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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Juni 2010 (17.06.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/066809 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08F 255/08 (2006.01) *C08L 33/08* (2006.01)
C08L 23/22 (2006.01) *C08L 33/10* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/066767

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Dezember 2009 (09.12.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
08171226.7 10. Dezember 2008 (10.12.2008) EP

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **HILDEBRANDT, Nicole** [DE/DE]; Am Hildegardisberg 5a, 55234 Bermersheim (DE). **KÖNIG, Hannah Maria** [DE/DE]; U6,1, 68161 Mannheim (DE). **TIEFENSEE, Kristin** [DE/DE]; Höhenweg 8, 67098 Bad Dürkheim (DE). **DAVION, Benjamin** [FR/FR]; 10 avenue des trois èpis, F-95800 Cergy (FR). **VANCAEYZEELE, Cédric** [FR/FR]; 1, rue Vagabonde, F-95490 Vaureal (FR). **FICHET, Odile** [FR/FR]; 15 avenue Blanche de Castille, F-78300 Poissy (FR). **TEYSSIE, Dominique** [FR/FR]; 11, Rue des Prairies, F-78230 Le Pecq (FR).

(74) Anwalt: **REITSTÖTTER KINZEBACH**; Sternwartstr. 4, 81679 München (DE).

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

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

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)*

(54) **Title**: TRANSPARENT SEMI-INTERPENETRATING NETWORK COMPRISING A PHASE OF A LINEAR, NON-CROSSLINKED ISOBUTENE POLYMER

(54) **Bezeichnung** : TRANSPARENTES SEMI-INTERPENETRIERENDES NETZWERK MIT EINER PHASE EINES LINEAREN UNVERNETZTEN ISOBUTENPOLYMERS

(57) **Abstract**: A transparent, semi-interpenetrating network comprises a first phase of a linear non-crosslinked isobutene polymer and a second phase of a crosslinked polymer. The crosslinked polymer is obtained through copolymerization of a first ethylenically unsaturated monomer and a second ethylenically unsaturated monomer, wherein the first ethylenically unsaturated monomer is a cycloalkyl(meth)acrylate and the second ethylenically unsaturated monomer is selected from linear and branched C_1-C_{20}-alkyl(meth)acrylates. By varying the ratio of the first ethylenically unsaturated monomer relative to the second ethylenically unsaturated monomer, the properties, such as vibration damping properties, of the semi-interpenetrating network can be controlled.

(57) **Zusammenfassung**: Ein transparentes semi-interpenetrierendes Netzwerk umfasst eine erste Phase eines linearen unvernetzten Isobutenpolymers und eine zweite Phase eines vernetzten Polymers. Das vernetzte Polymer ist durch Copolymerisation eines ersten ethylenisch ungesättigten Monomers und eines zweiten ethylenisch ungesättigten Monomers erhältlich, wobei das erste ethylenisch ungesättigte Monomer ein Cycloalkyl(meth)acrylat ist und das zweite ethylenisch ungesättigte Monomer ausgewählt ist unter linearen und verzweigten C_1-C_{20}-Alkyl(meth)acrylaten. Durch Variation des Verhältnisses des ersten ethylenisch ungesättigten Monomers zum zweiten ethylenisch ungesättigten Monomer kann man die Eigenschaften, z. B. die Schwingungsdämpfung, des semi-interpenetrierenden Netzwerks steuern.

WO 2010/066809 A1

Transparentes semi-interpenetrierendes Netzwerk mit einer Phase eines linearen unvernetzten Isobutenpolymers

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein semi-interpenetrierendes Netzwerk mit einer ersten Phase eines linearen unvernetzten Isobutenpolymers und einer zweiten Phase eines vernetzten Polymers.

Lineare Polyisobutene zeichnen sich durch besondere Eigenschaften aus, wie hohe Gas- und Feuchtigkeitssperrwirkung und hohe klebrigmachende Wirkung. Man macht sich die Gas- und Feuchtigkeitssperrwirkung der Polyisobutenen z. B. in Dichtmassen zu Nutze. Nachteiligerweise zeigen lineare Polyisobutene eine starke Kriechneigung bzw. kalten Fluss, die für viele Anwendungen unerwünscht sind.

Die klebrigmachende Wirkung der Polyisobutenen wird in Klebstoffen ausgenutzt. Allerdings sind die Klebstoffe aufgrund der geringen Kohäsion der Polyisobutene nicht vollständig zufriedenstellend.

Es ist z. B. aus Paul D. R. und Barlow J. W., J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem., 18, 109 (1980) und Krause S. in "Polymer Blends" 1, 66, Paul D. R. und Newman S. Hrsg., Academic Press New York (1978) bekannt, dass Polyalkylenpolymere und ataktisches Polystyrol vollkommen inkompatibel sind. Physikalische Gemische dieser Polymere sind heterogen und weisen auf Grund der mangelnden Mischbarkeit die beiden Glasübergangstemperaturen der reinen Komponenten auf.

Man hat versucht, die Polymere auf molekularer Ebene zu mischen und so genannte interpenetrierende Netzwerke zu erhalten, indem man ein vernetztes Polyalkylenpolymer mit Styrol quillt und das Styrol anschließend in situ polymerisiert. Allerdings ist der erreichbare Quellgrad beschränkt und man kann auf diese Weise keine wesentlich höheren Polystyrol-Anteile als 10 % in das Netzwerk einbringen. Außerdem ist die damit verbundene Eigenschaftsmodifizierung nicht stabil und verschwindet bei thermischer Belastung auf Grund von Entmischungserscheinungen.

Es gibt einen offensichtlichen Bedarf nach transparenten polymeren Produkten für die unterschiedlichsten Anwendungen wie z.B. den Verpackungsbereich.

Die frühere Anmeldung PCT/EP2008/057815 beschreibt ein semi-interpenetrierendes Netzwerk mit einer ersten Phase eines linearen unvernetzten Isobutenpolymers und einer zweiten Phase eines vernetzten Polymers, wobei das vernetzte Polymer durch vernetzende Aufbaureaktion in Gegenwart des Isobutenpolymers erhalten ist. Es ist

ausgeführt, dass durch Auswahl von Monomeren mit einem ähnlichen Brechungsindex zu dem des Isobutenpolymers transparente semi-interpenetrierende Netzwerke hergestellt werden können. So sollen transparente semi-interpenetrierende Netzwerke erhalten werden, wenn als Monomer Cyclohexylmethacrylat verwendet wird.

Bei transparenten Polymerprodukten sind oft Eigenschaftsvariationen erwünscht, um die Produkte einem neuen Einsatzgebiet zugänglich zu machen. Insbesondere soll eine Anpassung der mechanischen Eigenschaften vorgenommen werden können, ohne die Transparenz der Produkte zu beeinträchtigen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein semi-interpenetrierendes Netzwerk mit einer ersten Phase eines linearen unvernetzten Isobutenpolymers und einer zweiten Phase eines vernetzten Polymers, wobei das vernetzte Polymer durch radikalische Copolymerisation eines ersten ethylenisch ungesättigten Monomers und eines zweiten ethylenisch ungesättigten Monomers erhältlich ist, das erste ethylenisch ungesättigte Monomer ein Cycloalkyl(meth)acrylat ist und das zweite ethylenisch ungesättigte Monomer ausgewählt ist unter linearen und verzweigten C_1-C_{20}-Alkyl(meth)-acrylaten, vorzugsweise unter linearen und verzweigten C_6-C_{18}-Alkyl(meth)acrylaten.

