



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

51 Int. Cl.³: C 08 L 63/04
C 08 L 63/10

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



12 **PATENTSCHRIFT** A5

11

622 276

21 Gesuchsnummer:	13098/75	73 Inhaber:	Hitachi, Ltd., Tokyo (JP)
22 Anmeldungsdatum:	09.10.1975		
30 Priorität(en):	11.10.1974 JP 49-116105	72 Erfinder:	Shun-ichi Numata, Hitachi-shi (JP) Hitoshi Yokono, Katsuta-shi (JP) Junji Mukai, Hitachi-shi (JP)
24 Patent erteilt:	31.03.1981		
45 Patentschrift veröffentlicht:	31.03.1981	74 Vertreter:	Ammann Patentanwälte AG Bern, Bern

54 Warmhärtbare Harzzusammensetzung und Verwendung derselben.

57 Die warmhärtbare Harzzusammensetzung weist neben einem Härtungskatalysator eine polyfunktionelle Epoxyverbindung und ein polyfunktionelles Isocyanat im Äquivalenzverhältnis im Bereiche von 1 : 1,5 bis 1 : 5,0 auf. Diese Harzzusammensetzung eignet sich besonders zur Herstellung gehärteter Giessteile hoher Hitzebeständigkeit und thermischer Schockbeständigkeit, z.B. an elektrischen Maschinen hoher Leistung.

PATENTANSPRÜCHE

1. Warmhärtbare Harzzusammensetzung, welche die folgenden Bestandteile aufweist:

a) 1 Äquivalent, bezogen auf eine vorhandene Isocyanatverbindung, einer polyfunktionellen Epoxyverbindung, die 10–80 Gew. % eines Polyglycidylesters einer Fettsäure enthält,

b) 1,5–5 Äquivalent, bezogen auf die genannte Epoxyverbindung, einer polyfunktionellen Isocyanatverbindung,

c) 0,01–10 Gew. % eines Härtungskatalysators, bezogen auf das Gesamtgewicht der polyfunktionellen Epoxyverbindung und der polyfunktionellen Isocyanatverbindung.

2. Harzzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie Additive oder Füllstoffe enthält.

3. Warmhärtbare Harzzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die polyfunktionelle Epoxyverbindung 10–80 Gew. % eines Polyglycidylesters einer Fettsäure mit 25–43 C-Atomen enthält.

4. Warmhärtbare Harzzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die polyfunktionelle Epoxyverbindung 20–60 Gew. % eines Polyglycidylesters einer Fettsäure enthält.

5. Verwendung der warmhärtbaren Zusammensetzung nach Anspruch 1 zur Herstellung von gehärteten Produkten, dadurch gekennzeichnet, dass die warmhärtbare Zusammensetzung bei einer Temperatur von 50–250°C gehärtet wird.

Die Erfindung betrifft eine neue warmhärtbare Harzzusammensetzung, die eine einen Polyglycidylester einer Fettsäure enthaltende polyfunktionelle Epoxyverbindung, eine polyfunktionelle Isocyanatverbindung und einen Härtungskatalysator aufweist.

Die Erzielung sowohl einer ausgezeichneten thermischen Beständigkeit als auch einer ausgezeichneten thermischen Schockbeständigkeit stösst bisher bei Giessharzen für grössere Bauteile wie beispielsweise rotierende Wicklungen bzw. Läufer für elektrische Maschinen hoher Leistung, Transformatorenspulen od. dgl. auf grosse Schwierigkeiten. Insbesondere eine geringe thermische Schockbeständigkeit führt zu dem Nachteil, dass sich beim Härten oder dem Durchlaufen von Temperaturzyklen Risse bilden. Allgemein gilt, dass ein Harz mit ausgezeichneter Hitzebeständigkeit hart ist und entsprechend geringe thermische Schockbeständigkeit aufweist. Giessharze zur Anwendung bei grösseren Apparaturen müssen indessen eine Hitzefestigkeit von zumindest der Klasse F (155°C) aufweisen; hierfür wurden bisher in der Hauptsache alizyklische Epoxyharze eingesetzt. Die thermische Schockbeständigkeit wurde dabei durch Zusatz anorganischer Füllstoffe zur Verringerung des linearen Ausdehnungskoeffizienten des gesamten Giessharzes und entsprechende Verringerung des Unterschieds des linearen Ausdehnungskoeffizienten zwischen den Harzen und der Gissvorrichtung verbessert. Dieses Verfahren ist jedoch insofern beschränkt, als die Fluidität der Harzzusammensetzung mit steigendem Füllstoffgehalt abnimmt.

Es wurde daher in Erwägung gezogen, die Harzzusammensetzung durch Zusatz eines Flexibilisators weicher zu machen, jedoch war bei diesem Verfahren problematisch, dass die Hitzeverformungstemperatur verringert und die Hitzebeständigkeit verschlechtert wurde.

In der DE-OS 2 359 386 ist eine warmhärtbare Harzzusammensetzung angegeben, die im wesentlichen aus einem Äquivalent einer polyfunktionellen Epoxyverbindung, 1,5–5,0 Äquivalenten einer polyfunktionellen Isocyanatverbindung und einem Katalysator besteht. Wenn diese warmhärtbare Harzzusammensetzung auf eine Temperatur von 80°C oder darüber erhitzt wird, werden Isocyanurat- und Oxazolidonringe gebildet, und es tritt dreidimensionale Vernetzung und

Härtung ein. Auf diese Weise kann ausgezeichnete Hitzebeständigkeit (Klasse H = 180°C) sowie ausgezeichnete mechanische Festigkeit bei hohen Temperaturen erzielt werden, was bisher mit warmhärtbaren Harzen nach dem Stand der Technik nicht möglich war.

Das ausgehärtete Produkt ist jedoch hinsichtlich seiner thermischen Schockbeständigkeit als Giessharz zur Verwendung in grossen Apparaten nicht zufriedenstellend. Insbesondere wenn die hohe Menge von 54 Vol. % Füllstoff zugemischt und die resultierende Zusammensetzung nach dem sog. «C-Scheiben»-Verfahren (modifiziertes Verfahren nach Olyphant, Minnesota Mining & Mfg. Co; beschrieben in «Thermal Shock Test für Castings, Proceedings, First National Conference on the Application of Electrical Insulation, Ohio, USA, September 1958», später näher erläutert) einem thermischen Schocktest unterzogen wurde, traten bei den Temperaturzyklen bei 180 bis –30°C Risse auf. Ein Zusatz derartig hoher Füllstoffmengen ist allerdings unter praktischen Gesichtspunkten fragwürdig, da derartige Zusammensetzungen nur schwer fließfähig werden.

