



(10) **DE 10 2017 105 312 A1** 2018.09.13

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2017 105 312.3**

(22) Anmeldetag: **13.03.2017**

(43) Offenlegungstag: **13.09.2018**

(51) Int Cl.: **C08L 63/00** (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

C08G 59/66 (2006.01)

(71) Anmelder:

**Klockemann, Werner, 21244 Buchholz, DE;
Performance Chemicals GmbH, 21244 Buchholz,
DE**

(72) Erfinder:

Klockemann, Werner, 21244 Buchholz, DE

(74) Vertreter:

**Müller Schupfner & Partner Patent- und
Rechtsanwaltspartnerschaft mbB, 21079
Hamburg, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	10 2012 223 515	A1
EP	0 870 790	A1

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Thio-Epoxidharze und Verfahren zu Ihrer Herstellung**

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Thio-Epoxidharze erhältlich aus der Umsetzung von zumindest Polyepoxid-Verbindungen aufweisend zwei Epoxid-Gruppen und aromatische und/oder cycloaliphatische Gruppen, aliphatischen Epoxid-Verbindungen und Polythiol-Verbindungen mit mindestens zwei Mercaptan-Gruppen in Gegenwart von Carbonat-Verbindungen oder einem externen Treibmittel, ein Verfahren zur Herstellung der Thio-Epoxidharze und deren Verwendung als Elastomere, Beschichtungen, Vergussmassen, Klebstoffe oder Schaumstoffe.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Thio-Epoxidharze erhältlich aus der Umsetzung von zumindest Polyepoxid-Verbindungen aufweisend zwei Epoxid-Gruppen und aromatische und/oder cycloaliphatische Gruppen, aliphatischen Epoxid-Verbindungen und Polythiol-Verbindungen mit mindestens zwei Mercaptan-Gruppen in Gegenwart von Carbonat-Verbindungen oder einem externen Treibmittel zur Herstellung von zelligen Polymeren für den Einsatz als Elastomere, Beschichtungen, Vergussmassen, Klebstoffe oder Schaumstoffe.

[0002] Die Härtung von Epoxidharzen bzw. Polyepoxiden mit Polythiolen ist bekannt und wird z. B. in der US 2789958 beschrieben. Die Härtung der Polyepoxide mit Polythiolen erfordert in der Regel eine Beschleunigung oder die Verwendung spezieller Polythiole mit eingebauter Aktivierung, siehe z. B. US 3355512. Zur Herstellung von Klebstoffen sollte die Gelzeit solcher Systeme gesteuert werden können, wozu eine Kombination von Beschleuniger und Per-oxiden vorgeschlagen werden, siehe z. B. WO 2013/053100.

[0003] Aus den bisherigen Arbeiten ergeben sich zumindest drei Probleme, für die keine zufrieden stellenden Lösungen bekannt sind:

- die bequeme Einstellung der Verarbeitungszeiten von Epoxid-Thiol-Systemen,
- die einfache Herstellung von Schaumstoffen oder zelligen Produkten mittels einfacher und lagerstabiler Zusammensetzungen, und
- der Einsatz von epoxidierten Naturprodukten wegen deren geringer Reaktionsfähigkeit, da diese auch bei hohen Katalysatorzugaben in der Umsetzung mit Thiolen nur schlecht aushärten.

[0004] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Thio-Epoxidharzen zur Verfügung zu stellen, mit denen eine schnelle Umsetzung auch mit epoxidierten Naturprodukten möglich ist und Schäume bzw. zellige Polymere zugänglich werden.

[0005] Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst durch den Gegenstand der unabhängigen Patentansprüche. Bevorzugte Ausführungsformen sind Gegenstand der Unteransprüche oder nachfolgend beschrieben.