Wie in den nachstehenden Beispielen gezeigt, kann man durch Variation des Verhältnisses des ersten ethylenisch ungesättigten Monomers zum zweiten ethylenisch ungesättigten Monomer die Eigenschaften, z. B. die Schwingungsdämpfung, des semi-interpenetrierenden Netzwerks steuern. Durch Variation des Gewichtsverhältnisses der ersten zur zweiten Phase und/oder des Vernetzungsgrades der zweiten Phase können die Eigenschaften des semi-interpenetrierenden Netzwerkes den jeweiligen Bedürfnissen weiter angepasst werden.

Unter einem semi-interpenetrierenden Netzwerk wird eine Kombination eines vernetzten Polymers und eines linearen unvernetzten Polymers verstanden, wobei ein Polymer in Gegenwart des anderen synthetisiert ist. Zwischen den beiden Polymerkonstituenten bestehen im Wesentlichen keine kovalenten Bindungen. Das unvernetzte Polymer durchdringt das Netzwerk des vernetzten Polymers und bewirkt, dass die beiden Komponenten infolge von Verhakungen und Verschlaufungen physikalisch kaum trennbar sind. Dieses semi-interpenetrierende Netzwerk ermöglicht die Eigenschaftskombination zweier Polymere, selbst wenn sie thermodynamisch unverträglich sind. Gegenüber gewöhnlichen Polymerblends zeichnen sich die semi-interpenetrierenden Netzwerke durch bessere Beständigkeit gegenüber Entmischung und bessere mechanische Eigenschaften aus. Die Abbaubeständigkeit der semi-interpenetrierenden Netzwerke ist gewöhnlich besser als die von Copolymeren, in denen die unverträglichen Polymere als Blöcke kovalent miteinander verbunden sind.

In der vorliegenden Erfindung wird ein Isobutenpolymer als das lineare unvernetzte Polymer verwendet. Das semi-interpenetrierende Netzwerk gestattet die Herstellung von (1) Materialien, die sich durch hohe Gas- und Feuchtigkeitssperrwirkung ohne Klebrigkeit und ohne kalten Fluss auszeichnen, oder (2) Materialien, die sich durch Klebrigkeit und sehr geringen kalten Fluss auszeichnen, oder (3) Materialien, die sich durch hohe Gas- und Feuchtigkeitssperrwirkung und Klebrigkeit ohne kalten Fluss auszeichnen.

Das Gewichtsverhältnis der ersten zur zweiten Phase in der erfindungsgemäßen Formmasse beträgt im Allgemeinen 5:95 bis 95:5, vorzugsweise 5:95 bis 80:20, insbesondere 30:70 bis 70:30.

Massen mit hohen Gehalte des vernetzten Polymers (z. B. mit einem Gewichtsverhältnis der ersten Phase zur zweiten Phase von 60:40 bis 10:90, vorzugsweise 50:50 bis 30:70) zeigen im Wesentlichen keine Klebrigkeit und keinen kalten Fluss. Die Gas- und Feuchtigkeitssperrwirkung des Polyisobutens ist erhalten. Die Massen eignen sich als formstabile Dichtmassen oder Formkörper mit Barrierewirkung für Luft und/oder Wasserdampf.

Bei erfindungsgemäße Massen mit hohem Anteil des Isobutenpolymers (z. B. mit einem Gewichtsverhältnis der ersten zur zweiten Phase von 60:40 bis 90:10, vorzugsweise 60:40 bis 80:20) bleiben die klebrigmachenden Eigenschaften des Polyisobutens weitgehend erhalten. Die Massen sind jedoch weitgehend frei von kaltem Fluss und zeigen eine gegenüber Polyisobuten verbesserte Kohäsion.

Durch die Anwesenheit der vernetzten zweiten Phase können Formkörper auch mit hohem Anteil an Isobutenpolymer hergestellt werden.

Isobutenpolymer

Das Isobutenpolymer umfasst wenigstens 80 Gew.-%, insbesondere wenigstens 90 Gew.-% und besonders bevorzugt wenigstens 95 Gew.-% und am meisten bevorzugt wenigstens 99 Gew.-% Isobuteneinheiten. Neben Isobuteneinheiten kann das Isobutenpolymer auch Einheiten von olefinisch ungesättigten Monomeren, welche mit Isobuten copolymerisierbar sind, enthalten. Die Comonomere können statistisch im Polymer verteilt oder als Blöcke angeordnet sein Als copolymerisierbare Monomere kommen vor allem Vinylaromaten wie Styrol, C_1-C_4-Alkylstyrole wie α-Methylstyrol, 3- und 4-Methylstyrol, oder 4-tert-Butylstyrol, sowie Isoolefine mit 5 bis 10 C-Atomen wie 2-Methylbuten-1, 2-Methylpenten-1, 2-Methylhexen-1, 2-Ethylpenten-1, 2-Ethylhexen-1 und 2-Propylhepten-1, oder Diene wie Isopren oder Butadien, in Betracht.

Vorzugsweise weist das Isobutenpolymer ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 500 bis 500 000, insbesondere 1000 bis 200 000, besonders bevorzugt 20 000 bis 100 000 auf.

Erfindungsgemäß geeignete Polyisobutene und ihre Herstellung sind z. B. in den US-A-5137980, EP-A-145235 und US-A-5068490 beschrieben. Sie werden in der Regel durch kationische Polymerisation von Isobuten erhalten. Die Polymerisation verläuft z. B. unter Bortrifluorid-Katalyse.

Geeignete Polyisobutene sind unter der Bezeichnung Oppanol® B 10, Oppanol® B 12 oder Oppanol® B 15 von der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Deutschland, erhältlich.

In der Regel weist das Polyisobuten aufgrund seiner Herstellung durch kationische Polymerisation an einem Molekülende eine ethylenische Unsättigung auf. Diese ethylenische Unsättigung ist durch radikalische Polymerisation in der Regel nicht homo- oder copolymerisierbar. Bei der radikalischen Polymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere in Gegenwart des Isobutenpolymers nimmt das Isobutenpolymer an der Reaktion daher im Wesentlichen nicht teil. Es bilden sich keine kovalenten Bindungen zwischen dem entstehenden vernetzten Polymer und dem Isobutenpolymer. Das Isobutenpolymer weist (außer einer fakultativen terminalen ethylenischen Unsättigung) vorzugsweise keine funktionelle Gruppen auf.

Vernetztes Polymer

Die zweite Phase des erfindungsgemäßen semi-interpenetrierenden Netzwerks wird von einem vernetzten Polymer gebildet. Das vernetzte Polymer wird durch Copolymerisation eines ersten ethylenisch ungesättigten Monomers in Form eines Cycloalkyl(meth)acrylats und eines zweiten ethylenisch ungesättigten Monomers, das ausgewählt ist unter linearen und verzweigten C_1-C_{20}-Alkyl(meth)acrylaten, vorzugsweise unter linearen und verzweigten C_6-C_{18}-Alkyl(meth)acrylaten, erhalten.

Die Copolymerisation der ethylenisch ungesättigten Monomere kann radikalisch, anionisch oder kationisch katalysiert sein. Die radikalische Copolymerisation ist im Allgemeinen bevorzugt.

Das Gewichtsverhältnis des ersten ethylenisch ungesättigten Monomers zum zweiten ethylenisch ungesättigten Monomer beträgt im Allgemeinen 99:1 bis 1:99, vorzugsweise 90:10 bis 10:90, insbesondere 80:20 bis 20:80.

Cycloalkyl(meth)acrylate enthalten einen mono- oder polycyclischen Cycloalkylrest, der direkt oder über eine C_1-C_4-Alkylengruppe an einen (Meth)acryloyloxyrest gebunden ist. Der Cycloalkylrest kann z. B. ein bis vier C_1-C_4-Alkyl-Substituenten tragen.