In der DE-OS 2 440 953 ist ein Verfahren zur Verbesserung der thermischen Schockbeständigkeit von warmhärtbaren Harzen mit ausgezeichneter Hitzebeständigkeit angegeben, bei dem als polyfunktionelle Epoxyverbindungskomponente ein Oxazolidon-Präpolymer mit terminalen Epoxygruppen eingesetzt wird, das durch Umsetzung einer Diisocyanatverbindung mit einem stöchiometrischen Überschuss einer Diepoxyverbindung erhalten ist. Nach diesem Verfahren kann zwar eine beim Auftragen von Filmen bzw. Schichten von Farben und Lacken od. dgl. erforderliche Flexibilität erzielt werden, die Produkte weisen jedoch keine ausreichende thermische Schockbeständigkeit auf, um als Giessharze zur Verwendung in grossen Apparaten eingesetzt werden zu können, wie dies im erfindungsgemässen Fall angestrebt ist. Da für Giessharze ferner Lösungsmittelfreiheit erforderlich ist und die Viskosität eines derartigen Präpolymeren für die Verwendung in Abwesenheit eines Lösungsmittels zu hoch ist, ist auch dieses Verfahren kaum zur praktischen Anwendung geeignet.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine warmhärtbare Harzzusammensetzung mit ausgezeichneter Hitzebeständigkeit anzugeben, die zugleich ausgezeichnete thermische Schockbeständigkeit aufweist.

Die Aufgabe wird durch eine neuartige warmhärtbare Harzzusammensetzung gelöst, die folgende Komponenten aufweist:

a) 1 Äquivalent, bezogen auf eine vorhandene Isocyanatverbindung, einer polyfunktionellen Epoxyverbindung, die 10–80 Gew. % eines Polyglycidylesters einer Fettsäure enthält,

b) 1,5–5 Äquivalent, bezogen auf die genannte Epoxyverbindung, einer polyfunktionellen Isocyanatverbindung,

c) 0,01–10 Gew. % eines Härtungskatalysators, bezogen auf das Gesamtgewicht der polyfunktionellen Epoxyverbindung und der polyfunktionellen Isocyanatverbindung.

Durch Erhitzen der erfindungsgemässen warmhärtbaren Harzzusammensetzung sind gehärtete Produkte mit ausgezeichnete Hitzebeständigkeit und ausgezeichnete thermische Schockbeständigkeit zugänglich, die als Form bzw. Giessmaterialien zum Einsatz bei grossen Apparaten geeignet sind.

60 Zeichnung:

Fig. 1 Mikrofoto des gehärteten Produkts von Beispiel 2,

Fig. 2 eingegossenes C-förmiges Scheiben-Teststück zur Untersuchung der thermischen Schockbeständigkeit von warmhärtbaren Harzen,

65 Fig. 3 Temperaturzyklusschema für das obige Teststück zur Prüfung der thermischen Schockbeständigkeit,

Fig. 4 im Test von Beispiel 33 verwendete Modellschule für rotierende Maschinen.

Wie oben beschrieben, entstehen nach dem Verfahren, bei dem Oxazolidon-Präpolymere verwendet werden, im Polymer Teile, die keine durch das Oxazolidon-Präpolymer erzeugten Vernetzungspunkte aufweisen, wodurch die Flexibilität des Polymeren verbessert wird. Dieses Verfahren ist allerdings beschränkt und führt nicht zu einer zufriedenstellenden thermischen Schockbeständigkeit bei Giessharzen für grössere Apparate, wie dies der Erfindung zugrundeliegt.

Als Ergebnis ausgedehnter Untersuchungen zur Verbesserung der thermischen Schockbeständigkeit ergab sich, dass eine zufriedenstellende thermische Schockbeständigkeit nach dem Präpolymerverfahren nicht erzielbar ist, da die durch die Trimerisation eines Isocyanats bedingte Vernetzungsdichte hoch und das Harz infolgedessen hart ist; der Erfindung liegt entsprechend die Überlegung zugrunde, dass es zur wirklichen Verbesserung der Eigenschaften der Harze oder zur Herstellung von Teilen mit Gummielastizität erforderlich ist, gradkettige Anteile in das Polymer einzuführen.

Als Ergebnis wurde gefunden, dass die erfindungsgemässe Aufgabe durch Zusammensetzungen gelöst werden kann, die folgende Komponenten aufweisen:

a) Äquivalent, bezogen auf die Isocyanatverbindung (b), einer polyfunktionellen Epoxyverbindung, die 10–80 Gew. % eines Polyglycidylesters einer Fettsäure enthält,

b) 1,5–5 Äquivalente, bezogen auf die Epoxyverbindung, einer polyfunktionellen Isocyanatverbindung sowie

c) 0,01–10 Gew. % eines Härtungskatalysators, bezogen auf das Gesamtgewicht der polyfunktionellen Epoxyverbindung und der polyfunktionellen Isocyanatverbindung.

Die erfindungsgemässe Zusammensetzung zeigt nach dem Härten den in Fig. 1 dargestellten Querschnitt. Ein fester Harzteil, der hauptsächlich aus einer polyfunktionellen Epoxyverbindung und einer polyfunktionellen Isocyanatverbindung besteht, bildet eine Matrix, in der ein flexibler Harzanteil, der im wesentlichen aus einem Polyglycidylester einer Fettsäure und einer polyfunktionellen Isocyanatverbindung besteht, in Form feiner Kügelchen gleichmässig verteilt ist. Das Produkt ähnelt dabei sehr den Acrylsäure-Butadien-Styrol-Copolymeren (ABS-Harze) oder dem hochschlagfesten Polystyrol. Es wird angenommen, dass diese makroskopische Struktur sowohl Hitzebeständigkeit als auch thermische Schockbeständigkeit ergibt.

Wenn die Menge des Polyglycidylesters der Fettsäure in der polyfunktionellen Epoxyverbindungskomponente 80 % übersteigt, kehrt sich allerdings der genannte Zustand der beiden Anteile um, und es tritt plötzliche Verringerung der Hitzebeständigkeit ein. Diese Zusammensetzung zeigt nach dem Härten zwar einen Zustand wie in Fig. 1, die Zusammensetzung ist jedoch vor dem Härten wechselseitig gleichmässig gelöst und variiert je nach der Nähe des Gelpunkts. Ein derartiger gleichmässig dispergierter Zustand kann entsprechend nur erreicht werden, wenn die Komponenten beim Zusammenmischen miteinander verträglich sind.

Der erfindungsgemäss enthaltene Polyglycidylester der Fettsäure kann nach bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch Epoxidieren einer durch Polymerisation einer ungesättigten Fettsäure mit mindestens einer ungesättigten Bindung in Gegenwart eines radikalischen Initiators hergestellten polyfunktionellen Fettsäure mit einem Epihalogenhydrin.

Der erfindungsgemäss enthaltene Polyglycidylester kann ferner auch durch Epoxidieren eines aus einer ungesättigten Fettsäure mit mindestens zwei ungesättigten Bindungen und einer ungesättigten Fettsäure mit mindestens einer ungesättigten Bindung durch Diels-Alder-Reaktion erhaltenen Dimeren mit einem Epihalogenhydrin hergestellt werden.

