



CH 678429 A5

(19)



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 678429 A5

(51) Int. Cl.⁵: C 08 L 81/02
C 08 K 5/09
C 09 K 3/10
C 09 J 181/02

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT A5

(21) Gesuchsnummer: 3194/89

(22) Anmeldungsdatum: 04.09.1989

(30) Priorität(en): 08.09.1988 DE 3830495

(24) Patent erteilt: 13.09.1991

(45) Patentschrift
veröffentlicht: 13.09.1991

(73) Inhaber:
Sandoz AG, Basel

(72) Erfinder:
Dischö, Karoly, Effretikon

(54) Zubereitungen auf Basis von Polysulfiden.

(57) Zubereitungen auf Basis einer polymeren Verbindung mit mindestens einer Sulfidgruppe, die eine aromatische Hydroxy-Carbonsäure enthalten, weisen eine ausgezeichnete Lagerstabilität auf. Sie dienen als Versiegelungs-, Klebe-, Beschichtungs-, Verguss- oder Fugendichtungsmassen in der Bauindustrie.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Zubereitungen auf Basis einer polymeren Verbindung mit Sulfidgruppe(n) mit einer verbesserten Lagerstabilität, die als vernetzbare Dichtungsmassen in der Bauindustrie verwendet werden können.

Flüssige Polysulfide (Thioplaste) und vergleichbare Polymere sind als Rohstoffe für die sogenannten «elastischen» Dichtungsmassen seit langem bekannt. Sie vernetzen mit Oxydationsmitteln, wobei die endständigen Mercaptan-Gruppen in die Disulfidbrücken des elastischen Polysulfidmoleküls übergehen. Diese Vernetzung kann auch durch Autooxydation bei Vorhandensein von Sauerstoff aus der Luft stattfinden und beeinträchtigt die Lagerstabilität der Zubereitungen, weil sich auf der Oberfläche der Masse eine immer dicker werdende elastische Schicht bildet, was schlussendlich zur Unbrauchbarkeit des Produktes führt. Es ist auch bekannt, diese Vernetzung mit Hilfe von Verzögerern wie Stearinsäure zu kontrollieren, um den Dichtungsmassen eine gewisse, jedoch immer noch ungenügende Lagerstabilität zu geben.

Es wurde nun gefunden, dass aromatische Hydroxy-carbonsäuren, besonders Hydroxybenzoesäuren, insbesondere die 2-Hydroxybenzoesäure eine erheblich bessere Wirkung, insbesondere als Verzögerer für die autoxydative Vernetzung aufweisen und durch Zusatz einer solchen Hydroxycarbonsäure eine befriedigende Lagerstabilität der Zubereitungen erhalten wird, ohne die Vernetzungszeit nach Zugabe der Oxydationsmittel zu beeinträchtigen.

Gegenstand der Erfindung sind daher Zubereitungen auf Basis einer polymeren Verbindung mit mindestens einer Sulfidgruppe, enthaltend eine aromatische Hydroxy-Carbonsäure. Diese Zubereitungen enthalten vorteilhaft 0,1 bis 10, bevorzugt 0,5 bis 5 Teile einer Hydroxycarbonsäure, bezogen auf 100 Gewichtsteile der flüssigen Polymerverbindung.

Zusätzlich zur Hydroxy-Carbonsäure kann auch die entsprechende Carbonsäure, z.B. Benzoesäure eingesetzt werden, wobei diese ebenfalls in Mengen von 0,1 bis 10, bevorzugt 0,5 bis 5 Teilen und in einem Verhältnis von 2:1 bis 1:2, bevorzugt etwa 1:1 zur Hydroxy-Carbonsäure enthalten sein soll.