Spezifische Beispiele sind Cyclopentylacrylat, Cyclopentylmethacrylat, Cyclohexylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, 4-Methylcyclohexylacrylat, 4-Methylcyclohexylmethacrylat, 2,6-Dimethylcyclohexylacrylat, 2,6-Dimethylcyclohexylmethacrylat, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat, Adamantylacrylat, Adamantylmethacrylat, 3,5-Dimethyladamantylacrylat und 3,5-Dimethyladamantylmethacrylat.

Die Verwendung von Cyclohexylmethacrylat ist bevorzugt.

C_1-C_{20}-Alkyl(meth)acrylate sind Alkylacrylate und -methacrylate mit 1 bis 20 C-Atomen im Alkylrest, wie insbesondere Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylt, Hexyl(meth)acrylat, Heptyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, Isooctyl(meth)acrylat, Nonyl(meth)acrylat, Isononyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Isodecyl(meth)acrylat, Dodecyl(meth)acrylat, Isododecyl(meth)acrylat, Tridecyl(meth)acrylat, Isotridecylyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Behenyl(meth)acrylat.

C_6-C_{18}-Alkyl(meth)acrylate sind bevorzugt.

Davon sind Hexylmethacrylat, Laurylmethacrylat, Isodecylmethacrylat, Stearylmethacrylat und Gemische davon bevorzugt.

Man kann einen geringen Anteil, z. B. bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere, wasserlösliche oder hydrophile Monomere mitverwenden. Wasserlösliche Monomere sind z. B. (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylamid. Hydrophile Monomere sind vor allem solche, die über eine Hydroxy- und/oder Aminogruppe verfügen, wie 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, Butandiolmono(meth)acrylat, Dimethylaminoethyl(meth)acrylate).

Verwendet werden vorzugsweise Monomerengemische, die ein Copolymer mit einer Glasübergangstemperatur von mehr als -70 °C, vorzugsweise mehr als +20 °C und bevorzugt mehr als +50 °C ergeben.

Vorzugsweise werden Monomerengemische verwendet, die ein Polymer bzw. Copolymer mit einem Löslichkeitsparameter ergeben, der sich von dem des Isobutenpolymers um weniger als 1 $MPa^{1/2}$, vorzugsweise weniger als 0,7 $MPa^{1/2}$, insbesondere weniger als 0,5 $MPa^{1/2}$, unterscheidet. Bei einer geringen Differenz zwischen den Löslichkeitsparametern des Isobutenpolymers und des vernetzten Polymers ist die gegenseitige Verträglichkeit der Polymere hoch und der extrahierbare Anteil des Netzwerks gering.

Unter diesem Gesichtspunkt ist die Mitverwendung von Cyclohexylmethacrylat (Löslichkeitsparameterdifferenz Polycyclohexylmethacrylat/Polystyrol = 0,20 $MPa^{1/2}$) besonders bevorzugt.

Die Berechnungsmethode (Inkrementmethode von Hoftyzer-Van Krevelen) und experimentell ermittelte Werte für die Löslichkeitsparameter sind in US 6362274 B1, J. Applied Polym. Sci. 2000, 78, 639, und in der folgenden Monographie erläutert: D. W. van Krevelen, "Properties of polymers. Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions", 3. Auflage, Elsevier, 1990, S. 189 - 225.

Die vorstehenden einfach ethylenisch ungesättigten Monomeren können zusammen mit mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomeren polymerisiert werden, um ein vernetztes Polymer zu erhalten.

Zu den mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomeren zählen Verbindungen, die wenigstens zwei nicht-konjugierte, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen, z. B. die Diester zweiwertiger Alkohole mit α,β-monoethylenisch ungesättigten C_3-C_{10}-Monocarbonsäuren. Beispiele für derartige Verbindungen sind Alkylenglykoldiacrylate und -dimethacrylate, wie Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butylenglykoldiacrylat, 1,3-Butylenglykoldimethacrylat, 1,4-Butandioldiacrylat, 1,4-Butandiolimethacrylat, Propylenglykoldiacrylat, Propylenglykoldimethacrylat, Polyethylenglykoldi(meth)acrylat, Divinylbenzol, Vinylacrylat, Vinylmethacrylat, Allylacrylat, Allylmethacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Methylenbisacrylamid, Cyclopentadienylacrylat, Tricyclodecenyl(meth)acrylat, N,N'-Divinylimidazolin-2-on oder Triallylcyanurat.

Ethylenglykoldiacrylat und 1,4-Butandioldiacrylat sind bevorzugte mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomere.

Weiterhin kann es sich bei den vernetzenden Monomeren z. B. um Epoxid- oder Urethan(meth)acrylate handeln.

Epoxid(meth)acrylate sind z. B. solche wie sie durch Umsetzung von Poly- bzw. Diglycidylethern, wie Bisphenol-A-diglycidylether, mit (Meth)acrylsäure erhältlich sind.

Die Umsetzung ist dem Fachmann bekannt und z. B. in R. Holmann, U.V. and E.B. Curing Formulation for Printing Inks and Paints, London 1984, beschrieben.

Bei Urethan(meth)acrylaten handelt es sich insbesondere um Umsetzungsprodukte von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten mit Poly- bzw. Diisocyanaten (s. ebenfalls R. Holmann, U.V. and E.B. Curing Formulation for Printing Inks and Paints, London 1984).

Zu den Urethan(meth)acrylaten zählen auch die Umsetzungsprodukte von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten mit Isocyanuraten. Als Isocyanurate bevorzugt sind die Isocyanurate der üblichen Diisocyanate. Insbesondere zu nennen sind Diisocyanate $X(NCO)_2$, wobei X für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen steht. Beispiele derartiger Diisocyanate sind Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1-Isocyanato-3,5,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI), 2,2-Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-propan, Trimethylhexandiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobenzol, 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, 4,4' -Diisocyanato-diphenylmethan, 2,4' -Diisocyanato-diphenylmethan, p-Xylylendiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), die Isomeren des Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methans (HMDI) wie das trans/trans-, das cis/cis- und das cis/trans-Isomere sowie aus diesen Verbindungen bestehende Gemische.

Die vernetzenden Monomere werden üblicherweise in einer Menge von 0,1 bis 100 Mol-%, z. B. 0,1 bis 30 Mol.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Mol.-%, insbesondere 3 bis 10 Mol.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der konstituierenden Monomere, verwendet.

Gegebenenfalls kann man auch nachvernetzende Monomere mitverwenden. Die vernetzungsaktiven Stellen der nachvernetzenden Monomere nehmen an der Aufbaureaktion nicht teil, können aber in einem nachgelagerten Schritt selektiv nachvernetzt werden. Geeignete nachvernetzende Monomere sind z. B. Glycidylmethacrylat, Acrylamidoglykolsäure, Methylacrylamidoglykolsäuremethylester, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcarbamat, Alkylether und Ester des N-Methyloacrylamids sowie des N-Methylolmethacrylamids und des N-Methylolallylcarbamats, sowie Acryloxypropyltri(alkoxy)- und Methacryloxypropyltri(alkoxy)-Silane, Vinyltrialkoxysilane und Vinylmethyldialkoxysilane.

Die Menge der vernetzenden Monomere wird so gewählt, dass sich ein gewünschter Vernetzungsgrad einstellt. Der Vernetzungsgrad ist definiert als Stoffmenge (in mol) Vernetzer dividiert durch die Stoffmenge (in mol) der insgesamt vorhandenen Monomere. Der Vernetzungsgrad beträgt vorzugsweise 1 bis 20%, insbesondere 3 bis 10%.