Als derartige ungesättigte Fettsäuren mit einer ungesättigten Bindung können beispielsweise folgende Säuren verwendet

werden: 4-Decensäure, Caproleinsäure, Lindersäure (linderic acid), Lauroleinsäure, Tsuzuinsäure, Myristoleinsäure, Palmitoleinsäure, Petroselinensäure (cis-6-Octadecensäure), Ölsäure, Vaccensäure (trans-11-Octadecensäure), Gadoleinsäure (gadololeic acid), Erucasäure, Selacholeinsäure (selacholeic acid) od. dgl. Als ungesättigte Fettsäure mit zwei ungesättigten Bindungen können ferner beispielsweise Linolsäure, Linolensäure, Elaeosterarinsäure, Parinarsäure (parinaric acid), Arachidonsäure od. dgl. verwendet werden. Die Zahl der Kohlenstoff-

atome in der polyfunktionellen Fettsäure liegt vorzugsweise im Bereich von 25–43. Wenn sie unter 25 liegt, wird die thermische Schockbeständigkeit gering. Wenn sie andererseits über 43 beträgt, wird die Verträglichkeit zwischen den entsprechenden Komponenten beim Zusammenmischen verschlechtert.

Die Menge des mit der polyfunktionellen Epoxyverbindung gemischten Fettsäure-polyglycidylesters beträgt 10–80 Gew. %, vorzugsweise 10–60 Gew. %, um eine zumindest der Klasse H (180 °C) entsprechende Hitzebeständigkeit zu erzielen.

Um Zusammensetzungen zu erzielen, die Temperaturen von –50° oder darunter beim thermischen Schocktest nach dem weiter unten ausgeführten «C-Scheiben»-Verfahren aushalten, ist ein Mengenbereich von 20–60 Gew. % günstig.

Als polyfunktionelle Epoxyverbindung sind beispielsweise folgende Verbindungen verwendbar: Bifunktionelle Verbindungen wie Diglycidyläther von Bisphenol A, Diglycidyläther von Butandiol, Diglycidylester von Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure und Methylnadicsäure, Butadiendiepoxyd, 4,4'-(1,2-Epoxyäthyl)-diphenyl, Diglycidyläther von Resorcin, Phloroglucin, Methylphloroglucin od. dgl. sowie tri- oder höherfunktionelle Epoxyverbindungen wie etwa Triglycidyläther von p-Aminophenol, Polyarylglycidyläther, 1,3,5-Tri-(1,2-epoxyäthylbenzol), 2,2',4,4'-Tetraglycidoxybenzophenon, Tetraglycidoxybenzophenon, Tetraglycidoxytetraphenyläthan, Polyglycidyläther von Phenol-Formaldehyd-Novolack-Harzen Triglycidyläther von Glycerin und Trimethylolpropan, Triglycidylester von Trimellitsäure, Tetraglycidylester von Pyromellitsäure od. dgl.

Unter dem Gesichtspunkt der Hitzebeständigkeit sind insbesondere Diglycidyläther von Bisphenol A, Diglycidylester von Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure sowie Polyglycidyläther von Phenol-Novolack-Harzen von Vorteil.

Als polyfunktionelles Isocyanat können ferner beispielsweise folgende Verbindungen verwendet werden: bifunktionelle Isocyanate wie Methandiisocyanat, Butan-1,1-diisocyanat, Äthan-1,2-diisocyanat, Butan-1,2-diisocyanat, Propan-1,3-diisocyanat, 2-Buten-1,4-diisocyanat, 2-Methylbutan-1,4-diisocyanat, Pentan-1,5-diisocyanat, 2,2-Dimethylpentan-1,5-diisocyanat, Hexan-1,6-diisocyanat, Heptan-1,7-diisocyanat, Octan-1,8-diisocyanat, Nonan-1,9-diisocyanat, Decan-1,10-diisocyanat, Dimethylsilan-diisocyanat, Diphenylsilan-diisocyanat, ω,ω' -1,3-Dimethylbenzol-diisocyanat, ω,ω' -1,4-Dimethylbenzol-diisocyanat, ω,ω' -1,3-Dimethylcyclohexan-diisocyanat, ω,ω' -1,4-Dimethylcyclohexan-diisocyanat, ω,ω' -1,4-Dimethylnaphthalin-diisocyanat, ω,ω' -1,5-Dimethylnaphthalin-diisocyanat, Cyclohexan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, 1-Methylbenzol-2,4-diisocyanat, 1-Methylbenzol-2,5-diisocyanat, 1-Methylbenzol-2,6-diisocyanat, 1-Methylbenzol-3,5-diisocyanat, Diphenyläther-4,4'-diisocyanat, Diphenyläther-2,4'-diisocyanat, Naphthalin-1,4-diisocyanat, Naphthalin-1,5-diisocyanat, Diphenyl-4,4'-diisocyanat, 3,3'-Dimethyldiphenyl-4,4'-diisocyanat, 2,3'-Dimethoxydiphenyl-4,4'-diisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, 3,3'-Dimethoxydiphenylmethan-4,4'-diisocyanat, 4,4'-Dimethoxydiphenylmethan-3,3'-diisocyanat, Diphenylsulfid-4,4'-diisocyanat, Diphenylsulfon-4,4'-di-

isocyanat od. dgl. sowie tri- oder höherfunktionelle Isocyanate wie Polymethylenpolyphenyl-isocyanate, Tris-(4-phenylisocyanat)-thiophosphat, 3,3',4,4'-Diphenylmethan-tetraisocyanat od. dgl.

Ebenso können Dimere und Trimere dieser Isocyanate verwendet werden. Aromatische Isocyanate sind insbesondere unter dem Gesichtspunkt der Hitzebeständigkeit brauchbar.

Das Äquivalentverhältnis von polyfunktioneller Epoxyverbindung zum polyfunktionellen Isocyanat liegt im Bereich von 1:1,5 bis 1:5,0. Wenn das Verhältnis unter 1:1,5 beträgt, sind die Festigkeiten bei hohen Temperaturen sowie die Hitzeverformungseigenschaften des gehärteten Produkts merklich verschlechtert. Wenn das Verhältnis andererseits 1:5,0 übersteigt, wird das gehärtete Produkt brüchig und zeigt geringere thermische Schockbeständigkeit.

In den erfindungsgemässen Zusammensetzungen spielt der Katalysator eine bedeutende Rolle. So sind die sog. heteroringbildenden Katalysatoren, die Isocyanurat- und Oxazolidonringe bei der Härtung bilden, hierbei von Bedeutung. Als derartige Katalysatoren eignen sich beispielsweise tertiäre Amine wie Trimethylamin, Triäthylamin, Tetramethylbutandiamin, Tetramethylpentandiamin, Tetramethylhexandiamin od. dgl. sowie Hydroxyalkylamine wie etwa Dimethylamino-äthanol, Dimethylaminopentanol od. dgl. und verschiedene Amine wie Dimethylanilin, Trisdimethylaminomethylphenol (DMP-30), N-Methylmorpholin, N-Äthylmorpholin, Triäthylendiamin od. dgl.

