

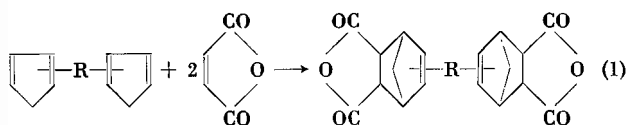
Neue Bisdien-Additionsprodukte als Härtungsmittel für Epoxidharze*

Von ALFRED RENNER, FRANZ WIDMER und ALEX VON SCHULTHESS

Wissenschaftliche Laboratorien der Kunststoffabteilung
der CIBA Aktiengesellschaft, Basel

1. Einleitung

Wir haben an anderer Stelle über die Synthese von Bis-Cyclopentadienylverbindungen berichtet, über ihre Umwandlung in stabile Oligomere und über deren Härtung durch Polydienaddition¹. Setzt man die monomeren Bis-Cyclopentadienylverbindungen – anstatt sie zu polymerisieren – mit Maleinsäureanhydrid im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion um,

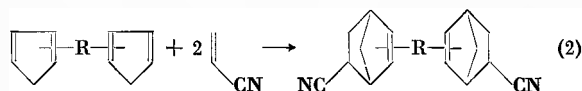


so erhält man Tetracarbonsäure-Dianhydride.

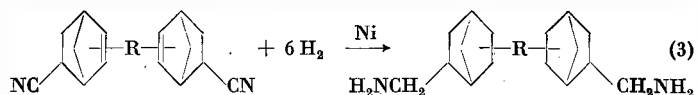
* Vortrag, gehalten von A. RENNER am 3. Symposium über makromolekulare Chemie, veranstaltet durch den Schweizerischen Chemiker-Verband an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich am 16./17. Oktober 1964.

¹ A. RENNER, F. WIDMER und A. VON SCHULTHESS, *Kunststoffe* 53 (1963) 509–15.

Die Diels-Alder-Reaktion mit Acrylnitril ergibt Dinitrile,



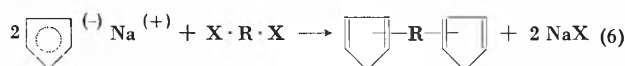
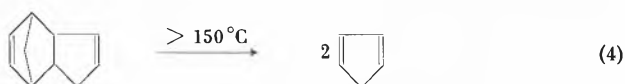
die zu den entsprechenden cycloaliphatischen Diaminen hydriert werden können:



Im Hinblick auf ihre Verwendungsmöglichkeiten als Härtungsmittel für Epoxidharze sind diese beiden neuen Stoffgruppen von besonderem Interesse. Bis-diene lassen sich auch mit anderen Dienophilen, wie z. B. ungesättigten Estern, Aldehyden und Ketonen, umsetzen, wobei für andere Zwecke brauchbare, polyfunktionelle Verbindungen erhalten werden.

2. Die Synthese von Tetracarbonsäure-Dianhydriden

hat die Synthese von Biscyclopentadienylverbindungen zu Vorstufen:



Als Ausgangsmaterial dient Dicyclopentadien. Zur Herstellung des Monomeren wird Dicyclopentadien in der Gasphase bei 350 bis 400°C in einer kontinuierlich arbeitenden Apparatur mit praktisch quantitativer Ausbeute gecrackt.

Die Metallierung des Cyclopentadiens gelingt leicht in Gegenwart einer kleinen Menge von *t*-Butylalkohol als Katalysator². Das Cyclopentadienylnatrium wird nicht isoliert, sondern in dem Lösungsmittel, in dem es hergestellt wurde, mit einem Dihalogenid umgesetzt. Hierbei hat man für möglichst milde Reaktionsbedingungen, Temperatur nicht über 50°C, zu sorgen, um die hier unerwünschte Oligomerisierung des Bis-diens zu unterdrücken.

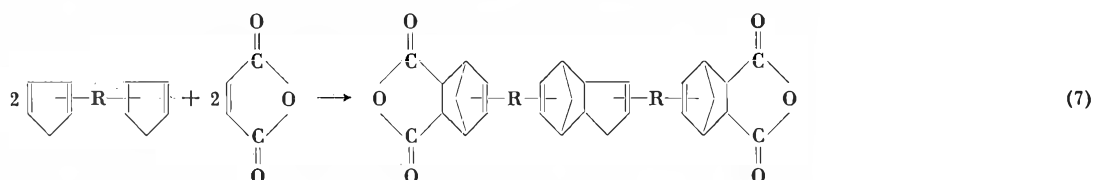
nem guten Lösungsmittel für Cyclopentadienylnatrium, bei tiefer Temperatur umgesetzt werden. Reicht die Reaktionsfähigkeit eines Dichlorides nicht aus, so verwendet man an seiner Stelle das Dibromid. Freilich sind dieser Wahl oft ökonomische Grenzen gesetzt.