[0006] Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst die Umsetzung von

- (a) mindestens einer Polyepoxid-Verbindung mit mindestens zwei Epoxid-Gruppen pro Molekül aufweisend aromatische und/oder cycloaliphatische Gruppen (nachfolgend kurz „Polyepoxid-Verbindung“),
- (b) eine aliphatische Epoxid-Verbindung mit mindestens 14 Kohlenstoffatomen aufweisend mindestens eine Epoxid-Gruppe (nachfolgend kurz „aliphatische Epoxid-Verbindung“),
- (c) mindestens eine Polythiol-Verbindung mit mindestens zwei Mercaptan-Gruppen (nachfolgend kurz „Polythiol-Verbindung“) in Gegenwart
- (d) mindestens einer Base als Katalysator und
- (e) mindestens einer Carbonat-Verbindung (e1) und/oder eines physikalischen Treibmittels (e2),

wobei zellige Polymere erhältlich sind. Diese zelligen Polymere sind Thio-Epoxidharze und sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

[0007] Überraschend wurde gefunden, dass durch eine Mischung von Epoxid-Verbindungen unter Zusatz einer Carbonat-Verbindung oder einem physikalischen Treibmittel verbesserte Eigenschaften der dadurch hergestellten Polymere erzielt werden und andererseits die Reaktionsgeschwindigkeit exakt eingestellt werden kann. Darüber hinaus kann bei Einsatz der Carbonat-Verbindungen erreicht werden, dass bei der Reaktion Kohlendioxid abgespalten wird und dadurch zellige oder geschäumte Polymere hergestellt werden. Die Schäumung kann aber auch durch externe physikalische Treibmittel erfolgen.

[0008] Insbesondere ist die Erfindung darauf gerichtet, durch Zusammenbringen von zumindest

- (a) 10 bis 65 Gew.-Teilen der Polyepoxid-Verbindung,
- (b) 5 bis 70 Gew.-Teilen der aliphatischen Epoxid-Verbindung,
- (c) der Polythiol-Verbindung in einer Menge so, dass sich eine Kennzahl von 50 bis 120, insbesondere 70 bis 100, ergibt,

in Gegenwart von

(d) 0,001 bis 5 Gew.-Teilen des basischen Katalysators und

(e1) 0,2 bis 35 Gew.-Teilen, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-Teilen der Carbonat-Verbindung und/ oder

(e2) einem physikalischen Treibmittel,
zellige Thio-Epoxidharze herzustellen, wobei sich die Angaben von (a)+(b)+(c)+(d) +

(e1) sich zu 100 Gew.-Teile ergänzen.

[0009] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere werden die reaktiven Gruppen - SH einerseits und die Epoxy -Gruppen andererseits im stöchiometrischen Verhältnis zwischen 0,5 : 1 bis 1,2 : 1 umgesetzt, woraus sich eine Kennzahl oder ein Index K nach

$$K = \frac{-SH}{Epoxy} \times 100$$

errechnet. Bevorzugt ist eine etwa äquimolare Umsetzung (Kennzahl 100).

[0010] Die Umsetzungen werden bevorzugt mit Gemischen hergestellt, die ein Verhältnis von Polyepoxid-Verbindungen (a) zu aliphatischen Epoxid-Verbindungen (b) aufweisen, das einmal der gewünschten Reaktionszeit entspricht und zum anderen die gewünschten mechanischen Eigenschaften aufweist. Sind als Umsetzungsprodukt harte Schäume gewünscht, beträgt das Gew.-Verhältnis (a) zu (b) von 4 : 1 bis 1.1 : 1, für weiche Schäume ist das Gew.-Verhältnis (a) zu (b) von 1 : 1 bis 1 : 4 bevorzugt.

[0011] Die Polymere können zusätzlich feste oder flüssige Additive enthalten, wie z.B. einen Schaumstabilisator etwa ein Silikon-Tensid wie Polysiloxan-Polyether Copolymere.

[0012] Die Polyepoxid-Verbindungen (a) sind vorzugsweise Glycidester organischer Di- oder Polycarbonsäuren mit aromatischen und/der cycloaromatischen Gruppen, wie z. B. Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure-diglycidester, Cyclohexan-1,3-dicarbonsäure-diglycidester, Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure-diglycidester, Phthalsäure-diglycidester, Isophthalsäure-diglycidester, Terephthalsäure-diglycidester, Norbornendicarbonsäure-diglycidester, 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxy-cyclohexanecarboxylat, Bis((3,4-epoxy-cyclohexyl)-methyl)adipat, 4,5-Epoxytetrahydrophthalsäurediglycidylester und 4,4'-Methylenebis(N,N-diglycidylaniline).