Ebenso verwendbar sind quaternäre Ammoniumsalze, die eine langkettige Alkylgruppe von 8 oder mehr C-Atomen aufweisen wie beispielsweise Cetyltrimethylammoniumbromid, Cetyltrimethylammoniumchlorid, Dodecyltrimethylammoniumjodid, Trimethyldodecylammoniumchlorid, Benzyl-dimethyltetradecylammoniumchlorid, Benzyl-dimethylpalmitylammoniumchlorid, Dodecyltrimethylammoniumbromid, Benzyl-dimethylstearylammionumbromid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Benzyl-dimethyltetradecylammoniumacetat od. dgl., ferner auch Imidazole wie etwa 2-Methylimidazol, 2-Äthylimidazol, 2-Undecylimidazol, 2-Heptadecylimidazol, 2-Methyl-4-äthylimidazol, 1-Butylimidazol, 1-Propyl-2-methylimidazol, 1-Benzyl-2-methylimidazol, 1-Cyanoäthyl-2-methylimidazol, 1-Cyanoäthyl-2-undecylimidazol, 1-Cyanoäthyl-2-phenylimidazol, 1-Azin-2-methylimidazol, 1-Azin-2-äthylimidazol, 1-Azin-2-undecylimidazol od. dgl.

Zumindest einer der oben genannten, zu Heteroringen führenden Katalysatoren liegt in einer Menge von 0,01–10 Gew. %, bezogen auf das Gewicht des Gemisches der polyfunktionellen Epoxyverbindung und der polyfunktionellen Isocyanatverbindung, vor.

Zur weiteren Verbesserung der thermischen Schockbeständigkeit im Sinne der vorliegenden Erfindung kann ferner vorzugsweise auch ein anorganischer Füllstoff zur Verringerung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten vorliegen. Als derartige Füllstoffe eignen sich bereits bisher verwendete Füllstoffe wie etwa Kieselsäure bzw. Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Diatomeenerde, Glaspulver, Quarzglaspulver, Glimmer, Ton, Calciumcarbonat, Gips, Magnesit, Kaolin, Talk, Dolomit, Graphit, Russ, Eisencarbonyl, Asbest, Zement, Whisker, Zirkon, Ferrit, Molybdändisulfid, Zinkweiss, Titanweiss od. dgl.

Die Menge des zugemischten anorganischen Füllstoffs kann bis zu 60 Vol. %, bezogen auf das Volumen der gesamten Zusammensetzung, betragen; im Falle eines Giessharzes liegt die Menge jedoch im Hinblick auf die Fluidität des Harzes vorzugsweise im Bereich von 45–55 Vol. %.

Wenn ferner zur Verbesserung der Verträglichkeit zwischen dem anorganischen Füllstoff und dem Harz ein Kupplungsmittel enthalten ist, wird die Viskosität des Giessharzes verringert, was zu verbesserter Verarbeitbarkeit und einer Steigerung der Feuchtigkeitsbeständigkeit des Formkörpers

nach dem Härten führt. Als derartige Kupplungsmittel werden vorzugsweise Epoxysilan- und Aminosilankupplungsmittel verwendet.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen werden durch Erhitzen auf 50–250° C gehärtet. Insbesondere in den Fällen, in denen grosse Apparateile vergossen bzw. ausgeformt werden, wird die Härtung vorzugsweise in den ersten Stadien langsam bei 70–130° C durchgeführt, um Spannungen während der Härtung zu verringern und die Bildung von Sprüngen bzw. Rissen zu vermeiden. Die Zusammensetzungen werden zumindest bis zu eintretender Gelbildung in diesem Zustand gehalten, worauf die Härtung durch Erwärmen auf 150–200° C vervollständigt wird.

Die thermischen Schocktests wurden in der Weise durchgeführt, dass zunächst eine C-förmige Scheibe 1 (vgl. Fig. 2) mit dem zu untersuchenden Harz 2 eingegossen und das resultierende Teststück anschliessend den in Fig. 3 dargestellten Temperaturzyklen unterworfen wurde, bis Risse auftraten.

Das obige Verfahren unter Verwendung der C-förmigen Scheiben stellt eine Modifizierung des bereits erwähnten, von Olyphant angegebenen Scheibenverfahrens dar; beim angewandten «C-Scheiben»-Verfahren wurde entsprechend in den Olyphant-Scheiben ein Einschnitt angebracht, um die Dispersion beim Olyphant-Scheibenverfahren zu verringern, wodurch die Scheiben C-Form erhielten. Dazu wurden in Ringen aus unlegiertem Stahl von 40 mm Aussendurchmesser, einem Innendurchmesser von 15 mm und einer Dicke von 5 mm 4 mm breite Einschnitte vorgesehen, wodurch sich entsprechend C-förmig aussehende Scheiben ergaben. Durch Eingiessen der C-förmigen Scheiben mit dem zu verwendenden Harz wurden Teststücke mit einem Aussendurchmesser von 57 mm und einer Dicke von 11 mm hergestellt. Die Teststücke wurden sukzessive in Thermostaten eingebracht, die auf eingestellte Temperaturen einreguliert waren bzw. das Teststück entsprechend dem in Fig. 3 dargestellten Temperaturzyklusschema erhitzen.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiele 1–3

Ein Bisphenol-A-Epoxyharz (DER-332, Hersteller Dow Chemical Co., Epoxyäquivalent 174), Diglycidylester von Linsäure-Dimer (Diels-Alder-Addukt, EP 871, Hersteller Shell Co., Epoxyäquivalent 430), Diphenylmethandiisocyanat (MDI, Sumidur CD, Hersteller Sumitomo-Bayer Co.) und 2-Heptadecylimidazol wurden zur Herstellung erfindungsgemässer Zusammensetzungen in den in Tabelle 1 angegebenen Mengenverhältnissen gemischt. Die C-förmigen Scheiben wurden mit diesen Zusammensetzungen zur Herstellung von drei Teststücken vergossen, die anschliessend dem Temperaturzyklustest unterworfen wurden. Die Härtungsbedingungen waren 110° C/5 h, 140° C/8 h und schliesslich 180° C/15 h.

Ferner wurden die Hitzeverformungstemperatur (HDT) nach ASTM D 648-45 T sowie die Biegefestigkeit nach JIS K-6911 gemessen.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 1

	DER-332 (g)	EP 871 (g)	MDT (g)	2-Heptadecyl- imidazol (g)
Beispiel 1	80	20	210	1,5
Beispiel 2	50	50	166	1,3
Beispiel 3	20	80	124	1,1
Vergleichs- beispiel 1	100	—	240	1,7
Vergleichs- beispiel 2	—	100	96	1,0

Tabelle 2

	Temperaturzyklustest: Rissbildungs- temperatur (° C)	Biegefestigkeit pro cm ² bei 25° C	Durchbiegung beim Bruch (%)	Young-(Biege)- Modul	HDT (° C)
Beispiel 1	-10	1120	4,5	$4,0 \times 10^4$	>220
Beispiel 2	-40	890	5,6	$3,0 \times 10^4$	220
Beispiel 3	-20	670	9,0	$2,5 \times 10^4$	195
Vergleichsbeispiel 1	Raumtemperatur*	1060	2,7	$4,2 \times 10^4$	>220
Vergleichsbeispiel 2	Raumtemperatur*	290	11,2	$1,5 \times 10^4$	155

* Rip- bzw. Sprungbildung beim Abkühlen auf Raumtemperatur nach dem Härten.