RIEMSCHEIDER und Mitarbeiter^{3,4} haben gezeigt, daß die Alkylierung des Cyclopentadiens zu Gemischen der 1- und 2-Substitutionsprodukte führt. Daher sind auch die beschriebenen Bis-diene als Isomerengemische aufzufassen.

Um die Oligomerisierung der Bis-diene zu vermeiden, werden sie in der Lösung, in der sie dargestellt wurden, sofort mit Maleinsäureanhydrid umgesetzt. Diese Reaktion ist exotherm. Die Ausbeute ist quantitativ.

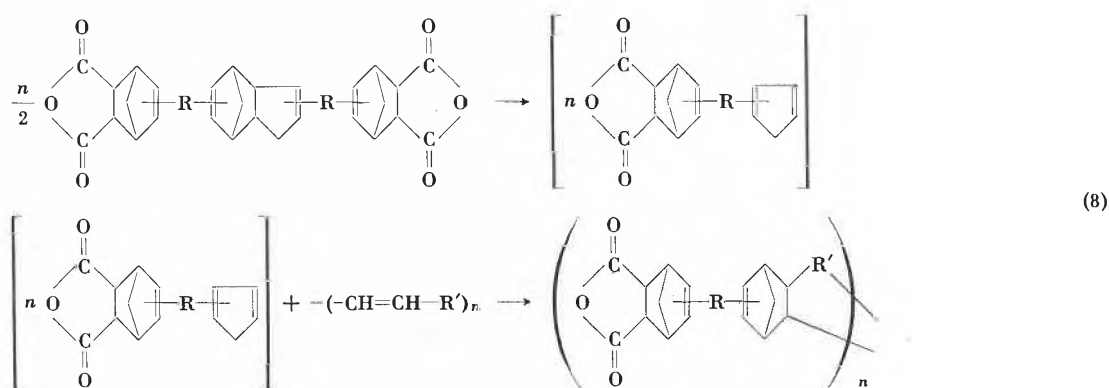
ALDER und STEIN⁵ haben gezeigt, daß die Addition von Maleinsäureanhydrid an Cyclopentadien zum Endo-cis-Addukt führt. Die gleiche Konfiguration wird für die Dianhydride angenommen.

Von großem Einfluß auf die Struktur und damit auf die Reaktionsfähigkeit der Tetracarbonsäure-Dianhydride ist das molare Verhältnis von Bis-dien zu Maleinsäureanhydrid: Das Verhältnis 1:2 ergibt ein Reaktionsprodukt, das außer 2 Anhydridgruppierungen keinerlei funktionelle Gruppen enthält [s. Gl. (1)]. Das Molverhältnis 1:1 führt – wenigstens im statistischen Mittel – zu einem Tetracarbonsäure-Dianhydrid, das eine Dicyclopentadienylengruppe enthält.



In der Regel dienen als Reaktionsmedien aromatische Kohlenwasserstoffe, in welchen das Cyclopentadienylnatrium als feine Suspension vorliegt. Wenig reaktionsfähige Dihalogenide können oft in Tetrahydrofuran, ei-

Diese kann bei Temperaturen oberhalb 150°C – ähnlich wie Dicyclopentadien selbst – thermisch gespalten werden. Die Spaltstücke können dann im Sinne einer Polydienaddition mit mehrwertigen Dienophilen reagieren.



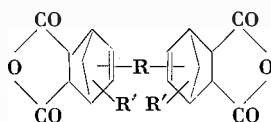
² K. ZIEGLER und H. HAFNER, DBP 924029.

³ R. RIEMSCHEIDER, M. KRÜGER, A. REISCH, H. HORAK und R. NEHRING, *Mh. Chem.* 90 (1959) 573.

⁴ R. RIEMSCHEIDER, E. REICHEL und B. GRABITZ, *Mh. Chem.* 91 (1960) 812.

⁵ K. ALDER und G. STEIN, *Angew. Chem.* 50 (1937) 510–9.

