

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C09J 113/00, 157/10 C08C 19/36, C08F 8/32		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/04624 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. März 1994 (03.03.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH93/00182 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. Juli 1993 (19.07.93) (30) Prioritätsdaten: 2553/92-6 17. August 1992 (17.08.92) CH 1010/93-3 2. April 1993 (02.04.93) CH (71)(72) Anmelder und Erfinder: ABEND, Thomas, Paul [CH/CH]; Sandrainstrasse 8, CH-9010 St. Gallen (CH). (74) Anwalt: HEPP, WENGER & RYFFEL AG; Marktgasse 18, CH-9500 Wil (CH). (81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).			Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: COMPOSITIONS WHICH CAN BE CROSS-LINKED AT ROOM TEMPERATURE, METHOD OF PREPARING THEM AND THEIR USE (54) Bezeichnung: BEI RAUMTEMPERATUR VERNETZBARE MASSEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG (57) Abstract The invention concerns two-component compositions which can be cross-linked at room temperature and pressure and which are based on liquid polymers containing acid-anhydride groups and on sterically hindered aromatic di- or polyamines. These compositions are characterized by their low toxicity and controllable cross-linking behaviour. The cross-linked products have high mechanical strength, high thermal stability and high stability to hydrolysis. The invention also concerns methods of preparing such compositions and their use as coating compounds, casting compounds, sealing compounds and adhesives. (57) Zusammenfassung Gegenstand der Erfindung sind neue, zweikomponentige, bei Raumbedingungen vernetzbare Massen auf Basis von flüssigen, säureanhydridgruppenhaltigen Polymeren und sterisch gehinderten, aromatischen Di- oder Polyaminen. Kennzeichen dieser Massen sind niedere Toxizität und kontrollierbares Vernetzungsverhalten. Die Vernetzungsprodukte sind gekennzeichnet durch hohe mechanische Festigkeit, thermische Beständigkeit und Hydrolysen-Stabilität. Gegenstand sind auch Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Beschichtungsmassen, Vergussmassen, Dichtmassen und Klebstoffe.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NE	Niger
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IE	Irland	PT	Portugal
BY	Belarus	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slowakischen Republik
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TG	Togo
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	UA	Ukraine
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	ML	Mali	UZ	Usbekistan
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Bei Raumtemperatur vernetzbare Massen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Gegenstand der Erfindung:

Die Erfindung betrifft vernetzbare, zweikomponentige Massen gemäss Oberbegriff von Patentanspruch 1, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

Stand der Technik:

Flüssige Polymere oder Copolymere, welche Säureanhydridgruppen enthalten, sind wertvolle Rohstoffe für die Formulierung von reaktiven Klebstoffen, Dichtmassen, Beschichtungen und Vergussmassen. Die Säureanhydridgruppen können statistisch oder regelmässig über das Molekül verteilt sein, oder in endständiger Position. Die Einführung der Säureanhydridgruppen kann durch Copolymerisation, durch Umsetzung mit endständigen reaktiven Gruppen, durch nachfolgende Addition von ungesättigten Anhydriden an einzelne oder konjugierte Doppelbindungen oder durch Graftreaktionen erfolgen.

In EP 048 128 und DE 3 830 895 wurde vorgeschlagen, säureanhydridgruppenhaltige Polymere mit Polyhydroxylverbindungen zu vernetzen. Die Vernetzungsgeschwindigkeit kann mit der Zugabe von tertiären Aminen gesteuert werden. Die Festigkeit der mit Polyhydroxylverbindungen vernetzten anhydridhaltigen Polymeren, vor allem die niedere Einreissfestigkeit limitiert die Einsatzgebiete der vernetzten Massen.

Höhere Festigkeit der Vernetzungsprodukte erwartet man durch Umsetzung von säureanhydridgruppenhaltigen Polymeren mit

- 2 -

Polyaminen. Di- oder Polyamine werden unter anderem in den Patentschriften EP 73 022 und EP 282 184 als Vernetzer vorgeschlagen. Polyamine reagieren ausserordentlich rasch mit säureanhydridgruppenhaltigen Polymeren, grössere Ansätze sind auf Grund der sehr kurzen Topfzeit nur mit Schwierigkeiten verarbeitbar. Zudem sind manche aliphatische und aromatische Amine toxikologisch bedenklich.