Die Polymerisation wird vorzugsweise mittels eines radikalbildenden Initiators und/oder durch energiereiche Strahlung wie UV-Strahlung oder Elektronenstrahlung initiiert. Es können auch Redoxinitiatorpaare, die ein Oxidationsmittel und ein Reduktionsmittel umfassen, verwendet werden. Der Initiator wird üblicherweise in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere des vernetzten Polymers, verwendet. Geeignete Initiatoren aus der Klasse der Peroxidverbindungen, Azo-

verbindungen oder Azoperoxidverbindungen sind dem Fachmann bekannt und im Handel erhältlich.

Als Beispiele geeigneter Initiatoren lassen sich Di-tert-butyloxypivalat, Didecanoylperoxid, Dilauroylperoxid, Diacetylperoxid, Di-tert-butylperoctoat, Dibenzoylperoxid, tert-Butylperacetat, tert-Butylperoxyisopropylcarbonat, tert-Butylperbenzoat, Di-tert-butylperoxid, 1,1-Bis-(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 2,5-Dimethyl2,5-bis-(benzoylperoxy)-hexan, 1,4-Di-(tert-butylperoxycarbonyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(tert-butylperoxy)-cyclohexan, Di-tert-butyldiperoxyazelat, oder Di-tert-butylperoxycarbonat anführen. Davon sind Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, tert-Butylperbenzoat und tert-Butylperoxyisopropylcarbonat bevorzugt.

Ein geeigneter Azoinitiator ist z. B. Azoisobutyronitril (AIBN).

In bestimmten Ausführungsformen verwendet man einen Fotoinitiator.

Beim Fotoinitiator kann es sich z. B. um sogenannte α -Spalter handeln, das sind Fotoinitiatoren, bei denen eine chemische Bindung gespalten wird, so dass 2 Radikale entstehen, die die weiteren Vernetzungs- oder Polymerisationsreaktionen initiieren.

Genannt seien z. B. Acylphosphinoxide (Lucirin® Marken der BASF), Hydroxyalkylphenone (z. B. Irgacure® 184), Benzoinderivate, Benzilderivate, Dialkyloxyacetophenone.

Insbesondere kann es sich um sogenannte H-Abstraktoren handeln, welche ein Wasserstoffatom von der Polymerkette ablösen, z. B. handelt es sich hierbei um Fotoinitiatoren mit einer Carbonylgruppe. Diese Carbonylgruppe schiebt sich in eine C-H Bindung unter Ausbildung einer C-C-O-H Gruppierung.

Genannt seien hier insbesondere Acetophenon, Benzophenon und deren Derivate.

Es können beide Klassen von Fotoinitiatoren allein oder auch im Gemisch verwendet werden.

Die thermische Polymerisation erfolgt üblicherweise bei erhöhter Temperatur, wobei ein Temperaturbereich von 40 bis 180 °C, vorzugsweise 60 bis 120 °C, geeignet ist. Mit Vorteil kann die Temperatur auch stufenweise erhöht werden. Wird die Polymerisation durch energiereiche Strahlung initiiert, sind auch niedrigere Temperaturen geeignet, z. B. Umgebungstemperatur.

Die Polymerisation kann auf verschieden Weise erfolgen. Sie erfolgt üblicherweise als Substanzpolymerisation, Lösungspolymerisation, Emulsionspolymerisation oder Miniemulsionpolymerisation.

Lösungsmittel können gegebenenfalls mitverwendet werden. Bei niedrigen bis mittleren Anteilen, z. B. bei Gewichtsverhältnis der ersten Phase zur zweiten Phase bis zu 70:30, kann die Synthese in Abwesenheit von Lösungsmittel erfolgen, wenn das Isobutenpolymer in den Vorläufern des vernetzten Polymers, z. B. den konstituierenden Monomeren, löslich ist. Die Monomere wirken als Reaktivlösungsmittel. Zur Verringerung der Viskosität der Reaktionsmischung kann es dennoch vorteilhaft sein, ein Lösungsmittel mitzuverwenden. Bei höheren Gewichtsverhältnissen der ersten Phase zur zweiten Phase als 70:30 oder wenn das isobutenpolymer in den Vorläufern des vernetzten Polymers nicht oder nicht ausreichend löslich ist, ist die Zugabe eines Lösungsmittels in der Regel unvermeidlich.

Hierzu sind gesättigte oder ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Pentan, Isopentan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Diisobuten, Triisobuten, Tetraisobuten, Pentaisobuten, Hexaisobuten oder Gemische davon, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan oder Trichlormethan, oder Gemische davon geeignet.

Man kann die Polymerisation auch in Gegenwart eines Weichmachers oder eines Weichmachergemisches durchführen, wie den Phthalaten und Adipaten aliphatischer oder aromatischer Alkohole, z. B. Di-(2-ethylhexyl)adipat, Di-(2-ethylhexyl)phthalat, Diisononyladipat oder Diisononylphthalat.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Netzwerks geht man z. B. so vor, dass man das Isobutenpolymer in den ethylenisch ungesättigten Monomeren, gegebenenfalls unter Zusatz eines Lösungsmittels löst oder dispergiert, die Lösung bzw. Dispersion in eine Gussform einfüllt und die Copolymerisation initiiert, z. B. durch Temperaturerhöhung oder energiereiche Strahlung. Nach der Ausbildung des Netzwerks kann das Material entformt werden.

Alternativ geht man so vor, dass man die Lösung oder Dispersion durch Zusatz von Füllstoffen und/oder Verdickern in einen plastisch formbaren Zustand überführt. Diese Masse kann dann zu einer beliebigen gewünschten Gestalt geformt werden. Die Formung kann zweckmäßigerweise durch Extrusion durch eine Formdüse erfolgen. Auf diese Weise sind beispielsweise Dichtprofile leicht herstellbar. Die Gestalt der geformten Masse wird dann durch Initiierung der Copolymerisation fixiert.

Alternativ kann man eine Lösung oder Dispersion herstellen und die Copolymerisation initiieren, wobei man den Vernetzungsgrad so einstellt, dass das primär erhaltene Netzwerk noch formbar ist. Das primär erhaltene Netzwerk kann dann, gegebenenfalls nach Zusatz von Füllstoffen, zu einer beliebigen gewünschten Gestalt geformt werden. Die Gestalt der geformten Masse wird dann durch eine Nachvernetzung fixiert. Die

Nachvernetzung kann durch Temperaturerhöhung, energiereiche Strahlung und/oder geeignete Katalysatoren oder dergleichen erreicht werden. Die Nachvernetzung wird erleichtert, wenn bei der Copolymerisation nachvernetzende Monomere mitverwendet werden, deren nachvernetzungsaktive Stellen an der Copolymerisation nicht teilnehmen und nach der Copolymerisation und Formung selektiv nachvernetzt werden können.

Die erfindungsgemäßen Massen können daneben übliche Hilfsstoffe enthalten, die für die jeweilige Anwendung üblich sind. Hierzu zählen z. B. Füllstoffe, Verdünner oder Stabilisatoren.

In bevorzugten Ausführungsformen werden in die erfindungsgemäßen semi-interpenetrierenden Netzwerke Wirk- oder Effektstoffe eingearbeitet. Geeignete Wirkstoffe sind beispielsweise Biozide; geeignete Effektstoffe sind Farbstoffe. Die Wirk- oder Effektstoffe sind in der Regel mit reinem Polyisobuten nicht mischbar, sind aber in dem semi-interpenetrierenden Netzwerk löslich oder dispergierbar oder können im vernetzten Polymer kovalent verankert werden. Die Erfindung zeigt daher erstmalig einen Weg auf, um die Eigenschaften von Isobutenpolymeren mit den Eigenschaften der Wirk- und Effektstoffe zu kombinieren.