[0013] Weiterhin kommen in Frage aromatische Diglycidether, Cyclohexan-1,4-dimethanol-diglycidether, Cyclohexan-1,2-dimethanol-diglycidether, Bisphenol-A-diglycidether, Bisphenol-F-diglycidether, Bisphenol-S-diglycidether, N,N-Diglycidyl-4-glycidyl-oxyanilin, 4,4'-Methylen-bis(N,N-diglycidylanilin), 1,4-Cyclohexandimethanol-bis(3,4-epoxy-cyclohexanecarboxylate) usw., epoxidierte Cycloolefine wie Vinylcyclohexen-dioxid, Dicyclopentadien-dioxid.

[0014] Eine bevorzugte Klasse der Polyepoxid-Verbindungen sind oligomere oder polymerer Natur. Hier seien insbesondere genannt Epoxidharze auf Basis von Bisphenol A und F oder Novolaken. Die Umsetzung von Phenolen mit Formaldehyd (unter Katalyse) führt zu Novolaken. Das anschließende Anfügen von Epoxidgruppen mit Epichlorhydrin erzeugt Novolake mit Glycidyl-Resten, wie Epoxyphenol-Novolak (EPN) oder Epoxy-cresol-Novolak (ECN). Bevorzugt sind oligomere Strukturen mit 2 bis 4 Phenol bzw. 2 bis 4 Bisphenol-Einheiten bzw. Phenylen-Einheiten wie Toluoldiamin oder N-Methyldiphenyldiamin.

Weiterhin können erfindungsgemäß eingesetzt werden epoxidierte Terpene

[0015] Die aliphatischen Epoxid-Verbindungen (b) sind insbesondere epoxidierte ungesättigten Fettsäureester oder epoxidierte ungesättigte Fettalkohole (jeweils mit mindestens 14 Kohlenstoffatomen). Ebenso geeignet sind epoxidierte natürliche Öle wie epoxidiertes Leinöl, epoxidiertes Sojaöl, epoxidiertes Rapsöl, epoxidiertes Cashew-Nuss-Öl, epoxidiertes Erdnussöl, epoxidiertes Rübsamenöl etc. Weiterhin können erfindungsgemäß eingesetzt werden Öle aus Zitrusfrüchten oder Pentaerythritoltetraglycidyl-ether.

[0016] Beispiele für geeignete Polyepoxid-Verbindungen (a) und aliphatischen Epoxid-Verbindungen (b) sind in Tabelle 1 aufgeführt.

[0017] Die Polythiol-Verbindungen (c) sind organisch-chemische Verbindungen, die zwei oder mehrere aliphatisch oder aromatisch gebundene Mercaptan-Gruppen (-SH) als funktionelle Gruppen tragen. Als Thiol-Verbindungen sind besonders geeignet Verbindungen mit zwei bis zehn endständigen Mercaptangruppen, wobei die Thiolgruppen über aliphatische Methylen-, Ethylen- oder längere Ketten an die zweite oder mehrere Thiolgruppen gebunden sein können oder zwischen den Thiolgruppen zusätzlich Ester-, Ether-, Urethan-, Amid- oder Harnstoffgruppen eingebaut sein können. Solche Polythiol-Verbindungen sind gut bekannt, z. B. die höheren Bismercaptane mit 12 bis 24 CH₂-Gruppen zwischen den Thiolgruppen oder an Cycloaliphaten oder Bicycloaliphaten oder Cycloaliphath-aliphath-cycloaliphath gebundene Thiolgruppen.

[0018] Besonders geeignete Polythiol-Verbindungen sind Pentaerythrittrithiol, Trimethylolpropanthiol, Pentaerythritoltetra(3-mercaptopropionat), Trimethylolpropantri(3-mercaptopropionat), Pentaerythritol ttrathioglycolat und/oder Trimethylolpropantrithioglycolat.

[0019] Weiterhin können Polyether mit endständigen SH-Gruppen der Molmasse 250 bis 3000 eingesetzt werden, wie Polyether mit endständigen SH-Gruppen auf PEG oder PPG oder Poly-THF Basis. Besonders geeignet sind Polythioester, die sich von Polyolen mit 2 bis 12 OH-Gruppen ableiten, die mit Thioglykolsäure, Thiopropionsäure, Mercaptoessigsäure, Thiomilchsäure usw. verestert wurden. Solche Verbindungen sind z. B. Diethylenglykol-bis-(thiopropionsäureester), Trimethylolpropan-tris(thiopropionsäureester), Glycerin-tris(thio-propionsäureester), Pentaerythrit-tetrakis(thiopropionsäureester), Xylitol-penta(thiopropion-säureester), Sorbitol-hexa(thiopropionsäureester), Diglycerin-tetrakis(thiopropionsäureester), Dipentaerythrit-hexa(thiopropionsäureester), Sucrose-octa(thiopropionsäureester), 1,3,5-Tris(3-mercaptopropylcarboxy-ethyl)-cyanursäure usw..