Um diesen Schwierigkeiten zu begegnen, werden höhermolekulare oder polymere Polyamine verwendet. Mit der Abnahme der Aminogruppenhäufigkeit sinkt gleichzeitig die Festigkeit der Vernetzungsprodukte.

In den Patentschriften DE 2 610 406, DE 2 853 477, EP 259 172 und EP 284 953 wurde vorgeschlagen, säureanhydridgruppenhaltige Polymere mit blockierten Polyaminen zu vernetzen. Blockierte Polyamine, welche Ketimin-, Aldimin- oder Oxazolangruppen enthalten, benötigen Feuchtigkeit oder Wasser, um die Amine freizusetzen. Bei der Umsetzung mit Wasser werden gleichzeitig Aldehyde oder Ketone frei, die aus dem Vernetzungsprodukt herausdiffundieren müssen. Daher eignen sich diese Vernetzungsmittel in der Praxis nur für dünne Schichten.

In der Patentschrift DE 2 758 222 wurde vorgeschlagen, die flüssigen anhydridhaltigen Polymere mit einem Komplex aus 4,4'-Diaminodiphenylmethan und Natriumchlorid zu vernetzen. Nachteilig ist, dass höhere Temperaturen zur Vernetzung verwendet werden müssen und dass das Endprodukt Kochsalz enthält, wodurch die Verwendung, vor allem aus Korrosionsschutzgründen, stark eingeschränkt ist.

Es besteht aber ein grosser Bedarf an bereits bei Raumtemperatur vernetzenden schwundfreien elastischen Massen für das Vergiessen, Dichten, Kleben, Beschichten, vor allem an solchen mit niedriger Toxizität.

- 3 -

Es war die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe, neue, bei Raumbedingungen reagierende Vernetzungsmittel für flüssige, anhydridgruppenhaltige Polymere bereitzustellen, deren Vernetzungsprodukte durch wesentlich höhere mechanische Festigkeit, verbunden mit Einreiss- und Weiterreissfestigkeit, ausgezeichnet sind.

Diese Aufgabe wird durch die vernetzbare, zweikomponentige Masse gemäss Anspruch 1 und das Verfahren zu ihrer Herstellung gemäss Anspruch 14 gelöst. Sie wird insbesondere gelöst durch zweikomponentige Massen aus säureanhydridgruppenhaltigen Polymeren, die als Vernetzungsmittel sterisch gehinderte, aromatische Amine, Diamine oder Polyamine enthalten. Sterisch gehindert heisst, die Aminogruppe ist in den Nachbarstellungen oder ortho-Stellungen substituiert.

Als Substituenten eignen sich: Lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, isoPropyl-, Butyl-, sec.Butyl-, tert.Butyl-gruppen.

Bevorzugt sind:

1,3,5-Trimethyl-2,4-diaminobenzol, 1-Methyl-3,5-diethyl-2,4-diaminobenzol, 1-Methyl-3,5-diethyl-2,6-diaminobenzol, 1,3,5-Triethyl-2,4-diaminobenzol, 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-diaminobenzol, 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 3,3',5,5'-Tetraethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 3,3',5,5'-Tetraisopropyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 3,3'-Dimethyl-5,5'-diethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 3,3'-Dimethyl-5,5'-diisopropyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 3,3'-Diethyl-5,5'-diisopropyl-4,4'-diamino-diphenylmethan, in beiden Orthostellungen zu den Amingruppen alkylsubstituiertes Produkt aus der säurekatalysierten Reaktion von Anilin mit Formaldehyd, Mischungen der vorgenannten Amine oder Gemische mit einem Unterschuss an monofunktionellen gehinderten aromatischen Aminen, wie alkylierten Anilinen. der bevorzugt maximal 49 Äquivalentprozente beträgt. 2,6-Diisopropylanilin soll hier

- 4 -

als bevorzugtes Beispiel angeführt werden.