Geeignete Füllstoffe sind z. B. Kieselsäure, kolloidale Kieselsäure, Calciumcarbonat, Ruß, Titandioxid, Glimmer, Quarz, Glasfasern und Glaskugeln und dergleichen.

Geeignete Verdünner sind z. B. Polybuten, flüssiges Polybutadien, hydriertes Polybutadien, Paraffinöl, Naphthenate, ataktisches Polypropylen, Dialkylphthalate, Reaktivverdünner, z. B. Alkohole und Oligoisobutene.

Geeignete Stabilisatoren sind z. B. 2-Benzothiazolylsulfid, Benzothiazol, Thiazol, Dimethylacetylendicarboxylat, Diethylacetylendicarboxylat, Butylhydroxytoluol (BHT), Butylhydroxyanisol, Vitamin E.

Erfindungsgemäß kann das semi-interpenetrierende Netzwerk als flächenförmiges Gebilde, insbesondere Folie, hergestellt werden, wobei man auf einen Träger eine Zusammensetzung aufbringt, die ein lineares unvernetztes Isobutenpolymer und polyfunktionelle Harz-Vorläufer und/oder Monomere zusammen mit wenigstens einem Vernetzungsmittel enthält, und in der Zusammensetzung eine Copolymerisation initiiert.

Die Copolymerisation wird vorzugsweise thermisch oder durch energiereiche Strahlung, insbesondere durch UV-Licht, initiiert. Bei Initiierung durch energiereiche Strahlung enthält die Zusammensetzung vorzugsweise wenigstens einen Fotoinitiator. Der beschichtete Träger wird mit energiereichem Licht, vorzugsweise UV-Licht, bestrahlt,

um die gewünschte Vernetzung zu erreichen. Die Strahlungsenergie kann z. B. 10 mJ/cm^2 bis 1500 mJ/cm^2 bestrahlte Fläche betragen.

Bei dem Trägermaterial kann es sich um einen temporären Träger, von dem das flächenförmige Gebilde nach der Herstellung oder unmittelbar vor der Anwendung wieder abgezogen wird z. B. um eine Walze, eine Trennfolie aus Papier, das silikonisiert sein kann, Kunststofffolie aus Polyolefinen oder PVC handeln.

Das Aufbringen auf den Träger kann nach bekannten Verfahren erfolgen, z. B. durch Walzenauftrag, Rakeln, Tauchen oder dergleichen. Die Auftragsmenge kann insbesondere 10 bis 300 g, vorzugsweise 10 bis 150 g, und üblicherweise oft 20 bis 80 g pro Quadratmeter Träger betragen.

Die erfindungsgemäßen Materialien eigenen sich für folgende Anwendungen. Je nach Anwendungszweck kommen vorgeformte semi-interpenetrierende Netzwerke (z. B. in Form von Folien) zum Einsatz oder das semi-interpenetrierende Netzwerk wird in situ aus einem unvernetzten semi-IPN erhalten:

- Dichtmassen für Fenster oder Türen. Das erfindungsgemäße semi-interpenetrierende Netzwerk kann bei höheren Temperaturen als reines PIB im Fensterdichtungsbereich eingesetzt werden, ohne dass es zum Ausschwitzen kommt.
- Dichtungsmaterial für den Sanitärbereich. Man bringt das unvernetzte semi-IPN ein und polymerisiert/vernetzt in situ, um wasserdichte Dichtungsmassen mit guter Haftung zu Baumaterialien herzustellen. Die Dichtmassen hemmen den Bewuchs durch Pilze oder Bakterien zulassen. Durch derartige Massen könnte man feuchtigkeitsvernetzende Silikonsysteme ersetzen.
- Anti-fouling-Überzüge, die das Anwachsen von Mikroorganismen, wie Bakterien oder Algen, verhindern oder vermindern.
- Wasserdichte Planen, z. B. zum Auskleiden von Erdlöchern und Hohlräumen in geologischen Formationen, in die z. B. Verbrennungsrückstände verbracht werden.
- Werkstoffen oder Formteilen zur Bedachung von Gebäuden, in Form von Folienbahnen oder Platten.
- Polymerfolien zur Glasbeschichtung. Folien aus dem erfindungsgemäßen semi-interpenetrierenden Netzwerk können flächig auf Glasoberflächen, insbesondere Glasscheiben, aufgeklebt werden. Diese Folien dienen dem Strahlungsschutz oder verleihen der Glasscheibe eine Farbe (Autoglastönung).
- Ultradünne Filme, die zum Schutz vor Moos, Algen oder Schimmel, auf Gegenstände wie Skulpturen, Gemälde, alte Bücher oder Baudenkmäler aufgebracht werden.

- Massekleber mit hoher Klebrigkeit an den Kontaktflächen und hoher Kohäsion im Inneren. Vermutlich tritt eine gewisse Phasenseparation ein, so dass Isobutenpolymer an den äußeren Oberflächen austritt. Das Isobutenpolymer dringt in die mikroskopischen Oberflächenunebenheiten und Hohlräume der zu verbindenen Flächen ein. So wird gute Benetzung der Flächen und Adhäsion gewährleistet. Im Innern des Klebstoffs bewirkt das Netzwerk strukturelle Integrität und damit eine gute Kohäsion der Masse. Die Kleber können transparent eingestellt werden. Sie zeigen Vorteile gegenüber Dispersions-basierten Klebstoffen, die bei Wasserkontakt trüb werden können
- Klebstoffe für hydrophobe Oberflächen, wie Kunststoffe,
- Klebstoffe für Glasoberflächen, beispielsweise Doppelverglasungskleber / Sicherheitsglas. Sicherheitsglas ist aus einem Sandwich set-up Glas/Polymerfolie/Glas aufgebaut. Als Folie wird herkömmlich Polyvinylbutyral verwendet. Die klebenden Eigenschaften und die mechanische Verstärkung kann auch mit Folien aus erfindungsgemäßen semi-interpenetrierenden Netzwerken erreicht werden.
- Klebstoffe für so genannte 100%-Systeme, bei denen die Aushärtung des Klebstoffs nach Auftrag durch nachträgliche Vernetzung vollzogen wird.- Isolatorschichten für die Elektronikindustrie. Erfindungsgemäße semi-interpenetrierende Netzwerke ermöglichen die Nutzung von PIB in der Elektronikindustrie zum wasserdichten Abschließen / Verpacken von elektronischen Bauteilen, um Kurzschlüsse, Korrosion, etc. zu vermeiden.

Diese Aufzählung der potentiellen Anwendungen ist nicht abschließend.

Die Erfindung wird durch die beigefügten Figuren und die nachfolgenden Beispiele näher veranschaulicht.

Fig. 1 zeigt den Speichermodul in Abhängigkeit von der Temperatur für semi-IPN von PIB in vernetzten (Co)Polymeren (Gewichtsverhältnis PIB:(Co)Polymer 50/50); von links: Laurylmethacrylat-Homopolymer; Laurylmethacrylat-Cyclohexylmethacrylat-Copolymere 25-co-75; 50-co-50; 75-co-25; Cyclohexylmethacrylat-Homopolymer;

Fig. 2 zeigt den Verlustfaktor (tan δ) in Abhängigkeit von der Temperatur für semi-IPN von PIB in vernetzten (Co)Polymeren (50/50); von links: Laurylmethacrylat-Homopolymer; Laurylmethacrylat-Cyclohexylmethacrylat-Copolymere 25-co-75; 50-co-50; 75-co-25; Cyclohexylmethacrylat-Homopolymer.