[0020] Als Base (d) kommen in erster Linie die an sich bekannten basischen Katalysatoren in Frage, insbesondere Tetrabutyl-ammonium-fluorid, Lithiumhydroxid, 1,8-Diazabicyclo-undecen (DBU), Hexamethylbiguanid, Tetraphenylphosphoniumborat; Tetramethylguanidin, Dimethylpiperazin, Tetramethyldiamin, andere tertiäre Amine wie Diazabicyclooctan (DABCO), Bis-(N,N-dimethylaminoethyl)ether, Triethylamin, Hydroxypropylimidazol, N-Methylimidazol und/oder Bisimidazol. Andere basische Standardkatalysatoren können ebenfalls eingesetzt werden. Insbesondere wird zusätzlich Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und/oder Wasser eingesetzt. Es können auch Mischungen zweier unterschiedlicher Katalysatoren eingesetzt werden.

[0021] Insbesondere bei Verwendung von Imidazol-Verbindungen und Guanidinen als Base wurde beobachtet, dass bereits sehr geringe Mengen an Katalysator, z.B. im Bereich von 0,05 bis 0,1 Teilen zur Katalyse für Schaumsysteme ausreichen, wenn ebenfalls 0,5 bis 2,5 Teile Monocarbonat oder Biscarbonat, z. B. Diglycerinbiscarbonat, eingesetzt werden.

[0022] Die Carbonat-Verbindungen (e1) können näher als Monocarbonate, als Dicarbonate oder auch als Polycarbonate definiert werden.

[0023] Als Monocarbonate kommen erfindungsgemäß in Frage Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Butylencarbonat und höhere aliphatische oder cycloaliphatische oder araliphatische Carbonate.

[0024] Als Dicarbonate werden erfindungsgemäß eingesetzt Diglycerindicarbonat, Trimethylolpropanbiscarbonat, Biscarbonate von Polyetheralkoholen der Molmasse 200 bis 3000, Biscarbonate von Polyesteralkoholen der Molmasse 300 bis 2300, Biscarbonate von Polycarbonatdiolen, Carbonsäure-bis-(2-oxo-[1,3]dioxolan-4-ylmethyl)ester, Bernsteinsäure-bis-(2-oxo-[1,3]dioxolan-4-ylmethyl)ester, Terephthalsäure-bis-(2-oxo-[1,3]dioxolan-4-ylmethyl) ester etc.. Weiterhin können Tricarbonat eingesetzt werden, z. B. Pentaerythrit-triscarbonat.

[0025] Bevorzugt sind Biscarbonate von Polyesteralkoholen (freie OH-Gruppen umgesetzt mit dem Carbonat) der Molmasse 300 bis 2300 und Biscarbonate von Polycarbonatdiolen.

[0026] Durch Verwendung von bestimmten Biscarbonaten, z. B. Diglycerinbiscarbonat, kann durch eine schnelle Umsetzung eine vergleichsweise hohe Temperatur erreicht werden und durch den Zusatz von Stabilisatoren und Doppelmetallkatalysatoren (DMC-Katalysatoren), z. B. aus Eisen und Cobalt oder Zink und Cobalt oder Nickel und Eisen, eine Spaltung der Carbonate in Epoxid und Kohlendioxid erfolgen, wobei das in situ gebildete Epoxid sehr reaktionsfähig ist und mit der Mercaptan-Gruppe der Thio-Verbindung sehr schnell reagiert, so dass durch das freigesetzte Kohlendioxid ein zelliges Produkt oder ein Schaumstoff hergestellt wird.

[0027] Für die zelligen oder geschäumten Produkte werden bevorzugt Carbonat-Verbindungen eingesetzt, die eine geeignete thermische Zersetzungstemperatur aufweisen. Diese mit T_D bezeichnete Temperatur ist bekannt und liegt bei den Carbonaten in Abhängigkeit von deren Struktur unkatalysiert zwischen 120 und 240°C, bei Verwendung von Katalysatoren wie Aluminiumoxid-Alkalifluorid jedoch zwischen 70 und 150°C und damit im Bereich der Temperatur, die während der Umsetzung auftreten.