Wie aus der Tabelle 2 deutlich hervorgeht, wird die thermische Schockbeständigkeit durch Zusatz von EP 871 (Flexibilisator) verbessert. Wenn die zugesetzte Menge an EP 871 80 % überstieg, war die Hitzeverformungstemperatur deutlich verringert.

Beispiel 4

40 g Novolack-Epoxyharz (DEN 431, Hersteller Dow Chemical Co., Epoxyäquivalent 176), 10 g Diglycidylester des Linolsäure-Dimeren (EP 871, Hersteller Shell Co.), 86,4 g Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Sumidur CD, Hersteller Sumitomo-Bayer Co.), 0,2 g 1-Cyanoäthyl-2-äthyl-4-methylimidazol (im folgenden als 2E4MZ-CN bezeichnet) und 2,0 g eines Epoxysilan-Kupplungsmittels (KBM 403, Hersteller Shin-etsu Chemical Industry Co., Ltd.) wurden bei 80° C gemischt. Dazu wurden portionsweise 265 g geschmolzenes Quarzglaspulver (Fuselex RD-8, Hersteller Tatsumori Co.) unter Rühren zugesetzt und dispergiert. Das Entgasen wurde unter einem reduzierten Druck von 1 Torr 5 min lang vorgenommen, wonach eine warmhärtbare Harzzusammensetzung erhalten wurde.

Mit dieser Zusammensetzung wurden drei C-förmige Scheiben-Teststücke hergestellt. Die Härtingsbedingungen waren in diesem Fall 115° C/15 h, 140° C/8 h sowie 180° C/15 h. Der Hitzezyklustest wurde bis zu -60° C durchgeführt; es traten jedoch keine Risse auf.

Die Hitzeverformungstemperatur der Proben wurde ferner entsprechend ASTM D648-45T gemessen und lag über 225° C; die entsprechenden, bei 20° C und 180° C gemäss JIS K-6911 gemessenen Biegefestigkeiten betrugen 1350 kg/cm² bzw. 985 kg/cm². Es ergab sich entsprechend, dass die Zusammensetzung sogar bei hohen Temperaturen ausgezeichnete Festigkeit aufwies.

Wenn die erwähnten Teststücke darüber hinaus bei 225° C 40 Tage der Hitzealterung unterworfen wurden, betrug der Gewichtsverlust 2,3 % und die Biegefestigkeit bei 180° C 720 kg/cm². Es ergab sich entsprechend, dass die Zusammensetzung ausgesprochen hervorragende Alterungseigenschaften in der Hitze aufwies.

Vergleichsbeispiel 3

In derselben Weise wie in Beispiel 1 wurde ein Giessharz unter Verwendung folgender Bestandteile hergestellt:

DEN 431	50 g
MDI	98 g
2E4MZ-CN	0,3 g
KBM-403	3,0 g
RD-8	288 g (51 Vol. %)

Bei der Messung der thermischen Schockbeständigkeit des Harzes traten bei allen Teststücken bei 0° C Risse auf. Das Harz wies entsprechend nur sehr geringe thermische Schockbeständigkeit auf.

Beispiel 5

In derselben Weise wie in Beispiel 1 wurde ein Giessharz unter Verwendung folgender Bestandteile hergestellt:

DEN 431	25 g
EP 871	25 g
MDI	69 g
2E4MZ-CN	0,24 g
KBM 403	2,4 g
RD-8	222 g (51 Vol. %)

Bei der Messung der thermischen Schockbeständigkeit des Harzes zeigten sich auch bei -60° C wie in Beispiel 1 keinerlei Risse. Die Biegefestigkeit betrug bei Raumtemperatur 1180 kg/cm² und 860 kg/cm² bei 180° C; die Hitzeverformungstemperatur lag oberhalb 225° C. Auch nach einer Hitzealterung bei 225° C über 40 Tage betrug die Biegefestigkeit noch 690 kg/cm² bei 180° C, der Gewichtsverlust war 5,6 %. Das Harz wies entsprechend ausgezeichnete Hitzebeständigkeit auf.

Beispiel 6

In derselben Weise wie in Beispiel 1 wurde ein Giessharz unter Verwendung folgender Bestandteile hergestellt:

DER 332	25 g
EP 871	25 g
MDI	97 g
2E4MZ-CN	0,3 g
KBM 403	3,0 g
RD-8	323 g (54 Vol. %)

Bei der Messung der thermischen Schockbeständigkeit des Harzes traten auch bei -60° C keinerlei Risse auf. Die Biegefestigkeit betrug bei Raumtemperatur 1050 kg/cm², die Hitzeverformungstemperatur lag oberhalb 225° C.

Beispiel 7

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, wobei folgende Bestandteile verwendet wurden:

DEN 431	10 g
EP 871	40 g
MDI	51,6 g
2E4MZ-CN	0,2 g
KBM 403	2,0 g
RD-8	190 g (51 Vol. %)

Bei der Messung der thermischen Schockbeständigkeit bildeten sich bei -50° C Risse. Die Biegefestigkeit betrug 835 kg/cm² bei Raumtemperatur und 580 kg/cm² bei 180° C., die Hitzeverformungstemperatur lag bei 202° C.

Beispiel 8

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, wobei folgende Bestandteile verwendet wurden:

CY 183 (Diglycidylester von Hexahydrophthalsäure)	25 g
EP 871	25 g
MDI	72 g
2E4MZ-CN	0,2 g
KBM 403	2,4 g
RD-8	228 g (50 Vol.%)

Die thermische Schockbeständigkeit des Harzes war so gross, dass es Temperaturzyklen bis zu -60°C aushielt. Die Hitzeverformungstemperatur betrug 215°C , die Biegefestigkeit bei Raumtemperatur 1230 kg/cm^2 .

Vergleichsbeispiel 4

EP 871	50 g
MDI	40 g
2E4MZ-CN	0,2 g
KBM 403	1,8 g
RD-8	183 g (52 Vol.%)

Unter Verwendung der obigen Bestandteile wurden dieselben Tests wie in Beispiel 1 durchgeführt; die thermische Schockbeständigkeit des resultierenden Harzes war so gering, dass bei 0°C Risse auftraten; die Hitzeverformungstemperatur lag bei 160°C .

Beispiel 9

DEN 431	25 g
EP 871	25 g
MDI	41,4 g
2E4MZ-CN	0,2 g
KBM 403	1,8 g
RD-8	171 g (50 Vol.%)

Die Tests wurden wie in Beispiel 1 durchgeführt unter Verwendung des obigen Mengenverhältnisses. Die thermische Schockbeständigkeit des resultierenden Harzes war so hoch, dass es Temperaturzyklen bis zu -60°C aushielt. Die Hitzeverformungstemperatur betrug 207°C , die Biegefestigkeit bei Raumtemperatur 1020 kg/cm^2 .