Beispiele:

In den nachstehenden Beispielen werden folgende Abkürzungen verwendet:

semi-IPN = semiinterpenetrierendes Netzwerk
CHMA = Cyclohexylmethacrylat
HMA = Hexylmethacrylat
LMA = Laurylmethacrylat
iDMA = Isododecylmethacrylat
SMA = Stearylmethacrylat
PIB = Polyisobuten
P(CHMA-co-XX) = Copolymer von Cyclohexylmethacrylat und Monomer XX

In den Beispielen wurde Oppanol B15SFN als Polyisobuten verwendet. Es handelt sich um ein Polyisobuten mit einem Molekulargewicht von 85 000 g/mol (Viskositätsmittel).

Die thermomechanischen Eigenschaften der semi-IPN wurden mit einem thermomechanischen Dynamic Analyser der Bezeichnung DMTA Q800 der Firma TA Instruments, New Castle, Delaware (USA) gemessen. Die Bedingungen waren: Belastung = 0,05 %; Frequenz = 1 Hz; Heizrampe = 3 °C/min.

Beispiel 1: PIB/P(CHMA-co-HMA 25-co-75) 50/50 semi-IPN

2g PIB wurden unter mechanischem Rühren in 0,5 g Cyclohexylmethacrylat, 1,5 g Hexylmethacrylat, 0,12 g Ethylenglykoldimethacrylat und 0,06 g Benzoylperoxid gelöst. Sobald eine homogene viskose Lösung erhalten wurde, wurde diese in eine Gießform aus Glas mit einer 1 mm-Teflondichtung gegeben. Der Syntheseansatz wurde 25 Minuten bei 80°C und 5 Minuten bei 100°C ausgehärtet. Man erhielt ein transparentes Material.

Das semi-IPN zeigt zwei mechanische Relaxationen bei – 50°C und 58°C, die für die PIB- beziehungsweise P(CHMA-co-HMA 25-co-75)-Phase charakteristisch sind. Das PIB/P(CHMA-co-HMA 25-co-75) 50/50 semi-IPN weist bei 20°C einen Speichermodul von 73 MPa und auch bei hoher Temperatur (bis zu 200°C) keinen kalten Fluss auf.

Beispiel 2: PIB/P(CHMA-co-HMA 25-co-75) 70/30 semi-IPN

Das semi-IPN wurde unter den gleichen experimentellen Bedingungen (gleiche molare Verhältnisse von Vernetzer und Initiator, in Bezug auf Cyclohexylmethacrylat und Hexylmethacrylat) wie beim vorhergehenden Beispiel synthetisiert.

Beispiel 3: PIB/P(CHMA-co-HMA 50-co-50) 50/50 semi-IPN)

2g PIB wurden unter mechanischem Rühren in 1,0 g Cyclohexylmethacrylat, 1 g Hexylmethacrylat, 0,12 g Ethylenglykoldimethacrylat und 0,06 g Benzoylperoxid gelöst.

Sobald eine homogene viskose Lösung erhalten wurde, wurde diese in eine Gießform aus Glas mit einer 1 mm-Teflondichtung gegeben. Der Syntheseansatz wurde 25 Minuten bei 80°C und 5 Minuten bei 100°C ausgehärtet. Man erhielt ein transparentes Material.

Das semi-IPN zeigt zwei mechanische Relaxationen bei – 50°C und 85°C, die für die PIB- beziehungsweise P(CHMA-co-HMA 50-co-50)-Phasen charakteristisch sind. Das PIB/P(CHMA-co-HMA 50-co-50) 50/50 semi-IPN weist bei 20°C einen Speichermodul von 167 MPa und auch bei hoher Temperatur (bis zu 200°C) keinen kalten Fluss auf.

Beispiel 4: I PIB/P(CHMA-co-HMA 50-co-50) 70/30 semi-IPN

Das semi-IPN wurde unter den gleichen experimentellen Bedingungen (gleiche molare Verhältnisse von Vernetzer und Initiator in Bezug auf Cyclohexylmethacrylat und Hexylmethacrylat) wie beim vorhergehenden Beispiel synthetisiert.

Beispiel 5: PIB/P(CHMA-co-HMA 75-co-25) 50/50 semi-IPN

2 g PIB wurden unter mechanischem Rühren in 1,5 g Cyclohexylmethacrylat, 0,5 g Hexylmethacrylat, 0,12 g Ethylenglykoldimethacrylat und 0,06 g Benzoylperoxid gelöst. Sobald eine homogene viskose Lösung erhalten wurde, wurde diese in eine Gießform aus Glas mit einer 1 mm-Teflondichtung gegeben. Der Syntheseansatz wurde 25 Minuten bei 80°C und 5 Minuten bei 100°C ausgehärtet. Man erhielt ein transparentes Material.

Das semi-IPN zeigt zwei mechanische Relaxationen bei – 50°C und 117°C, die für die PIB- beziehungsweise P(CHMA-co-HMA 75-co-25)-Phasen charakteristisch sind. Das PIB/P(CHMA-co-HMA 75-co-25) 50/50 semi-IPN weist bei 20°C einen Speichermodul von 182 MPa und auch bei hoher Temperatur (bis zu 200°C) keinen kalten Fluss auf.

Beispiel 6: PIB/P(CHMA-co-HMA 75-co-25) 70/30 semi-IPN

Das semi-IPN wurde unter den gleichen experimentellen Bedingungen (gleiche molare Verhältnisse von Vernetzer und Initiator in Bezug auf Cyclohexylmethacrylat und Hexylmethacrylat) wie beim vorhergehenden Beispiel synthetisiert.

Beispiel 7: PIB/P(CHMA-co-LMA 25-co-75) 50/50 semi-IPN

2g PIB wurden unter mechanischem Rühren in 0,5 g Cyclohexylmethacrylat, 1,5 g Laurylmethacrylat, 0,09 g Ethylenglykoldimethacrylat und 0,04 g Benzoylperoxid gelöst. Sobald eine homogene viskose Lösung erhalten wurde, wurde diese in eine Gießform aus Glas mit einer 1 mm-Teflondichtung gegeben. Der Syntheseansatz wur-

de 25 Minuten bei 80°C und 5 Minuten bei 100°C ausgehärtet. Man erhielt ein transparentes Material.

Das semi-IPN zeigt zwei mechanische Relaxationen bei – 50°C und 24°C, die für die PIB- beziehungsweise P(CHMA-co-LMA 25-co-75)-Phasen charakteristisch sind. Das PIB/P(CHMA-co-LMA 25-co-75) 50/50 semi-IPN weist bei 20°C einen Speichermodul von 6 MPa und auch bei hoher Temperatur (bis zu 200°C) keinen kalten Fluss auf.

Beispiel 8: PIB/P(CHMA-co-LMA 25-co-75) 70/30 semi-IPN

Das semi-IPN wurde unter den gleichen experimentellen Bedingungen (gleiche molare Verhältnisse von Vernetzer und Initiator in Bezug auf Cyclohexylmethacrylat und Laurylmethacrylat) wie beim vorhergehenden Beispiel synthetisiert.

Beispiel 9: PIB/P(CHMA-co-LMA 50-co-50) 50/50 semi-IPN

2g PIB wurden unter mechanischem Rühren in 1 g Cyclohexylmethacrylat, 1 g Laurylmethacrylat, 0,1 g Ethylenglykoldimethacrylat und 0,05 g Benzoylperoxid gelöst. Sobald eine homogene viskose Lösung erhalten wurde, wurde diese in eine Gießform aus Glas mit einer 1 mm-Teflondichtung gegeben. Der Syntheseansatz wurde 25 Minuten bei 80°C und 5 Minuten bei 100°C ausgehärtet. Man erhielt ein transparentes Material.