[0028] Im Falle kompakter Materialien wie Elastomere, Beschichtungen oder Vergussmassen werden vorzugsweise z. B. Monocarbonat-Verbindungen mit höherer thermischer Stabilität verwendet, um die Spaltung in Epoxid und Kohlendioxid gering zu halten z. B. Ethylencarbonat oder Propylencarbonat.

[0029] Als Additive werden z.B. Metalloxide, z. B. Titandioxid, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Eisenoxide, Indiumzinkoxid, Zinkoxid, Aluminiumoxidhydroxid, Schichtsilikate, Laponit, Doppelmetalloxide oder -hydroxide, aber auch organische nanoskalige Partikel oder Dispersionen, die diese enthalten, in Frage, insbesondere Oligoharnstoffe hergestellt nach dem in der WO 2012/095 517 offenbarten Verfahren.

[0030] Als „Blowing Agents“ bzw. „Co-Blowing Agents“ (physikalisches Treibmittel e2) zusammen mit der Carbonat-Verbindung werden Flüssigkeiten eingesetzt die bei -10 bis 80°C, insbesondere 20 bis 60°C und insbesondere 25 bis 40°C in den Gaszustand übergehen. Geeignet ist z.B. CO₂, fluoridierte oder perfluorierte Kohlenwasserstoffe mit jeweils 1 bis 5 Kohlenstoffatomen (wie 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan, 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorbutan) und/oder fluoridierte und chlorierte Kohlenwasserstoffe (wie HCFC-142b), Propan, trans-Dichloroethylen, Butan und/oder DME.

[0031] Es gibt hierbei verschiedene Möglichkeiten, das Treibmittel CO₂ einzuspeisen. Zum einen als Einspeisung in eine Komponente der Reaktion unmittelbar vor dem Mischkopf (Online-Prozess) und durch CO₂-Beladung einer Reaktionskomponente im Tagesbehälter (Batch-Prozess). Hierbei können Nukleierungstechniken eingesetzt werden.

[0032] Herstellung kompakter Materialien wie Elastomere, Beschichtungen oder Vergussmassen werden in der Regel zwei Komponenten verwendet, von denen die A-Komponente besteht aus
Eine A-Komponente enthaltend zumindest.

(a) der Polyepoxid-Verbindung,

(b) der aliphatischen Epoxid-Verbindung,
in Gegenwart von

(d) 0,001 bis 5 Gew.-Teilen des basischen Katalysators und

(e1) 0,2 bis 35 Gew.-Teilen, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-Teilen der Carbonat-Verbindung und/oder

(e2) einem physikalischen Treibmittel,
und einer B-Komponente

(c) der Polythiol-Verbindung in einer Menge so, dass sich eine Kennzahl von 50 bis 120, insbesondere 70 bis 100, ergibt.

die durch Vermischen zur Reaktion gebracht und an Ort und Stelle innerhalb von 3 Sekunden bis 24 Stunden bei Temperaturen von 5°C bis 45°C umgesetzt werden, insbesondere bei Raumtemperatur.

[0033] Alternativ ist es möglich, Gemische aus
Eine A-Komponente enthaltend zumindest.

(a) der Polyepoxid-Verbindung,

(b) der aliphatischen Epoxid-Verbindung,

(c) der Polythiol-Verbindung in einer Menge so, dass sich eine Kennzahl von 50 bis 120, insbesondere 70 bis 100, ergibt.

[0034] Vorzulegen bzw. vorzuhaltend und folgende Bestandteile erst unmittelbar Umsetzung zuzugeben:

(d) 0,001 bis 5 Gew.-Teilen des basischen Katalysators und

(e1) 0,2 bis 35 Gew.-Teilen, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-Teilen der Carbonat-Verbindung und/ oder

(e2) einem physikalischen Treibmittel,

[0035] Das Gemisch aus (a), (b) und (c) bleibt i.d.r. für mehrere Tage oder sogar Wochen verarbeitbar und es wird erst unmittelbar vor der Formgebung die Base (d) in Form eines Katalysators oder eines Katalysatorgemisches zuzugeben, so dass die Topfzeit wieder im Bereich von 3 s bis 2 Stunden ist.

[0036] Die Verarbeitung der erfindungsgemäßen Gemische kann manuell durch einfaches Vermischen erfolgen, durch die Verwendung von Mischmaschinen mit geeigneten Mischköpfen oder durch Extruder.