Tabelle 1. Struktur und Eigenschaften von Tetracarbonsäure-Dianhydriden der allgemeinen Formel:



Nr.	-R-	R'	hergestellt aus im Halo- Lösungs- genid mittel	Anhydrid- äquivalentgew. ber. gef.	Viskosität η_{20} (P)	Erweichungspunkt (°C)
1	-CH ₂ -	H	Br THF	170 184	-	20
2	-(CH ₂) ₅ -	H	Br Xylol	190 208	35	-
3	-(CH ₂) ₁₀ -	H	Br THF	233 243	> 10 ⁵	-
4	-CH ₂ · CH=CH · CH ₂ -	H	Cl Toluol	190 194	74,5	-
5	-CH ₂ · CH=CH · CH ₂ -	CH ₃	Cl Toluol	204 214	850	-
6	-(CH ₂ · O · CH ₂)-	H	Cl Xylol	185 199	-	95
7	-CH ₂ · CH ₂ · O · CH ₂ · CH ₂ -	H	Cl Xylol	199 204	> 10 ⁵	-
8	-CH ₂ --CH ₂ -	H	Cl Benzol	215 226	-	48
9		H	Cl Xylol	229 259	-	79

Die Tetracarbonsäure-Dianhydride haben als Isomerenmische harzartigen Charakter. Je nach der Natur des Brückengliedes -R- sind sie viskose Flüssigkeiten oder schmelzbare Festharze. Tabelle 1 gibt einen Überblick über einige Tetracarbonsäure-Dianhydride ohne innere Dienfunktion.

Dianhydride mit kurzen aliphatischen (Nrn. 1, 6) oder aromatischen Brückengliedern (Nrn. 8, 9) sind schmelzbare Festharze. Solche mit längeren aliphatischen Brücken (> C₃) sind hochviskose Flüssigkeiten (Nrn. 2 bis 5), die sich als Gießharzkomponenten eignen.

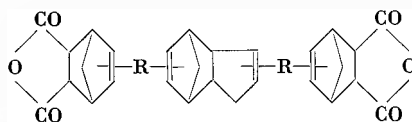
Tabelle 2 zeigt einige Tetracarbonsäure-Dianhydride mit innerer Dienfunktion.

3. Härtung von Epoxidharzen mit den genannten Tetracarbonsäure-Dianhydriden

Gegenüber den zur Härtung von Epoxidharzen gebräuchlichen Dicarbonsäure-Anhydriden, wie Phthalsäureanhydrid, Tetra- oder Hexahydrophthalsäureanhydrid, sind folgende Unterschiede zu erwarten:

- Die Tetrafunktionalität wird zu dichterem Vernetzung, damit zu höherer Formbeständigkeit in der Wärme, aber auch zu größerer Sprödigkeit führen.
- Auch mit Monoepoxiden werden sich unschmelzbare, unlösliche Festkörper herstellen lassen.

Tabelle 2. Struktur und Eigenschaften von Tetracarbonsäure-Dianhydriden mit innerer Dienfunktion der allgemeinen Formel



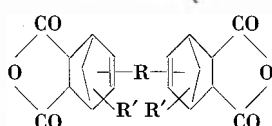
Nr.	-R-	hergestellt aus im Halo- Lösungs- genid mittel	Anhydrid- äquivalentgew. ber. gef.	Viskosität η_{20} (P)	Erweichungspunkt (°C)
10	-(CH ₂) ₃ -	Br THF	270 286	-	68
11	-(CH ₂) ₅ -	Br THF	298 312	-	56
12	-(CH ₂) ₈ -	Br THF	340 351	-	25
13	-(CH ₂) ₁₀ -	Br THF	368 391	> 10 ⁵	-
14	-CH ₂ · CH=CH · CH ₂ -	Cl Toluol	282 282	> 10 ⁵	-

- c) Tetracarbonsäure-Dianhydride mit innerer Dienfunktion werden nicht nur mit Epoxiden, sondern daneben auch mit ungesättigten dienophilen Verbindungen oder mit ungesättigten Epoxiden reagieren.

Es ist festzustellen, wie weit diese Erwartungen mit der Erfahrung in Einklang stehen:

Tabelle 3 zeigt die Eigenschaften von Festkörpern, die durch Härtung eines flüssigen Epoxidgießharzes mit einigen der beschriebenen Tetracarbonsäure-Dianhydriden ohne innere Dienfunktion erhalten wurden.