Als polymere Verbindungen werden die bekannten Sulfide, die beispielsweise als Thiokol LP (Thiokol Chem. Corp., Trenton/N.J., USA) und als Thioplast G (VEB-Chemiewerk, Greiz-Dörlau)-Produkte auf dem Markt sind eingesetzt. Als polymere Verbindungen werden auch vorteilhaft bi- und/oder trifunktionelle polymere Verbindungen mit Sulfidgruppen eingesetzt, insbesondere Polyätherverbindungen A₁), Kohlenwasserstoffpolymerverbindungen A₂), Polysulfidpolythiopolymerverbindungen A₃), Polyalkylen-sulfidpolymerverbindungen A₄) oder Polyurethanverbindungen A₅) oder Gemische solcher Verbindungen, wobei diese polymeren Verbindungen ein Molekulargewicht grösser als 1000 besitzen (Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Band 14 (1977)). Als weitere Bestandteile enthalten die Zubereitungen normalerweise auch Weichmacher (Chlorparaffin, Benzylbutylphthalat, usw.), aktive und inaktive Füllstoffe (Russe, pyrogene Kieselsäuren resp. Calciumcarbonat, usw.), Pigmente (Titan-dioxyd, Farbrusse, usw.) und sonstige bekannte Additive (vgl. Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Band 14 (1977), S. 261 u.f.).

Diese Zubereitungen – im folgenden als Komponente A bezeichnet – sind normalerweise frei von irgendeinem Lösungsmittel wie Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln und enthalten die polymeren Verbindungen in einer Menge, die von 3 bis 100 Teile (bezogen auf 100 Teilen der gesamten Zubereitung) variieren kann. Bevorzugt liegt der Gehalt dieser Zubereitungen zwischen 15 und 40 Teile. Für die bevorzugte Anwendung als Dichtungsmassen liegt der Gehalt zwischen 15 und 50 Teile, bevorzugt bei 30 bis 40 Teile.

Bei der Herstellung der erfindungsgemässen Zubereitungen wird vorteilhaft so vorgegangen, dass die insbesondere als Verzögerer dienende Hydroxycarbonsäure vor der Zugabe von festen Bestandteilen dem flüssigen Polymer zugesetzt wird und dass die übrigen Bestandteile in der üblichen Reihenfolge bei leicht erhöhter Temperatur, bevorzugt bei Temperaturen von 50-60°C mit dem «stabilisierten» Polymer vermischt werden. Eine bevorzugte Ausführungsform besteht darin, die Hydroxybenzoesäure zunächst mit einem Weichmacher, z.B. dem bekannten Benzylbutylphthalat zu mischen und diese Lösung, die bevorzugt 1-10% Hydroxybenzoesäure enthält, vor den festen Bestandteilen dem flüssigen Polymer einzuverleiben.

Die erfindungsgemässen Dichtungsmassen können als Versiegelungs-, Klebe-, Beschichtungs-, Verguss- und als Fugendichtungsmassen in der Bauindustrie verwendet werden. Zu diesem Zweck werden sie auf bekannte Weise kurz vor der Anwendung mit Härtungsmitteln, d.h. sogenannten 2K-Oxydationsmitteln versetzt, wonach sie innerhalb von 2 bis 3 Tagen vollständig vernetzen. Vor dem Zusatz dieser Härtungsmittel bleiben die erfindungsgemässen Zubereitungen jedoch bei Raumtemperatur über mehrere Monate lagerstabil, was durch einen Test bei 70°C überprüft werden kann. Bei dieser Temperatur wird die unerwünschte Hautbildung nach wenigen Tagen künstlich hervorgerufen, was mit der in der Praxis beobachteten Lagerstabilität korreliert werden kann.

Als Härter kommen die bekannten PbO₂- und MnO₂-Pasten, ZnO und anorganische bzw. organische Peroxide in Frage. Dabei können diese Härter ebenfalls als lösungsmittelfreie Zubereitungen, die Füllstoffe und/oder Weichmacher enthalten, oder als Kombinationen von verschiedenen Härtern, die ggf. auch Epoxyharze, Katalysatoren für deren Härtung, usw. enthalten, eingesetzt werden. Eine bevorzugte Zubereitung dieser Art besteht aus einem Zinkoxid, Bleidioxid oder Mangandioxid, einem Weichmacher

und einem Beschleuniger für die Härtung (z.B. Tetramethylthiuramdisulfid) in Mengen von 2 bis 50 Teilen resp. 10 bis 60 Teilen resp. 1 bis 10 Teilen auf 100 Gewichtsteilen der Zubereitung. Solche Härterzubereitungen werden im folgenden Komponente B genannt.

