gegenüber der Einwirkung von Wasser, erfordern aber einen erhöhten Aufwand zur Einhaltung einer niedrigen Luftfeuchte während der Härtung der Epoxidharzklebstoffe, um eine Weißtrübung der Klebfilme und damit eine Abnahme ihrer Transparenz zu verhindern. Zusätzlich sind diese Epoxidharzklebstoffe auf Grund ihrer ungenügenden Flexibilität für eine Außenanwendung wenig geeignet. Die Herstellung flexibler Glas/Glas-Klebverbindungen mit verringertem Risiko einer Weißtrübung durch Luftfeuchteinwirkung während der Härtung des Epoxidharzklebstoffes liegt der DD-PS 136495 zugrunde und wird hiernach erreicht, indem ein Epoxidharzklebstoff verwendet wird, dessen Harzkomponente bestehend aus dem Gemisch eines nieder- und eines hochmolekularen Epoxidharzes sowie eines epoxidgruppenhaltigen Silanhaftmittels durch eine Härter-Kombination bestehend aus einem aliphatischen Polyaminoamid und einem Amin-Addukt gehärtet wird. Die Herstellung des Polyaminoamids ist hierbei mit einem erheblichen technologischen Aufwand verbunden. Bei Klebverbindungen hellfarbiger Gläser macht sich nach längerer Lichteinwirkung auf den Polyaminoamid-Anteil zurückzuführende Vergilbung nachteilig bemerkbar. Zur Beeinflussung der Flexibilität von Epoxidharzklebstoffen wurde bereits vorgeschlagen, Epoxidharze oder Epoxidharzkombinationen durch ein Gemisch von Polyalkylenpolyamin-Addukten zu härten, wobei das Gemisch aus dem Addukt eines Polyalkylenpolyamins oder Polyalkylenpolyamin-Gemisches an einem Epoxidharz oder an einer Epoxidharz-Kombination mit einer Epoxidäquivalentmasse im Bereich von 180 bis 250 und aus einem Addukt eines Polyalkylenpolyamins oder auch Polyalkylenpolyamin-Gemisches an einem Monoglycidether oder an einer Monoglycidether-Kombination besteht. Die Verminderung der Vernetzungsdichte des Epoxidharzformstoffes durch das Polyalkylenpolyamin-Monoglycidether-Addukt führt zur Flexibilisierung des Epoxidharzformstoffes, wirkt sich aber nachteilig auf die Wasserbeständigkeit der Klebverbindungen aus.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat die Herstellung transparenter Klebverbindungen, bei denen mindestens ein Fügeteilpartner ein Glaswerkstoff ist, zum Ziel, die unter Verwendung eines Zweikomponentenklebstoffes auf Epoxidharzbasis ohne wesentliche Beeinflussung durch die Luftfeuchte im Arbeitsraum hergestellt werden können und gleichzeitig eine hohe Witterungsbeständigkeit aufweisen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines Zweikomponentenklebstoffes auf Epoxidharzbasis für die Anfertigung transparenter Klebverbindungen, bei denen mindestens ein Fügepartner ein Glaswerkstoff ist, zu schaffen, wobei das Risiko einer Weißtrübung des Klebfilmes durch Luftfeuchteinwirkung bei der Verarbeitung dieses Klebstoffes weitgehend ausgeschlossen ist und die Klebverbindungen Witterungseinflüssen ohne nachteilige Veränderungen ausgesetzt werden können.

Diese Aufgabe wurde durch die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung eines Zweikomponentenklebstoffes auf Epoxidharzbasis gelöst, bei dem einer an sich bekannten Epoxidharz-Kombination bestehend aus einem nieder- und einem mittelmolekularen Epoxidharz als Härterkomponente ein Gemisch von Polyalkylenpolyamin-Addukten beigemischt wird, das erfindungsgemäß aus den Addukten des Polyalkylenpolyamins an einem Dianepoxidharz mit einer Epoxidäquivalentmasse von etwa 190, an einem epoxidgruppenhaltigen Silan und an einem Monoglycidether besteht.

Den Addukten liegen die Mischungsverhältnisse von je einem Mol Polyalkylenpolyamin mit 0,4 bis 0,9 Epoxidäquivalenten Dianepoxidharz, mit 0,5 bis 1,0 Epoxidäquivalenten epoxidgruppenhaltigen Silan und mit 1,0 bis 3,0 Epoxidäquivalenten Monoglycidether zugrunde, wobei der zur Härtung erforderliche Aminwasserstoff bis zu 40% durch das Polyalkylenpolyamin-Monoglycidether-Addukt zur Verfügung gestellt wird. Die Addukte können getrennt hergestellt und anschließend gemischt werden.

Die Addukte können auch nacheinander hergestellt werden, indem zuerst ein Polyalkylenpolyamin-Dianepoxidharz-Addukt als „in-situ“-Addukt hergestellt und anschließend überschüssiges Polyalkylenpolyamin mit dem epoxidgruppenhaltigen Silan und danach mit dem Monoglycidether umgesetzt wird.

Eine niedrigere Viskosität erreicht die erfindungsgemäße Addukt-Kombination, wenn die Addukte des Polyalkylenpolyamins am Dianepoxidharz und am epoxidgruppenhaltigen Silan nacheinander hergestellt und diesem Mischaddukt die erforderliche Menge des getrennt hergestellten Polyalkylenpolyamin-Monoglycidether-Adduktes zugesetzt wird.

Ausführungsbeispiel

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Zweikomponentenklebstoffe auf Epoxidharzbasis hergestellt, indem beispielsweise folgende Addukte getrennt gefertigt und anschließend zur Härterkomponente gemischt werden.

Zur Beherrschung der exothermen Reaktion erfolgt die Adduktbildung durch portionsweise Zugabe der jeweiligen Epoxidverbindungen zum Diethylentriamin bei 70°C bis 80°C unter ständigem Rühren. Das Mischen der Addukte zur Härterkomponente erfolgt bei Raumtemperatur.

Addukt 1:	Diethylentriamin	58 %
	Dianepoxidharz (EÄM 190)	42 %
		100 %
Addukt 2:	Diethylentriamin	46 %
	γ -Glycidoxypentyl-triethoxysilan	54 %
		100 %
Addukt 3:	Diethylentriamin	21 %
	Isobutylglycidether	79 %
		100 %
Härterkomponente:	Addukt 1	15 %
	Addukt 2	20 %
	Addukt 3	65 %
		100 %

Der Epoxidharzklebstoff wird durch Mischen der nachstehenden Harzkomponente mit der Härterkomponente im Verhältnis von 4:1 Masseteilen hergestellt.

Harzkomponente:	Dianepoxidharz (EÄM 190)	40 %
	Dianepoxidharz (EÄM 600)	51 %
	Verdünnungsmittel	9 %
		100 %

Glas/Glas-Klebverbindungen, für welche der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Zweikomponentenklebstoff verwendet worden ist, zeigen bei einer relativen Luftfeuchte von 70% während der Verarbeitung keine Minderung ihrer Transparenz durch Weißtrübung.

Die gleichen Klebverbindungen weisen nach 12 Monaten Freibewitterung in Industriemmosphäre keine visuell erkennbaren Farbänderungen gegenüber dem Dunkelmuster auf. Dagegen waren bei den mittels des bekannten Epoxidharzklebstoffes auf Basis einer Härterkombination, bestehend aus einem Polyaminoamid und einem Addukt des Diethylentriamins an einem niedermolekularen Dianepoxidharz, hergestellten Glas/Glas-Klebverbindungen gegenüber dem Dunkelmuster Farbtonänderungen visuell erkennbar.