[0037] Die erfindungsgemäß hergestellten Produkte werden als Elastomere, Vergussmassen, Beschichtungen, zellige Elastomere, Schaumstoffe der Dichte 12 bis 800 g/dm³ oder Dichtmassen eingesetzt und zeichnen sich durch hohe mechanische Eigenschaftswerte, gute Hydrolysebeständigkeit, gute Kohlenwasserstoff-Beständigkeit und gute UV-Beständigkeit aus. Bei Einsatz der nanoskaligen Oligoharnstoffe wird zusätzlich eine bakterizide Wirkung erzielt oder die Beschichtung unter Verwendung dieser speziellen Nanopartikel weist Antifouling-Eigenschaften auf.

Beispiele

[0038] Folgende Produkte wurden eingesetzt:

[0039] Für die 1. Komponente, Epoxidkomponente

- PC[®] ER 245, Bisphenol-A/Bisphenol-F-Gemisch 1100 g
- Epoxidiertes Leinöl, ELO

[0040] Für die 2 Komponente, Thiol und Additive

- PC TOL[®] M-490, Pentaerythritoltetrakis(3-mercaptopropionat) 800 g
- PC[®] STAB 8805, polyethermodifiziertes Polydimethylsiloxan 25 g
- PC[®] Medion, Propylencarbonat 60 g
- Solkane MFC 93:7, 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (93 %), 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorbutan (7 %) 500 g

[0041] Für die 3. Komponente, Katalysatormischung

- PC CAT[®] TMG, Tetramethylguanidin 25 g
- 6 N Natronlauge 60 g

[0042] Die Komponenten wurden in der Reihenfolge 1-2-3 gemischt und bis max. eine Minute bei RT mit 3000 Umdr/min bei RT gerührt und dann unmittelbar in einen PE-Sack mit 50 l Inhalt überführt. Die Reaktion springt schon während der Überführung an und die Steigzeit ist nach etwa 3,5 Minuten beendet. Das erzielte Raumgewicht betrug 32 kg/m³.

[0043] Weitere Beispiele wurden mit einer Hochdruck und auch mit einer Niederdruckmaschine (beides 2K) ausgeführt; mit dem Ergebnis das Raumgewicht weiter zu senken.

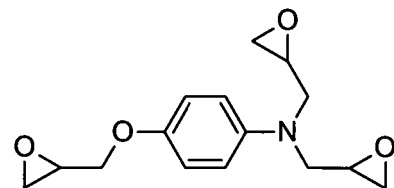
[0044] PC[®], PC TOL[®], PC STAB[®], PC CAT[®] sind Trademarks von Performance Chemicals.

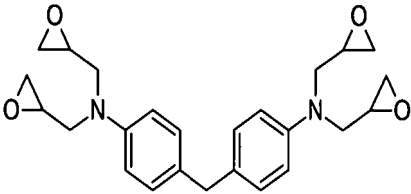
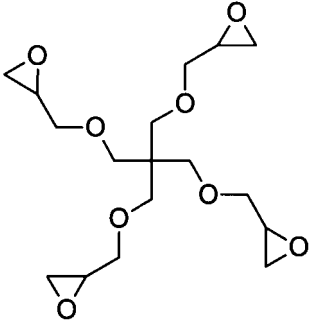
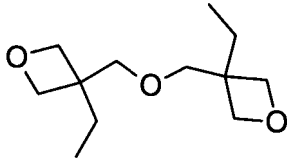
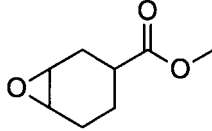
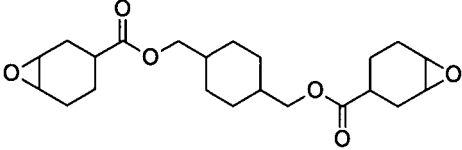
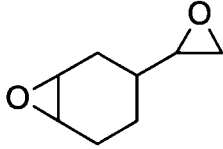
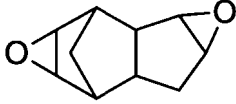
Tabelle 1