- 5 Auf 100 Teile einer Komponente A, die von 15 bis 40 Teilen Polysulfid (bzw. eines äquivalenten Polymers) enthalten, werden von 5 bis 20 Teile, bevorzugt von 6 bis 10 Teile der Komponente B eingesetzt. Dabei kann die Komponente B auf 100 Teile Polysulfid in der Komponente A von 4 bis 9 Teile Bleidioxid, von 7 bis 11 Teile Mangandioxid, 3 bis 90 Teile Perborat, 1 bis 60 Teile ZnO, 0,1 bis 50 Teile Epoxyharz und 0,1 bis 2 Teile Aminokatalysator enthalten. Auf 100 Teile der Komponente B als Zubereitung, die ggf. weitere Bestandteile enthält, können von 10 bis 74 Teile Natriumperborat, von 2 bis 50 Teile ZnO, von 0,4 bis 20 Teile Epoxyharz und von 0,1 bis 10 Teile Aminokatalysator enthalten sein. Alle Angaben sind Gewichtsteile.

- 10 In der nachfolgenden Tabelle sind Beispiele von Zubereitungen (Komponente A) angegeben, wobei die Zahlen für Gewichtsteile stehen. Die Herstellung der Masse erfolgt jeweils durch Vermischung der Komponenten in der angegebenen Reihenfolge in einem Vakuummischer, wobei die 2-Hydroxybenzoesäure in den Bsp. 5–10 als Lösung im Benzylbutylphthalat eingesetzt wird. Es ist darauf zu achten, dass die Mischtemperatur möglichst nicht über 60°C steigt.

Tabelle

20	Beispiele	1	2	3	4
	Polysulfid («Thiokol R» LP 32)	44	44	44	—
	Polyätherpolyol m. endständigen Mercaptogruppen (Viscosität ca. 60 000 mPa.sec., SH-Gehalt ca. 2%)	—	—	—	44
25	2-Hydroxybenzoesäure	0,05	0,2	1,0	0,05
	Calciumcarbonat	24	24	24	24
	Titandioxid	20	20	20	20
	Schwefelblüte	0,05	0,05	0,05	0,05
30	Chlorparaffin	11,90	11,75	10,95	11,90
		100,0	100,0	100,0	100,0

Tabelle

35	Beispiele	5	6	7	8	9	10
	Polysulfid						
40	(«Thiokol R» LP32)	34	30	30	—	31	20
	LP3	—	—	—	—	3	—
	LP2	—	—	—	—	—	10
45	Polyätherpolyol m. endständigen Mercaptogruppen (Viscosität ca. 60 000 mPa.sec., SH-Gehalt ca. 2%)	—	—	—	30	—	—
	2-Hydroxybenzoesäure	0,3	0,2	1,0	0,05	0,2	0,2
	Benzylbutylphthalat	14	14	14	14	15	14
50	Benzylalkohol	—	—	—	—	2	—
	Benzoessäure	0,25	—	—	—	—	—
	Eisenoxidschwarz	6	—	—	—	—	—
	Calciumcarbonat	45,45	22	22	22	46,8	23
55	Titandioxid	—	20	20	20	—	20
	Farbruss	—	1	1	1	2	—
	Pyrogene Kieselsäure	—	1	1	1	—	1
60	Schwefelblüte	—	0,05	0,05	0,05	—	0,05
	Chlorparaffin	—	11,75	10,95	11,90	—	11,75
		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

- 65 Werden in den Beispielen 2–4 zusätzlich 1 Teil Farbruss zugefügt, erhält man grau gefärbte Dich-

tungsmassen (Beispiele 6–8). Wird hingegen kein Titandioxid eingesetzt, erhält man schwarz gefärbte Dichtungsmassen (Beispiele 5 und 9).