Weiter bevorzugt sind auch Addukte von sterisch gehinderten, aromatischen Diaminen mit einem Unterschuss an di- oder polyfunktionellen Epoxyden, Isocyanaten, Acrylmonomeren, niedermolekularen Anhydriden, Säurechloriden, aliphatischen oder aromatischen Säuren, Acetoacetaten.

Die bevorzugten Amine sind bei Raumtemperatur flüssig oder fest. Flüssige Amine werden als unverdünnte Flüssigkeiten oder mit Weichmacher verdünnt eingesetzt, die festen als Lösung in einem Lösungsmittel oder Weichmacher. Mischungen von mehreren festen Aminen können eutektische Mischungen bilden und dadurch bei Raumtemperatur flüssig vorliegen. Diese Amine zeichnen sich in vorteilhafter Weise durch niederen Dampfdruck aus, sie sind für den gewerblichen Gebrauch toxikologisch unbedenklich.

Ihre Verwendung als Vernetzungsmittel zur Herstellung von vernetzbaren, zweikomponentigen Massen auf Basis von anhydridgruppenhaltigen Polymeren, löst die dieser Erfindung zugrundeliegende Aufgabe in besonders vorteilhafter Weise.

Polymere, die als Bindemittel die Basis dieser Zweikomponenten-Massen bilden, sind bei Raumtemperatur flüssige säureanhydridgruppenhaltige Polymere oder Copolymere und mit Molekulargewichten bis 50 000. Die Säureanhydridgruppen können statistisch oder regelmässig über das Molekül verteilt sein oder in endständiger Position. Die Einführung der Säureanhydridgruppen kann durch Copolymerisation, durch Umsetzung mit endständigen reaktiven Gruppen, durch nachfolgende Addition von ungesättigten Anhydriden an einzelne oder konjugierte Doppelbindungen, oder durch Graftreaktionen erfolgen.

Beispiele von solchen vernetzbaren Polymeren sind:
Copolymere mit olefinisch ungesättigten Monomeren, wie zum

- 5 -

Beispiel Copolymere von Maleinsäure- oder Itaconsäureanhydrid mit Olefinen, Dienen, Vinylverbindungen, vinylaromatischen Verbindungen, Vinylestern, Vinylethern, Acryl- und Methacrylverbindungen,

Additionsprodukte von ungesättigten Anhydriden an einzelne oder konjugierte Doppelbindungen sind bevorzugt solche an Polymere des Butadiens, Isoprens, an Copolymere des Butadiens oder Isoprens mit Cyclopentadien, Styrol, Acrylnitril, Olefine mit bis zu 12 C-Atomen, an Ester ungesättigter Fettsäuren, an Terpene, oder an flüssige, ungesättigte Abbauprodukte von hochmolekularen Elastomeren, wie Naturkautschuk, Styrol-Butadienkautschuk, SBS- und SIS-Thermoplastischer-Kautschuk. Besonders bevorzugt sind Addukte von Maleinsäureanhydrid an Polymere oder Copolymere des Polybutadiens.

Die Addition des ungesättigten Anhydrids kann auch an partiell hydrierte Polymere erfolgen, respektive die Hydrierung überschüssiger Doppelbindungen kann katalytisch nach der Anhydridaddition vorgenommen werden.

Graftprodukte, die durch Addition von olefinisch ungesättigten Anhydriden an flüssige Polymere und Copolymere erhalten werden, meist unter Einwirkung von Radikalgebern, wie Peroxyden und Azoverbindungen. Besonders bevorzugt ist die Addition von ungesättigten Anhydriden an EPDM, EVA, Poly-Alpha-olefine, Acrylpolymere.

Bevorzugte flüssige säureanhydridgruppenhaltige Polymere sind auch Esteranhydride, insbesondere polymere Esteranhydride, Thioesteranhydride oder Amidanhydride von Polyhydroxylverbindungen, Polymercaptoverbindungen, von Polyaminen, mit Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäuredianhydrid, Benzoltricarbonsäure-dianhydrid, Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid.