N,N-Diglycidyl-4-glycidyloxyanilin

N,N-Diglycidyl-4-glycidyloxyanilin

5026-74-4



4,4'-Methylen-bis-(N,N-diglycidylanilin)	4,4'-Methylen-bis-(N,N-diglycidylanilin)	28768-32-3	
Pentaerythritolte-traglycidylether	Pentaerythritolte-traglycidylether	3126-63-4	
DOX	3-Ethyl-3[[3-(3-ethyl-oxetan-3-yl)-methoxy]methyl]-oxetan	18934-00-4	
3,4-Epoxycyclohexancarbonsäuremethylester	3,4-Epoxycyclohexancarbonsäuremethylester	41088-52-2	
Syna Epoxy 60 (ERLX4360)	1,4-Cyclohexandimethanol-bis(3,4-epoxycyclohexancarboxylat)	20249-12-1	
Vinylcyclohexandioxid	Vinylcyclohexandioxid	106-87-6	
Dicyclopentadiendioxid	Dicyclopentadiendioxid	81-21-0	

1,4-Butanediol-
diglycidylether

1,4-Butanediol-
diglycidylether

2425-79-8

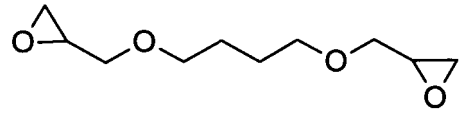
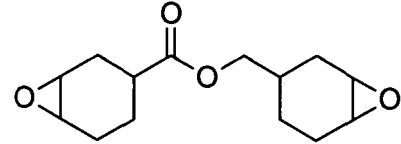


Tabelle 1 (Fortsetzung)

Syna Epoxy 21 (UVR
6110, ERL4221)

3,4-Epoxy cyclohexyl-
methyl-3,4-epoxy cyclohexancarboxylat

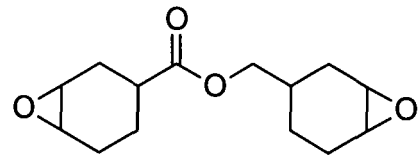
2386-87-0



Syna Epoxy 06 (UVR
6105, ERL4221D)

3,4-Epoxy cyclohexyl-
methyl-3,4-epoxy cyclohexancarboxylat

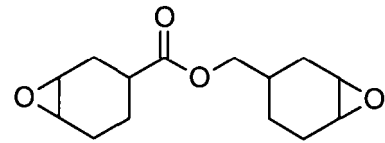
2386-87-0



Syna Epoxy 07 (UVR
6107, ERL4221E)

3,4-Epoxy cyclohexyl-
methyl-3,4-epoxy cyclohexancarboxylat

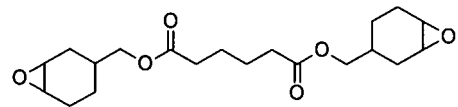
2386-87-0



Syna Epoxy 28 (UVR
6128, ERL4299)

Bis(3,4-epoxy cyclohexylmethyl)adipat

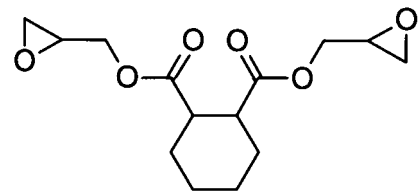
3130-19-6



Hexahydrophthal-
säurediglycidylester

Diglycidyl-1,2-cyclohexandicarboxylat

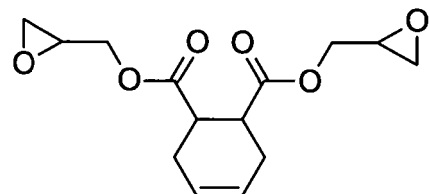
5493-45-8



Tetrahydrophthal-
säurediglycidylester

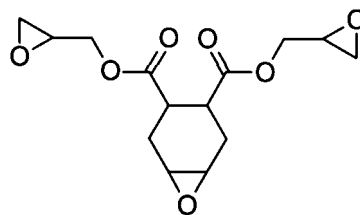
Tetrahydrophthal-
säurediglycidylester

21544-03-6



4,5-Epoxytetra-
hydrophthalsäu-
rediglycidylester4,5-Epoxytetra-
hydrophthalsäu-
rediglycidylester