Das semi-IPN zeigt zwei mechanische Relaxationen bei – 50°C und 61°C, die für die PIB- beziehungsweise P(CHMA-co-LMA 50-co-50)-Phasen charakteristisch sind. Das PIB/P(CHMA-co-LMA 50-co-50) 50/50 semi-IPN weist bei 20°C einen Speichermodul von 83 MPa und auch bei hoher Temperatur (bis zu 200°C) keinen kalten Fluss auf.

Beispiel 10: PIB/P(CHMA-co-LMA 25-co-75) 70/30 semi-IPN

Das semi-IPN wurde unter den gleichen experimentellen Bedingungen (gleiche molare Verhältnisse von Vernetzer und Initiator in Bezug auf Cyclohexylmethacrylat und Laurylmethacrylat) wie beim vorhergehenden Beispiel synthetisiert.

Beispiel 11: PIB/P(CHMA-co-LMA 75-co-25) 50/50 semi-IPN

2g PIB wurden unter mechanischem Rühren in 0,5 g Cyclohexylmethacrylat, 1,5 g Laurylmethacrylat, 0,11 g Ethylenglykoldimethacrylat und 0,05 g Benzoylperoxid gelöst. Sobald eine homogene viskose Lösung erhalten wurde, wurde diese in eine Gießform aus Glas mit einer 1 mm-Teflondichtung gegeben. Der Syntheseansatz wurde 25 Minuten bei 80°C und 5 Minuten bei 100°C ausgehärtet. Man erhielt ein transparentes Material.

Das semi-IPN zeigt zwei mechanische Relaxationen bei – 50°C und 103°C, die für die PIB- beziehungsweise P(CHMA-co-LMA 75-co-25)-Phasen charakteristisch sind. Das PIB/P(CHMA-co-LMA 75-co-25) 50/50 semi-IPN weist bei 20°C einen Speichermodul von 171 MPa und auch bei hoher Temperatur (bis zu 200°C) keinen kalten Fluss auf.

Beispiel 12: PIB/P(CHMA-co-LMA 75-co-25) 70/30 semi-IPN

Das semi-IPN wurde unter den gleichen experimentellen Bedingungen (gleiche molare Verhältnisse von Vernetzer und Initiator in Bezug auf Cyclohexylmethacrylat und Laurylmethacrylat) wie beim vorhergehenden Beispiel synthetisiert.

Beispiel 13: PIB/P(CHMA-co-iDMA 50-co-50) 50/50 semi-IPN

2g PIB wurden unter mechanischem Rühren in 1 g Cyclohexylmethacrylat, 1 g Isodecylmethacrylat, 0,1 g Ethylenglykoldimethacrylat und 0,05 g Benzoylperoxid gelöst. Sobald eine homogene viskose Lösung erhalten wurde, wurde diese in eine Gießform aus Glas mit einer 1 mm-Teflondichtung gegeben. Der Syntheseansatz wurde 25 Minuten bei 80°C und 5 Minuten bei 100°C ausgehärtet. Man erhielt ein transparentes Material.

Das semi-IPN zeigt zwei mechanische Relaxationen bei – 50°C und 78°C, die für die PIB- beziehungsweise P(CHMA-co-iDMA 50-co-50)-Phasen charakteristisch sind. Das PIB/P(CHMA-co-iDMA 50-co-50) 50/50 semi-IPN weist bei 20°C einen Speichermodul von 114 MPa und auch bei hoher Temperatur (bis zu 200°C) keinen kalten Fluss auf.

Beispiel 14: PIB/P(CHMA-co-iDMA 50-co-50) 70/30 semi-IPN

Das semi-IPN wurde unter den gleichen experimentellen Bedingungen (gleiche molare Verhältnisse von Vernetzer und Initiator in Bezug auf Cyclohexylmethacrylat und Isodecylmethacrylat) wie beim vorhergehenden Beispiel synthetisiert.

Beispiel 15: PIB/P(CHMA-co-SMA 50-co-50) 50/50 semi-IPN

2g PIB wurden unter mechanischem Rühren in 1 g Cyclohexylmethacrylat, 1 g Stearylmethacrylat, 0,09 g Ethylenglykoldimethacrylat und 0,04 g Benzoylperoxid gelöst. Sobald eine homogene viskose Lösung erhalten wurde, wurde diese in eine Gießform aus Glas mit einer 1 mm-Teflondichtung gegeben. Der Syntheseansatz wurde 25 Minuten bei 80°C und 5 Minuten bei 100°C ausgehärtet. Man erhielt ein transparentes Material.

Das semi-IPN zeigt zwei mechanische Relaxationen bei – 50°C und 58°C, die für die PIB- beziehungsweise P(CHMA-co-SMA 50-co-50)-Phasen charakteristisch sind. Das

PIB/P(CHMA-co-SMA 50-co-50) 50/50 semi-IPN weist bei 20°C einen Speichermodul von 38 MPa und auch bei hoher Temperatur (bis zu 160°C) keinen kalten Fluss auf.

Patentansprüche

1. Semi-interpenetrierendes Netzwerk mit einer ersten Phase eines linearen unvernetzten Isobutenpolymers und einer zweiten Phase eines vernetzten Polymers, wobei das vernetzte Polymer durch Copolymerisation eines ersten ethylenisch ungesättigten Monomers und eines zweiten ethylenisch ungesättigten Monomers erhältlich ist, das erste ethylenisch ungesättigte Monomer ein Cycloalkyl(meth)-acrylat ist und das zweite ethylenisch ungesättigte Monomer ausgewählt ist unter linearen und verzweigten C_1-C_{20}-Alkyl(meth)acrylaten.

2. Netzwerk nach Anspruch 1, wobei das erste ethylenisch ungesättigte Monomer Cyclohexylmethacrylat ist.

3. Netzwerk nach Anspruch 1 oder 2, wobei das zweite ethylenisch ungesättigte Monomer unter C_6-C_{18}-Alkyl(meth)acrylaten ausgewählt ist.

4. Netzwerk nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das zweite ethylenisch ungesättigte Monomer unter Hexylmethacrylat, Laurylmethacrylat, Isodecylmethacrylat, Stearylmethacrylat und Gemischen davon ausgewählt ist.

5. Netzwerk nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das vernetzte Polymer durch Copolymerisation in Gegenwart eines mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomers erhalten ist.

6. Netzwerk nach Anspruch 5, wobei das mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomer unter Ethylenglykoldimethacrylat und 1,4-Butandioldimethacrylat ausgewählt ist.

7. Netzwerk nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Gewichtsverhältnis des ersten ethylenisch ungesättigten Monomers zum zweiten ethylenisch ungesättigten Monomer 90:10 bis 10:90 beträgt.

8. Netzwerk nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Monomere ein Polymer mit einem Löslichkeitsparameter ergeben, der sich von dem des Isobutenpolymers um weniger als 1 $MPa^{1/2}$ unterscheidet.

9. Netzwerk nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Vernetzungsgrad des vernetzten Polymers 1 bis 20 % beträgt.

10. Netzwerk nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Gewichtsverhältnis der ersten Phase zur zweiten Phase 5:95 bis 95:5 beträgt.

11. Netzwerk nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Isobutenpolymer ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 500 bis 500 000 aufweist.

12. Verwendung des Netzwerks nach einem der vorhergehenden Ansprüche als Formmasse mit Gas- und Feuchtigkeitssperrwirkung oder als Kleb- und/oder Dichtstoff.

13. Verfahren zur Herstellung eines semi-interpenetrierenden Netzwerks nach Anspruch 1, bei dem man das erste ethylenisch ungesättigte Monomer, das zweite ethylenisch ungesättigte Monomer und ein mehrfach ethylenisch ungesättigtes Monomer in Gegenwart des Isobutenpolymers radikalisch polymerisiert.