Tabelle 3. Härtung eines flüssigen Epoxidharzes [Araldit F (CY 205) Äquivalentgewicht = 190] mit Tetracarbonsäure-Dianhydriden der Struktur



Anhydrid	—R—	Martens (°C)	Biegefestigkeit (kg/cm ²)	Schlagbiegefestigkeit (cmkg/cm ²)
1	—CH ₂ —	218	130	1,1
2	—(CH ₂) ₆ —	154	550	2,9
3	—CH ₂ ·CH ₂ ·O·CH ₂ ·CH ₂ —	201	470	2,6
4	—CH ₂ ·CH=CH·CH ₂ —	192	660	3,6
5	—CH ₂ ·CH=CH·CH ₂ — (R' = CH ₃)	138	570	2,0
6	—(CH ₂) ₁₀ —	110	440	2,1
7	—CH ₂ ——CH ₂ —	113	690	3,5
Phthalsäureanhydrid		120	1100	10

Mischungsverhältnisse: Anhydrid / Epoxid = 0,85
Härtungsbedingungen: 12 h/140°C + 24 h/200°C

Der erwartete Einfluß der Struktur des Dianhydrids auf die Eigenschaften der Festkörper ist ersichtlich: Das starre und kompakte Dianhydrid 1 ergibt die höchste Formbeständigkeit in der Wärme, jedoch schlechte Festigkeitswerte. Die beiden Anhydridgruppen tragenden Bicyclohepten-Ringe sind nur durch eine Methylengruppe voneinander getrennt. Stehen jedoch 5 Methylengruppen zwischen den Ringen, so fällt die Formbeständigkeit in der Wärme um etwa 60°C bei deutlicher Verbesserung der mechanischen Festigkeitswerte. Ersatz der mittleren Methylengruppe durch das polare Sauerstoffatom führt bei sonst gleicher Struktur zu einer bemerkenswerten Erhöhung der Formbeständigkeit in der Wärme. Auch die starre *trans*-Butenylbrücke gibt Anlaß zu guter Wärmefestigkeit. Methylsubstitution an den Ringen erniedrigt diese beträchtlich, ohne die mechanische Festigkeit zu verbessern. — Das Dianhydrid mit der *p*-Xylylenbrücke hätte eine wesentlich höhere Wärmefestigkeit erwarten lassen.

Als Beispiel der Herstellung eines vernetzten Körpers aus einem Monoepoxid und einem Dianhydrid sei die Härtung von Tolyglycidyläther mit dem Dianhydrid Nr. 4 im Molverhältnis 1 : 0,8 erwähnt: Der Festkörper hat bei mäßigen mechanischen Eigenschaften eine Formbeständigkeit in der Wärme nach MARTENS von 44°C; er ist unlöslich und unschmelzbar.

Legt man bei der Härtung von Epoxidharzen mit diesen Tetracarbonsäure-Dianhydriden keinen besonderen Wert auf Festkörper mit hoher Formbeständigkeit in der Wärme, sondern auf bessere mechanische Festigkeitswerte, so wird man mit Vorteil die Vernetzungsdichte herabsetzen und dadurch die Strukturstarre der gehärteten Harze und damit die Sprödigkeit verringern.

Aus der Vielzahl der hierzu bestehenden Möglichkeiten seien zwei herausgegriffen, die sich bewährt haben:

Die eine besteht in der Verwendung von Dianhydriden mit innerer Dienfunktion in Verbindung mit ungesättigten Polyester, besonders jenen der Malein- oder Fumarsäure, die die Rolle innerer Weichmacher spielen. Bei der Härtung dieser Dreikomponentensysteme (Epoxidharz, Dianhydrid mit Dienfunktion, ungesättigter Polyester) wirken zwei Härtungsmechanismen:

- die Anhydrid-Epoxid-Addition,
- die Polydienaddition.