Beispiel 10

DEN 431	25 g
EP 871	25 g
MDI	69 g
N-Methylmorpholin	0,24 g
KBM 403	2,4 g
RD-8	222 g (51 Vol.%)

Die Tests wurden wie in Beispiel 1 durchgeführt unter Verwendung des obigen Mischungsverhältnisses der Komponenten. Die thermische Schockbeständigkeit des resultierenden Harzes war so hoch, dass es die Temperaturzyklen bis zu -60°C aushielt. Die Hitzeverformungstemperatur lag oberhalb 225°C .

Beispiel 11

DEN 431	25 g
EP 871	25 g
Xylendiisocyanat	52 g
2E4MZ-CN	0,2 g
KBM 403	2,0 g
RD-8	234 g (55 Vol.%)

Die Tests wurden wie in Beispiel 1 unter Verwendung der obigen Mengenverhältnisse der Komponenten durchgeführt. Die thermische Schockbeständigkeit des resultierenden Harzes

war so hoch, dass es die Temperaturzyklen bis zu -60°C aushielt. Die Hitzeverformungstemperatur betrug 180°C .

Vergleichsbeispiel 5

Die Tests wurden wie in Beispiel 1 durchgeführt, wobei als Flexibilisator Butandiol-diglycidyläther DY 022 (Hersteller Ciba Co; Epoxyäquivalent 137) anstelle von EP 871 verwendet wurde. Zusammensetzung:

DEN 431	25 g
DY 022	25 g
MDI	112 g
2E4MZ-CN	0,3 g
KBM 403	3,2 g
RD-8	327 g (52 Vol.%)

Die thermische Schockbeständigkeit des resultierenden Harzes war so gering, dass bei den drei Teststücken bereits lediglich beim Abkühlen auf Raumtemperatur nach der Härtung Risse auftraten; die thermische Schockbeständigkeit war entsprechend nur sehr gering.

Vergleichsbeispiel 6

Die Tests wurden wie in Beispiel 1 durchgeführt, wobei als Flexibilisator Polypropylenglycol-diglycidyläther (DER 732, Hersteller Dow Chemical Co; Epoxyäquivalent 320) anstelle von EP 871 verwendet wurde.

DEN 431	25 g
DER 732	25 g
MDI	76 g
2E4MZ-CN	0,25 g
KBM 403	2,5 g
RD-8	277 g

Die thermische Schockbeständigkeit des resultierenden Harzes war so gering, dass bei sämtlichen drei Teststücken lediglich beim Abkühlen auf Raumtemperatur nach der Härtung Risse auftraten; die thermische Schockbeständigkeit des Harzes war entsprechend sehr gering.

Beispiel 12

DEN 431	45 g
EP 871	5 g
MDI	92,2 g
2E4MZ-CN	0,3 g
KBM 403	2,8 g
RD-8	277 g (51 Vol.%)

Beim Temperaturzyklustest des resultierenden Harzes traten erst bei -50°C Risse auf.

Vergleichsbeispiel 7

DEN 431	5 g
EP 871	45 g
MDI	46 g
2E4MZ-CN	0,2 g
KBM 403	2,0 g
RD-8	180 g (50 Vol.%)

Die thermische Schockbeständigkeit des resultierenden Harzes war nur so gering, dass bei -30°C Risse auftraten.

Vergleichsbeispiel 8

DEN 431	47,5 g
EP 871	2,5 g
MDI	95,3 g
2E4MZ-CN	0,3 g
KBM 403	2,9 g
RD-8	283 g (51 Vol.%)

Beim Temperaturzyklustest des resultierenden Harzes traten bei -20°C Risse auf.

Beispiele 13–15

Ein durch Umsetzung von 1 mol Linolsäure mit 1 mol Ölsäure erhaltenes Diels-Alder-Addukt wurde mit überschüssi-

gem Epichlorhydrin epoxidiert, wonach eine flüssige Diglycidylesterverbindung mit einem Epoxyäquivalent von 420 erhalten wurde. Das Produkt wird im folgenden als «Flexibilisator A» bezeichnet.

Tabelle 3

	Novolack-Epoxyverbindung* (g)	Flexibilisator A (g)	MDI (g)	2-Phenylimidazol (g)	geschmolzenes Quarzglaspulver (g)
Beispiel 13	40	10	90	0,3	140
Beispiel 14	30	20	80	0,3	130
Beispiel 15	20	30	65	0,2	115
Vergleichsbeispiel 9	50	—	100	0,3	150
Vergleichsbeispiel 10	—	50	42	0,2	92

* Epoxyäquivalent 176

Jedes der drei Teststücke wurde durch Eingießen einer C-förmigen Scheibe mit den obigen Zusammensetzungen hergestellt. Die Härtingsbedingungen für die Teststücke waren $110^{\circ}\text{C}/5\text{ h}$ und darauf $180^{\circ}\text{C}/10\text{ h}$.

Zu Vergleichszwecken wurden die Tests ebenso auch bei Zusammensetzungen durchgeführt, bei denen kein Flexibilisator A als Epoxyverbindungskomponente zugesetzt worden

war, sowie an Zusammensetzungen, in denen lediglich der Flexibilisator A als Epoxyverbindungskomponente eingesetzt war.

Die Ergebnisse des Temperaturzyklustests, der Prüfung der Biegefestigkeit sowie des Gewichtsverlustes nach 40-tägigem Erhitzen auf 225°C sind für die obigen Zusammensetzungen in der Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4

	Temperaturzyklustest: Rissbildungstemperatur ($^{\circ}\text{C}$)	Biegefestigkeit (kg/cm^2) anfänglich bei 20°C bei 180°C		nach 40 d Erhitzen auf 225°C bei 180°C	Gewichtsverlust nach 40 d auf 225°C (%)
Beispiel 13	-30	1240	980	760	3,5
Beispiel 14	-50	1210	910	630	4,8
Beispiel 15	-60	1120	860	550	5,6
Vergleichsbeispiel 9	Raumtemperatur	1220	1050	910	3,0
Vergleichsbeispiel 10	1,0	970	230	150	9,3

Beispiele 16–18

Ein durch Umsetzung von 1 mol Linolsäure mit 1 mol 5-Hexensäure erhaltenes Diels-Alder-Addukt sowie ein durch Umsetzung von 1 mol Linolsäure mit 1 mol Linder Säure (linderic acid) erhaltenes Diels-Alder-Addukt wurden jeweils mit

überschüssigem Epichlorhydrin epoxidiert, worauf zwei flüssige Diglycidylesterverbindungen erhalten wurden. Das erste Produkt ist im folgenden mit «Flexibilisator B», das letztere mit «Flexibilisator C» bezeichnet.