- Bei Zufügen in den Beispielen 1–4 von 14 Teilen Benzylbutylphthalat wird die Dichtungsmasse geschmeidiger und bei Zufügen in den Beispielen 1–4 von 1 Teil pyrogener Kieselsäure erhält man ausserdem etwas niedrigere Zugspannungswerte bei gleich bleibenden andern Eigenschaften (siehe die Beispiele 6–9).

Anwendungsbeispiel A

- Beim Einsatz der Zubereitung von Bsp. 7 als Komponente A zusammen mit einer Komponente B bestehend aus 49% Mangandioxid, 2,4% Tetramethylthiuramdisulfid und 48,6% Benzylbutylphthalat in einem Verhältnis von 100 Teilen A zu 6 Teilen B erhält man eine graufarbige Fugendichtungsmasse mit guter Standfestigkeit, die bei 35°C eine Topfzeit von ca. 3 Stunden und eine Vernetzungszeit von ca. 1 Tag aufweist.

Anwendungsbeispiel B

- Beim Einsatz der Zubereitung von Bsp. 9 als Komponente A zusammen mit einer Komponente B bestehend aus 40% Bleidioxid, 3% Tetramethylthiuramdisulfid und 57% Benzylbutylphthalat in einem Verhältnis von 100 Teilen A zu 8 Teilen B erhält man eine schwarzfarbige Vergussmasse mit einer Bruchdehnung nach Vernetzung von über 200%.

Anwendungsbeispiel C

- Beim Einsatz der Zubereitung von Bsp. 10 als Komponente A zusammen mit einer Komponente B bestehend aus 38% Zinkoxid, 2% N,N-Diphenylguanidin, 6% Tetramethylthiuramdisulfid, 2% pyrogener Kieselsäure und 52% Chlorparaffin in einem Verhältnis von 100 Teilen A zu 14 Teilen B erhält man eine weissfarbige Fugendichtungsmasse mit guter Standfestigkeit, die bei Raumtemperatur innerhalb von 3 Tagen vernetzt.

Patentansprüche

1. Zubereitungen auf Basis mindestens einer polymeren Verbindung mit mindestens einer Sulfidgruppe, enthaltend eine aromatische Hydroxy-Carbonsäure.
2. Zubereitungen gemäss Anspruch 1, enthaltend 0,1 bis 10 Gewichtsteile einer aromatischen Hydroxy-Carbonsäure bezogen auf 100 Gewichtsteile der flüssigen Polymerverbindung.
3. Zubereitungen gemäss Anspruch 2, enthaltend 0,5 bis 5 Gewichtsteile einer aromatischen Hydroxy-Carbonsäure bezogen auf 100 Gewichtsteile der flüssigen Polymerverbindung.
4. Zubereitungen gemäss Anspruch 1 bis 3, enthaltend als aromatische Hydroxy-Carbonsäure eine Hydroxybenzoesäure.
5. Zubereitungen gemäss Ansprüchen 1 bis 4 auf der Basis einer polymeren Verbindung mit Polysulfidgruppen.
6. Zubereitungen gemäss Ansprüchen 1 bis 5, enthaltend Weichmacher, aktive und inaktive Füllstoffe, Pigmente oder sonstige Additive.
7. Verfahren zur Herstellung von Zubereitungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die aromatische Hydroxy-Carbonsäure vor der Zugabe von festen Bestandteilen der flüssigen Polymer-Masse einverleibt wird.
8. Verfahren gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die aromatische Hydroxy-Carbonsäure als Mischung mit einem Weichmacher zugegeben wird.
9. Vernetzbare Masse enthaltend eine Zubereitung gemäss Ansprüchen 1 bis 6 und ein organisches und/oder anorganisches Oxydationsmittel.
10. Verwendung der vernetzbaren Massen gemäss Anspruch 9 als Versiegelungs-, Klebe-, Beschichtungs-, Verguss- oder Fugendichtungsmasse in der Bauindustrie.