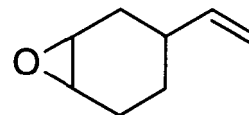
25293-64-5



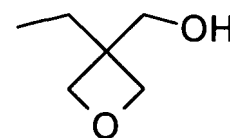
VCMX

4-Vinyl-1-cyclo-
hexan-1,2-epoxid

106-86-5

S-101; Syna
OXA(OXT-101)3-Ethyl-3-oxe-
tan-methanol

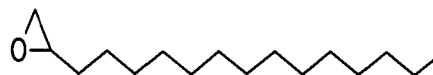
3047-32-3



AOE C-16

1,2-Epoxyhexadecan

7320-37-8



ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- US 2789958 [0002]
- US 3355512 [0002]
- WO 2013/053100 [0002]
- WO 2012/095517 [0029]

Patentansprüche

1. Thio-Epoxidharz erhältlich aus der Umsetzung von mindestens
 - (a) einer Polyepoxid-Verbindung mit mindestens zwei Epoxid-Gruppen pro Molekül aufweisend aromatische und/oder cycloaliphatische Gruppen,
 - (b) einer aliphatischen Epoxid-Verbindung mit mindestens 14 Kohlenstoffatomen aufweisend mindestens eine Epoxid-Gruppe, und
 - (c) mindestens einer Polythiol-Verbindung mit mindestens zwei Mercaptan-Gruppen in Gegenwart
 - (d) mindestens einer Base als Katalysator und
 - (e) mindestens einer Carbonat-Verbindung (e1) und/oder eines physikalischen Treibmittels (e2), wobei ein zelliges Polymer erhalten wird.
2. Thio-Epoxidharz nach Anspruch 1, wobei umgesetzt werden
 - (a) 10 bis 65 Gew.-Teile der Polyepoxid-Verbindung,
 - (b) 5 bis 70 Gew.-Teile der aliphatischen Epoxid-Verbindung,
 - (c) der Polythiol-Verbindung in einer Menge, so dass sich eine Kennzahl von 50 bis 120, insbesondere 70 bis 100, ergibt, in Gegenwart von
 - (d) 0,001 bis 5 Gew.-Teilen des basischen Katalysators und
 - (e1) 0,2 bis 35 Gew.-Teilen, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-Teilen, der Carbonat-Verbindung und/oder
 - (e2) einem physikalischen Treibmittel, wobei sich die Angaben von (a)+(b)+(c)+(d) + (e1) zu 100 Gew.-Teile ergänzen.
3. Thio-Epoxidharz nach Anspruch nach Anspruch 1 oder 2, wobei die aliphatische Epoxid-Verbindung ein epoxidiertes natürliches Öl ist, insbesondere epoxidiertes Leinöl, epoxidiertes Sojaöl, epoxidiertes Rapsöl oder epoxidiertes Erdnussöl.
4. Thio-Epoxidharz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei als Carbonat-Verbindung zumindest ein Monocarbonat eingesetzt wird, insbesondere Ethylencarbonat, Propylencarbonat und/oder Glycerincarbonat.
5. Thio-Epoxidharz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei als Carbonat-Verbindung zumindest ein Polycarbonat eingesetzt wird, insbesondere Diglycerinbiscarbonat oder Dipentaerythritbiscarbonat.
6. Thio-Epoxidharz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei als Base Tetrabutyl-ammonium-fluorid, Lithiumhydroxid, 1,8-Diazabicyclo-undecen (DBU), Tetramethylguanidin, Hexamethylbiguanid und Diazabicyclo-Alken, Guanidin- und Imidazol-Verbindungen eingesetzt werden.
7. Thio-Epoxidharz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei als Polythiol-Verbindung Bis-Thiole, Tri-Thiole oder Tetra-Thiole oder Hexa-Thiole eingesetzt werden.
8. Thio-Epoxidharz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Thio-Epoxidharze zellige oder geschäumte Produkte mit Raumdichten von 5 bis 100 kg/m³, vorzugsweise 20 bis 60 kg/m³, sind.
9. Verfahren zur Herstellung von Thio-Epoxidharz unter Umsetzung zumindest der Komponenten (a) bis (e) bei Temperaturen von 5 bis 150°C, insbesondere 10 bis 45°C.
10. Verwendung des Thio-Epoxidharzes nach Anspruch 8 als Beschichtung, wobei die Produkte Raumdichten von 600 bis 950 kg/m³ aufweisen oder Verwendung als Elastomer.
11. Verwendung des Thio-Epoxidharzes nach Anspruch 8 als mikrozelluläre Vergussmasse, wobei die Produkte Raumdichten von 100 bis 600 kg/m³ aufweisen.

Es folgen keine Zeichnungen