Tabelle 5

	Diglycidylester von HHPA* (g)	Flexibilisator (g)	MDI (g)	2-Äthyl-4-methylimidazol (g)	geschmolzenes Quarzglaspulver (g)
Beispiel 16	25	A 25	70	0,1	220
Beispiel 17	25	B 25	70	0,1	220
Beispiel 18	25	C 25	70	0,1	220

* HHPA: Hexahydrophthalsäureanhydrid

Die thermische Schockbeständigkeit, die Biegefestigkeit sowie der Gewichtsverlust der durch Härten der warmhärtbaren Harzzusammensetzung nach Tabelle 5 unter denselben

Bedingungen wie in Beispiel 13 erhaltenen gehärteten Produkte sind in der Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6

	Temperatur- zyklustest: Rissbildungs- temperatur (°C)	Biegefestigkeit kg/cm ² anfanglich		nach 40 d Erhitzen auf 225° C bei 180° C	Gewichtsverlust nach 40 d Erhitzen auf 225° C (%)
		bei 20° C	bei 180° C		
Beispiel 16	<-60	1220	880	620	3,8
Beispiel 17	-60	1200	760	610	4,0
Beispiel 18	-10	1290	790	490	4,2

Aus der Tabelle 6 geht hervor, dass das aus Linolensäure und Lindersäure hergestellte Diels-Alder-Addukt (mit 25 C-Atomen) nur geringen Einfluss auf die Ergebnisse des Temperaturzyklustests zeigt.

Beispiele 19–21

Durch Epoxidieren der durch Diels-Alder-Reaktion aus Linolensäure erhaltenen dimeren Säure mit Epichlorhydrin

wurde der Diglycidylester des Linolensäuredimeren hergestellt. Das Produkt wird im folgenden als «Flexibilisator D» bezeichnet.

Die Eigenschaften der in Tabelle 7 aufgeführten warmhärtbaren Harzzusammensetzungen sind in der Tabelle 8 aufgeführt. Die Härtingsbedingungen waren 110° C/15 h, 140° C/8 h sowie darauf 180° C/15 h.

Tabelle 7

	Novolack- Epoxy- verbindung* (g)	Flexibilisator A (g)	MDI (g)	2-Phenyl- imidazol (g)	geschmolzenes Quarzglaspulver (g)
Beispiel 19	40	10	85	0,14	230
Beispiel 20	30	20	75	0,13	218
Beispiel 21	20	30	60	0,11	187
Vergleichsbeispiel 11	50	—	93	0,14	243
Vergleichsbeispiel 12	—	50	38	0,09	150

* Epoxyäquivalent 176

Tabelle 8

	Temperatur- zyklustest: Rissbildungs- temperatur (°C)	Biegefestigkeit kg/cm ² anfanglich		nach 40 d Erhitzen auf 225° C bei 180° C	Gewichtsverlust nach 40 d Erhitzen auf 225° C (%)
		bei 20° C	bei 180° C		
Beispiel 19	<-60	1190	830	480	2,8
Beispiel 20	<-60	1110	760	450	3,7
Beispiel 21	<-60	1050	690	440	4,2
Vergleichsbeispiel 11	0	1160	975	620	2,2
Vergleichsbeispiel 12	-10	880	250	180	7,1

Beispiele 22–25

Die in der Tabelle 9 angegebenen warmhärtbaren Harzzusammensetzungen wurden unter Verwendung der Diglycidylester der entsprechenden dimeren Säuren hergestellt, die aus der dimeren Säure aus Linolensäure und 5-Hexensäure (Flexi-

bilisator E), aus der dimeren Säure von Linolensäure und Lindersäure (Flexibilisator S) bzw. aus der dimeren Säure aus Arachidonsäure und Selacholeinsäure (Flexibilisator G) hergestellt worden waren.

Tabelle 9

	Diglycidylester von HHPA* (g)	Flexibilisator (g)	MDI (g)	2-Äthyl- 4-methylimidazol (g)	geschmolzenes Quarzglaspulver (g)
Beispiel 22	25	D 25	70	0,1	220
Beispiel 23	25	E 25	70	0,1	220
Beispiel 24	25	F 25	70	0,1	220
Beispiel 25	25	G 25	70	0,1	220

* HHPA: Hexahydrophthalsäureanhydrid

Die Eigenschaften der durch Härten der obigen Zusammensetzungen unter denselben Härtingsbedingungen wie in

Beispiel 19 erhaltenen gehärteten Produkte sind in der Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10

	Temperatur- zyklustest: Rissbildungs- temperatur (°C)	Biegefestigkeit kg/cm ²		nach 40 d Erhitzen auf 225° C bei 180° C	Gewichtsverlust nach 40 d Erhitzen auf 225° C (%)
		anfänglich bei 20° C	bei 180° C		
Beispiel 22	<-60	1120	770	510	3,9
Beispiel 23	-20	1250	890	530	4,7
Beispiel 24	-60	1350	840	470	4,3
Beispiel 25*	-	-	-	-	-

* Der erfindungsgemäße gleichmäßig dispergierte Zustand konnte nicht erzielt werden, da die Komponenten nicht miteinander mischbar waren.

Wie aus der vorstehenden Tabelle deutlich hervorgeht, lieferten die dimeren Säuren (mit 44 C-Atomen) von Arachidonsäure und Selacholeinsäure keine gehärteten Produkte, die den erfindungsgemäßen Anforderungen entsprachen.

Beispiele 26–28

Durch Umsetzung einer Polycarbonsäure mit überschüssigem Epichlorhydrin in Gegenwart von Natriumhydroxid wurde

20

ein Polyglycidylester mit einem Epoxyäquivalent von 390 erhalten; die Polycarbonsäure war dabei durch 5 h Erhitzen eines Gemischs von 284 g (1 mol) Linolsäure und 1,4 g Di-tert-butyl-peroxid auf 220° C hergestellt worden. Das Produkt ist 25 im folgenden als «Flexibilisator H» bezeichnet.

Tabelle 11

	Novolack- Epoxy- verbindung* (g)	Flexibilisator H (g)	MDI (g)	2-Phenyl- imidazol (g)	geschmolzenes Quarzglaspulver (g)
Beispiel 26	40	10	82	0,13	232
Beispiel 27	30	20	77	0,13	224
Beispiel 28	20	30	66	0,12	204
Vergleichsbeispiel 13	50	-	100	0,15	264
Vergleichsbeispiel 14	-	50	44	0,10	165

* Epoxyäquivalent 176

Die Eigenschaften der durch Härtung der obigen Zusammensetzung unter denselben Bedingungen wie in Beispiel 19

erhaltenen gehärteten Produkte sind in der Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 12

	Temperatur- zyklustest: Rissbildungs- temperatur (°C)	Biegefestigkeit kg/cm ²		nach 40 d Erhitzen auf 225° C bei 180° C	Gewichtsverlust nach 40 d Erhitzen auf 225° C (%)
		anfänglich bei 20° C	bei 180° C		
Beispiel 26	-60	1310	870	660	2,9
Beispiel 27	<-70	1190	790	590	3,4
Beispiel 28	<-70	980	680	550	3,9
Vergleichsbeispiel 13	Raumtemperatur	1280	1010	880	2,4
Vergleichsbeispiel 14	10	760	220	120	8,5

Beispiel 29–32

Es wurden Diglycidylester von Polycarbonsäuren eingesetzt, die mit 5-Hexensäure (als Flexibilisator I bezeichnet),

mit Linolensäure (als Flexibilisator J bezeichnet) und mit Selacholeinsäure (als Flexibilisator K bezeichnet) erhalten worden waren.