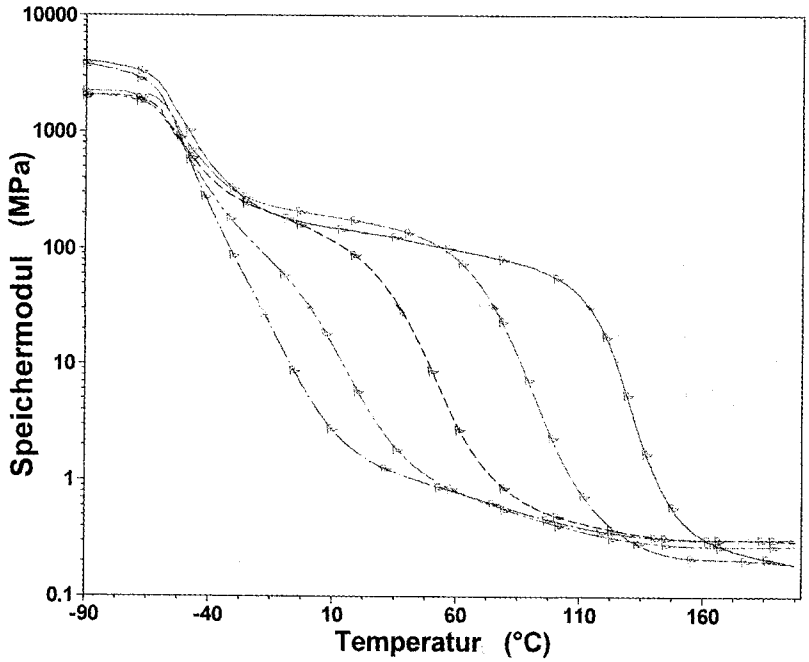

10000
1000
100
10
1
0.1
Speichermodul (MPa)
-90
-40
10
60
110
160
Temperatur (°C)

Fig. 1

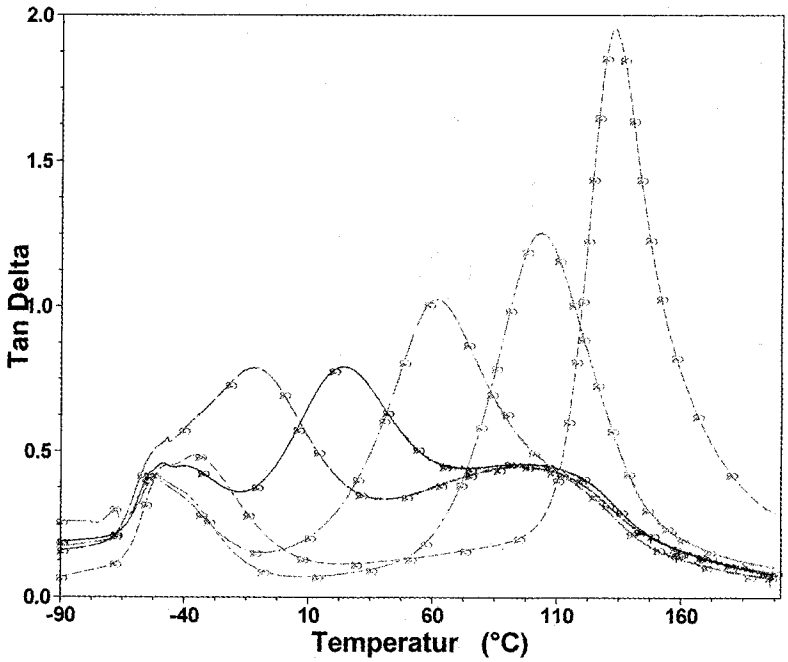

2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
Tan Delta
-90
-40
10
60
110
160
Temperatur (°C)

Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/066767

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F255/08 C08L23/22 C08L33/08 C08L33/10

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F C08L

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 2008/155395 A1 (BASF SE [DE]; HANEFELD PHILLIP [DE]; HILDEBRANDT NICOLE [DE]; MUEHLBAC) 24 December 2008 (2008-12-24) cited in the application claims 1-7, 11-16, 18, 21, 23 examples 3-6 page 3, line 41 - page 4, line 23 page 5, line 36 - page 6, line 20 page 7, line 16 - line 24 page 16, line 40 - page 18, line 6	1-13
X	JP 2008 163130 A (JSR CORP) 17 July 2008 (2008-07-17) *synthesis examples 1-2*; paragraph [0088] - paragraph [0091] paragraph [0107]	1-13

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 March 2010	07/04/2010

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Fax: (+31–70) 340–3016	Madalinski, Maciej

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/066767

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005/019285 A1 (BASF AG [DE]; TEYSSIE DOMINIQUE [FR]; VANCAEYZEELE CEDRIC [FR]; LASKAR) 3 March 2005 (2005-03-03) the whole document	1-13
A	VANCAEYZEELE ET AL: "Polyisobutene-poly(methylmethacrylate) interpenetrating polymer networks: synthesis and characterization" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 46, no. 18, 23 August 2005 (2005-08-23), pages 6888-6896, XP005009153 ISSN: 0032-3861 the whole document	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2009/066767

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2008155395 A1	24-12-2008	EP 2160443 A1	10-03-2010
JP 2008163130 A	17-07-2008	NONE	
WO 2005019285 A1	03-03-2005	AT 447591 T	15-11-2009
		CN 1839165 A	27-09-2006
		DE 10338245 A1	24-03-2005
		EP 1658319 A1	24-05-2006
		ES 2335347 T3	25-03-2010
		JP 2007502878 T	15-02-2007
		KR 20060128822 A	14-12-2006
		US 2006270800 A1	30-11-2006

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/066767

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08F255/08 C08L23/22 C08L33/08 C08L33/10

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08F C08L

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	WO 2008/155395 A1 (BASF SE [DE]; HANEFELD PHILLIP [DE]; HILDEBRANDT NICOLE [DE]; MUEHLBAC) 24. Dezember 2008 (2008-12-24) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-7, 11-16, 18, 21, 23 Beispiele 3-6 Seite 3, Zeile 41 - Seite 4, Zeile 23 Seite 5, Zeile 36 - Seite 6, Zeile 20 Seite 7, Zeile 16 - Zeile 24 Seite 16, Zeile 40 - Seite 18, Zeile 6	1-13
X	JP 2008 163130 A (JSR CORP) 17. Juli 2008 (2008-07-17) *synthesis examples 1-2*; Absatz [0088] - Absatz [0091] Absatz [0107]	1-13

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
29. März 2010	07/04/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Fax: (+31–70) 340–3016	Madalinski, Maciej

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/066767

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2005/019285 A1 (BASF AG [DE]; TEYSSIE DOMINIQUE [FR]; VANCAEYZEELE CEDRIC [FR]; LASKAR) 3. März 2005 (2005-03-03) das ganze Dokument	1-13
A	VANCAEYZEELE ET AL: "Polyisobutene-poly(methylmethacrylate) interpenetrating polymer networks: synthesis and characterization" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, Bd. 46, Nr. 18, 23. August 2005 (2005-08-23), Seiten 6888-6896, XP005009153 ISSN: 0032-3861 das ganze Dokument	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/066767

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2008155395 A1	24-12-2008	EP 2160443 A1	10-03-2010
JP 2008163130 A	17-07-2008	KEINE	
WO 2005019285 A1	03-03-2005	AT 447591 T	15-11-2009
		CN 1839165 A	27-09-2006
		DE 10338245 A1	24-03-2005
		EP 1658319 A1	24-05-2006
		ES 2335347 T3	25-03-2010
		JP 2007502878 T	15-02-2007
		KR 20060128822 A	14-12-2006
		US 2006270800 A1	30-11-2006