Die ungesättigte Polyesterkomponente kann in weitestem Maße variiert werden; ihre Struktur und ihr Doppelbindungs-Äquivalentgewicht haben starken Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften des vernetzten Festkörpers. Tabelle 4 veranschaulicht dies:

Tabelle 4. Einfluß der Polyesterkomponente auf die mechanischen Eigenschaften des Dreikomponentensystems Araldit F (CY 205)/Tetracarbonsäure-Dianhydrid Nr. 14 (Tabelle 3)/Ungesättigte Polyester

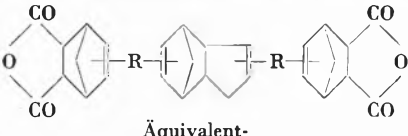
Äquivalentgewicht des Dianhydrids	Äquivalentgewicht des ungesättigten Polyesters	Biegefestigkeit (kg/cm ²)	Schlagbiegefestigkeit (cmkg/cm ²)	Martens (°C)
194	—	660	3,6	192
282	365	840	5,9	120
282	600	1420	10,6	59

Die andere Möglichkeit zur Verbesserung der mechanischen Festigkeit besteht in der Verwendung von Di-epoxiden mit höherem Molekulargewicht.

3.1. Die Verwendung der Dreikomponentensysteme als Metallbindemittel

Die Dreikomponentensysteme aus Epoxidharzen, Dianhydriden mit innerer Dienfunktion und ungesättigten Polyester zeigen starke Adhäsion an metallischen Oberflächen: An verklebten Aluminiumblechen sind folgende Zugscherfestigkeiten gemessen worden:

Tabelle 5. Metallverklebungen, gemessen an Anticorodal-B-Blechen 170 × 25 × 1,5 mm, einfache Überlappung von 10 mm

 —R— Äquivalent- gewicht	Araldit AY 105 Äquivalent- gewicht	Ungesättigte Polyester Äquivalent- gewicht	Zugscher- festigkeit kg/mm ² (20 °C)
—(CH ₂) ₃ —	190	600	3,5
—(CH ₂) ₆ —	190	600	3,9
—(CH ₂) ₈ —	190	600	4,0
—(CH ₂) ₁₀ —	190	600	3,45

Härtung 5 h/180 °C

Diese Verklebungen gehören zu den stärksten, die wir bisher mit organischen Bindemitteln erreichen konnten. Bei erhöhter Temperatur fällt ihre Festigkeit indessen rasch ab und beträgt bei 100 °C bei allen vier Proben weniger als 1 kg/mm². Temperaturbeständigere Verklebungen lassen sich unter Verwendung eines starrer gebauten Dianhydrids (mit der *trans*-Butenylengruppe), eines stärker ungesättigten Polyesters und von polyvalenten Epoxiden herstellen.

Tabelle 6
Temperaturabhängigkeit der Zugscherfestigkeit (kg/mm²),
gemessen an Anticorodal-B-Blechen 170 × 25 × 1,5 mm,
einfache Überlappung 10 mm

Tetracarbonsäure- dianhydrid —R—	Epoxidharz Äqui- valent- gewicht	Unges. Polyester Äqui- valent- gewicht	Zugscherfestigkeit (kg/mm ²) bei			
			20 °C	100 °C	150 °C	200 °C
Butenylen	282 AY 105 (Äq. gew. = 190)	199	2,3	2,1	1,0	—
Butenylen	282 AY 105 (Äq. gew. = 190)	365	2,0	2,3	1,36	—
Butenylen	282 Epoxynovolak (Äq. gew. = 200)	365	2,0	2,2	1,65	0,4
Butenylen	282 Butendiol- diglycidyläther	365	1,8	1,6	1,6	1,0

Diese Festigkeitswerte werden mit Reinharzen erzielt. Zusatz von anorganischen Füllstoffen, wie Asbestpulver, ergeben Verklebungen mit etwas besseren Festigkeiten bei erhöhter Temperatur. Nach dreimonatiger Alterungsprüfung bei 200 °C ist keine nennenswerte Festigkeits-einbuße feststellbar.

3.2. Verwendung der Dreikomponentensysteme als Wirbelsinterpulver⁵

Auf Grund der guten Adhäsion an metallischen Oberflächen sind die Dreikomponentensysteme zur Herstel-

lung von Wirbelsinterpulvern geeignet. Sie ergeben nach Härtung bei 200 °C hochglänzende, homogene Überzüge mit guter Kantendeckung. Man findet hier ähnliche Zusammenhänge zwischen Struktur und Vernetzungsdichte einerseits, Flexibilität, Adhäsion und deren Temperaturabhängigkeit andererseits. Wirbelsinterpulver, die aus einem festen Epoxidharz auf Bisphenolbasis, dem Tetracarbonsäure-Dianhydrid mit den Butenylbrücken (Nr. 14, Tabelle 2) und einem ungesättigten Polyester bestehen, zeigen beispielsweise folgende Eigenschaften:

	I	II
Doppelbindungsäquivalentgewicht des ungesättigten Polyesters	750	365
Erweichungspunkt (Kofler-Heizbank)	72 °C	76 °C
Gelierzeit bei 200 °C	60 sec	30 sec
Härtung bei 200 °C	60 min	30 min
Tiefungsprobe nach ERICHSEN	8,5 mm	0,5 mm
Schlagprobe nach ERICHSEN	60 cmkg	40 cmkg
Zugscherfestigkeit bei 20 °C	3,30 kg/mm ²	2,07 kg/mm ²
Zugscherfestigkeit bei 120 °C	0,40 kg/mm ²	1,33 kg/mm ²

Die bereits erwähnte, zweite Möglichkeit zur Verringerung der Vernetzungsdichte, nämlich die Verwendung höhermolekularer, fester Diepoxide auf Bisphenolbasis, hat sich ebenfalls bei der Formulierung von Wirbelsinterpulvern bewährt. Diese festen Diepoxide mit höherem Molekulargewicht können mit Tetracarbonsäure-Dianhydriden ohne innere Dienfunktion zu lagerbeständigen, schmelz- und härtbaren Festharzen vorkondensiert werden.

Solche Harze ergeben nach 60minütigem Einbrennen bei 200 °C ebenfalls hochglänzende Überzüge mit hervorragendem Aspekt, Glanz und guter Adhäsion auch bei erhöhter Temperatur.

Es wurden hier wie im folgenden Kapitel lediglich Beispiele möglicher Verwendungen dieser Substanzen beschrieben.

⁵ E. GEMMER, Firma Knapp sack, Griesheim, DBF 933 019 (1953).

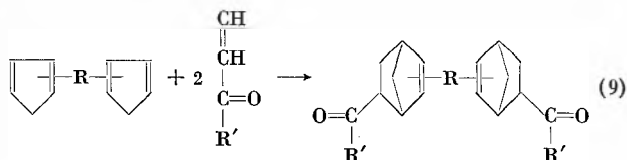
4. Cycloaliphatische Diamine

4.1. Synthese

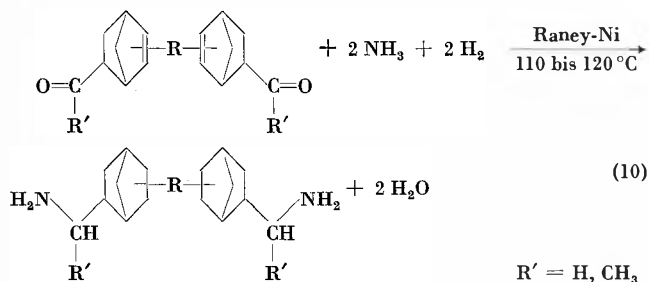
Cycloaliphatische Diamine auf der Basis von Bisdien-Additionsprodukten werden erhalten entweder durch Hydrierung der entsprechenden Dinitrile oder durch reduktive Aminierung der entsprechenden Carbonylverbindungen, seien dies Ketone oder Aldehyde.

Bei der Darstellung der Dinitrile aus Bis-dienen und Acrylsäurenitril ist zu bedenken, daß das letztere ein weniger reaktives Dienophil als Maleinsäureanhydrid ist⁶. Um eine Oligomerisierung der Bis-diene zu vermeiden, ist es zweckmäßig, Acrylsäurenitril im Überschuß von 100 bis 200% anzuwenden und nach der Reaktion wieder zu entfernen.

Die Hydrierung der Dinitrile zu den Diaminen gelingt mit etwa 90% Ausbeute mit Raney-Nickel als Katalysator bei 120 bis 150°C und 100 bis 200 at in mit Ammoniak gesättigtem Methanol. Unter den genannten Hydrierungsbedingungen werden auch die Doppelbindungen der beiden Bicyclohepten-Ringe und allenfalls im Brückenglied vorhandene aliphatische Doppelbindungen hydriert. – Die andere Möglichkeit zur Synthese solcher cycloaliphatischer Diamine besteht in der Umsetzung von monomeren Bis-dienen mit dienophilen Aldehyden oder Ketonen



und anschließender reduktiver Aminierung des cycloaliphatischen Dialdehyds oder des Diketons.