Tabelle 13

	Diglycidylester von HHPA* (g)	Flexibilisator (g)	MDI (g)	2-Äthyl- 4-methylimidazol (g)	geschmolzenes Quarzglaspulver (g)
Beispiel 29	25	H 25	70	0,1	220
Beispiel 30	25	I 25	70	0,1	220
Beispiel 31	25	J 25	70	0,1	220
Beispiel 32	25	K 25	70	0,1	220

* HHPA: Hexahydrophthalsäureanhydrid

Die Eigenschaften der durch Härten der obigen Zusammensetzung unter denselben Härtingsbedingungen wie in Bei-

spiel 19 erhaltenen gehärteten Produkte sind in der Tabelle 14 aufgeführt.

15

Tabelle 14

	Temperatur- zyklustest: Rissbildungs- temperatur (° C)	Biegefestigkeit kg/cm ² anfänglich bei 20° C	bei 180° C	nach 40 d Erhitzen auf 225° C bei 180° C	Gewichtsverlust nach 40 d Erhitzen auf 225° C (%)
Beispiel 29	<-60	1380	820	630	4,2
Beispiel 30	-10	1370	1050	740	3,9
Beispiel 31	<-60	1403	865	590	4,8
Beispiel 32*	—	—	—	—	—

* Der erfindungsgemässe gleichmässig dispergierte Zustand konnte nicht erzielt werden, da die Komponenten nicht miteinander mischbar waren.

Beispiel 33

Mit Kupfer-Flachdraht (10 × 20 × 450 mm) wurde eine Modellspule [(3), vgl. Fig. 4 (a)] hergestellt, deren Form einer in zwei Hälften aufgeschnittenen Rautenspule für rotierende elektrische Maschinen entsprach. 17 derartige Modellspulen wurden wie in Fig. 4(b) angeordnet und mit der warmhärtbaren Harzzusammensetzung (4) mit der nachfolgend angegebenen Zusammensetzung vergossen. Die erwähnte Modellspule für rotierende elektrische Maschinen hatte die Abmessungen 100 × 100 × 1000 mm. Nach dem Eingiessen bei 80° C und 1 atm wurde die Härtung bei 110° C/1,5 h, bei 140° C/8 h sowie darauf bei 180° C/15 h vorgenommen.

Zusammensetzung:

Novolack-Epoxyharz (Epoxyäquivalent 174)	80 g
Polyglycidylester des Linolsäure-Dimeren (Epoxyäquivalent 430)	20 g
MDI	172 g
1-Cyanoäthyl-2-äthyl-3-äthylimidazol	0,2 g
KBM 403	4,0 g
geschmolzenes Quarzglaspulver	530 g

Bei 20maliger Durchführung des Temperaturzyklustests von 180° C/2 h bis -30° C/2 h an der obigen Modellspule für rotierende elektrische Maschinen wurden keinerlei Risse oder Sprünge im Giessharz festgestellt.

Vergleichsbeispiel 15

In der Harzzusammensetzung von Beispiel 33 wurden 100 g des Novolack-Epoxyharzes (Epoxyäquivalent 174) ohne Zusatz des Polyglycidylesters des Linolsäuredimeren eingesetzt. In diesem Fall traten an den Stellen Sprünge auf, wo das Giessharz mit der Kupferspule in Kontakt war, wenn die Modellspule für rotierende elektrische Maschinen nach der Härtung auf Raumtemperatur abgekühlt wurde.

Diese Modellspule wie in Beispiel 33 wurde ferner auch unter Verwendung der nachstehend beschriebenen Epoxyharzzusammensetzung hergestellt, von der eine vergleichsweise gute thermische Schockbeständigkeit erwartet wurde. Wenn die Modellspule nach der Härtung auf Raumtemperatur abgekühlt wurde, zeigten sich allerdings in halber Höhe von der Oberseite der Spule Risse im Giessharz.

Zusammensetzung:

3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-(3,4-epoxy)-cyclohexancarboxylat	60 g
Bisphenol-A-Epoxyharz (Epoxyäquivalent 410)	40 g
Vinylcyclohexendioxid	20 g
Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid	240 g
Benzoldimethylamin	1 g
Quarzglaspulver	540 g

FIG. 1

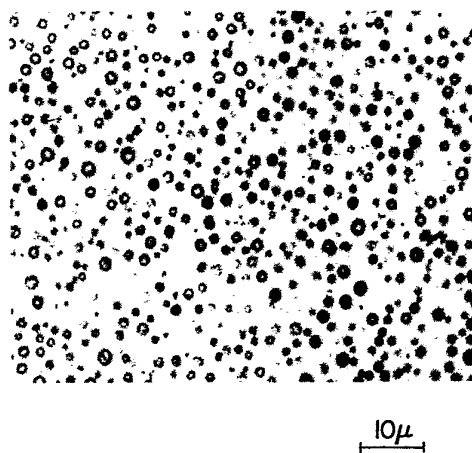


FIG. 2

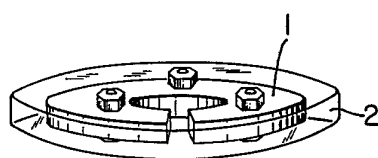


FIG. 3

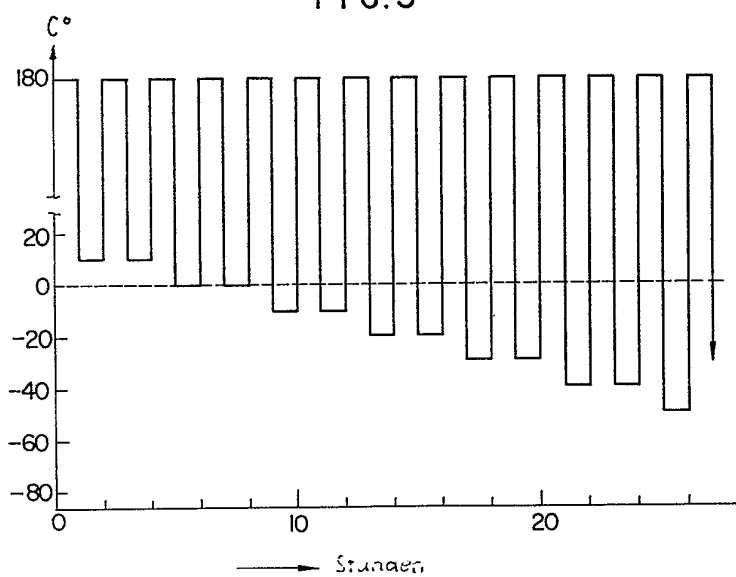


FIG. 4