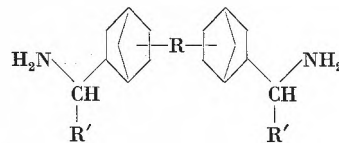
Praktisch verfährt man bei der Hydrierung der Dialdehyde und Diketone in gleicher Weise wie bei den Dinitrilen. Der als Lösungsmittelbestandteil anwesende Ammoniak bewirkt die Aminierung.

Acrolein ergibt in dieser Reaktionsfolge das gleiche Diamin wie Acrylsäurenitril; letzteres ist jedoch aus verfahrenstechnischen Gründen vorzuziehen. Mit Methylvinylketon wird ein Diamin erhalten, dessen Aminogruppen mit sekundären Kohlenstoffatomen verbunden sind.

⁶ J. SAUER, H. WIEST und A. MIELERT, *Z. Naturforsch.* 17b (1962) 203.

Die Diamine sind je nach ihrer Struktur Öle oder zähflüssige Harze. Tabelle 7 zeigt einige cycloaliphatische Diamine, die auf den beschriebenen Wegen dargestellt wurden.

Tabelle 7. Cycloaliphatische Diamine der allgemeinen Formel



Amin-Nr.	—R—	R'	Philo-dien	Amin-äquivalent-gewicht ber. gef.	η_{20} (cP)
1	—(CH ₂) ₄ —	H	AN	152 176	210
2	—(CH ₂) ₄ —	CH ₃	MVK	166 181	—
3	—CH ₂ · CH ₂ · O · CH ₂ · CH ₂ —	H	AN	160 186	1740
4		H	AN	190 211	> 10 ⁵
5		H	AN	204 243	> 10 ⁵

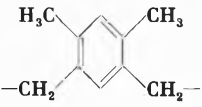
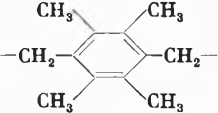
AN = Acrylnitril
MVK = Methylvinylketon

Die gefundenen Aminäquivalente liegen immer 10 bis 15% über den berechneten Werten. Dies ist sowohl auf die Bildung von sekundären Aminen während der Hydrierung als auch darauf zurückzuführen, daß in der Vorstufe die Oligomerisierung der Bis-diene nicht völlig unterdrückt werden kann. Diese beiden Nebenreaktionen führen zur Bildung von Diaminen mit höherem Molekulargewicht.

4.2. Die Härtung eines flüssigen Epoxidgießharzes auf Bisphenol-A-Basis [Araldit F (CY 205), Äquivalentgewicht 190] mit äquivalenten Mengen der beschriebenen Diamine bei Zimmertemperatur führt zu Festkörpern mit guten mechanischen Eigenschaften (Tabelle 8).

Zur Ermittlung der in Tabelle 8 wiedergegebenen Eigenschaften stellte man Gießkörper von etwa 100 g Gewicht her. Im Verlaufe der Härtung erwärmten sich die Gießkörper auf etwa 90°C, nützten also ihre eigene Reaktionswärme zur Härtung aus. Das Amin Nr. 2 härtet auch im Block nicht aus, weshalb Nachhärtung bei erhöhter Temperatur notwendig ist. In dünner Schicht hingegen trat bei allen diesen Aminen bei Raumtemperatur lediglich Verfestigung, aber keine Härtung ein.

Tabelle 8. Mechanische Eigenschaften von Festkörpern aus Araldit F (CY 205) und cycloaliphatischen Diaminen

Amin Nr.	—R—	Biegefestigkeit (kg/cm ²)	Schlagbiegefestigkeit cmkg/cm ²	Martens (°C)	Quellung 1 h H ₂ O/100°C (%)
1	—(CH ₂) ₄ —	1200	> 21,9	78	0,42
2*	—(CH ₂) ₄ — (R'=CH ₃)	1280	10,3	93	0,28
3	—CH ₂ · CH ₂ · O · CH ₂ · CH ₂ —	1190	> 26,6	81	0,39
4		1320	14,2	100	0,39
5		460	3,1	94	0,38

* Nachhärtung 2 h/120°C.

Zusammenfassend kann daher gesagt werden, daß die Wirkungsweise dieser Amine zwischen der eines Kalt- und der eines Heißhärters liegt.

Wir danken der Direktion der Kunststoffabteilung der CIBA für die Genehmigung zur Veröffentlichung dieser Arbeit und insbesondere Herrn Direktor Prof. Dr. H. BATZER für viele wertvolle Diskussionen und Anregungen.