- 6 -

In vorteilhafter Weise können die Bindemittel auch Gemische der vernetzbaren Polymeren sein. Die bevorzugten flüssigen Polymere können neben Anhydridgruppen noch andere funktionelle Gruppen enthalten, zum Beispiel Alkoxysilylgruppen oder Carboxylgruppen.

Das Molekulargewicht der anhydridgruppenhaltigen flüssigen Polymere liegt im Bereich von 500 bis 50 000. Bevorzugt sind flüssige Polymere mit einem Molekulargewicht von 2000 bis 30 000, die im Mittel 1.5 bis 10, bevorzugt 1.8 bis 8 Anhydridgruppen pro Molekül enthalten. Als Säurezahl ausgedrückt weisen diese Polymeren einen Wert von 15 bis 150 mg KOH/g, bevorzugt 20 bis 100 mg KOH/g auf (bestimmt mit wasserfreier, alkoholischer Kaliumhydroxydlösung, welche zu einem Halbester führt).

Es kann von Vorteil sein, wenn die Gemische aus anhydridhaltigen Polymeren mit verschiedenem mittleren Molekulargewicht und gegebenenfalls mit unterschiedlicher Anzahl Anhydridgruppen pro Molekül bestehen. Alternativ können die Gemische aus polyfunktionellen, anhydridgruppenhaltigen Polymeren mit monofunktionellen anhydridgruppenhaltigen Polymeren bestehen, speziell mit niedermolekularen, monofunktionellen anhydridgruppenhaltigen Polymeren. Die Gemische müssen im Mittel aber mindestens 1.5 Anhydridgruppen pro Molekül enthalten.

Das stöchiometrische Verhältnis der Säureanhydrid- zu den Aminogruppen des sterisch gehinderten aromatischen Amins soll im Bereich von 3 bis 0.6, bevorzugt zwischen 2 und 0.8 liegen

Durch die Reaktion zwischen einer Säureanhydridgruppe und der Aminogruppe entsteht eine Säureamidgruppe und eine Carboxylgruppe, die eine Wasserstoffbindung zur Säureamidgruppe ausbildet. Zusammen mit den aromatischen Kernen der Amine wirken diese Vernetzungsbrücken verstärkend, wodurch sich die erfindungsgemässen Systeme von Massen nach dem Stande der

- 7 -

Technik unterscheiden. Bei höheren Konzentrationen der vernetzenden Amine, speziell solchen, die aus mehrkernigen oder kondensierten Aromaten bestehen, kommt es in vorteilhafter Weise zu einer Phasentrennung in eine starre Phase von aromatischen Säureamiden und in eine elastische Phase. Dadurch steigt die Reiss- und Weiterreissfestigkeit. Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemässen Massen ist ihre Fähigkeit, Amidbrücken zu bilden, die ausserordentlich thermostabil und hydrolysenstabil sind. Die Substituenten in Nachbarstellung schirmen die Säureamidgruppen gegen Angriffe von Hydroxylionen oder Wasserstoffionen ab.

Tertiäre Amine katalysieren die Addition von sterisch gehinderten aromatischen Aminogruppen an Säureanhydridgruppen sehr wenig. Dies gestattet die Verwendung von primären mono-, di- oder polyfunktionellen Hydroxylverbindungen zusammen mit den erfindungsgemässen Aminen zur Vernetzung von säureanhydridgruppenhaltigen Polymeren, wobei die Reaktion der Hydroxylgruppe mit der Anhydridgruppe durch tertiäre Amine katalysiert ist. Bis maximal 49 Äquivalentprozente Hydroxylverbindungen, die bevorzugt mono-, di- oder polyfunktionelle, primäre, aliphatische Alkohole mit Äquivalentgewicht zwischen 30 und 3000 sind, können die aromatischen Amine in der Vernetzungskomponente ersetzen. Alkohole, Di- oder Polyole sind nicht nur preiswert, sondern können auch dazu dienen, feste aromatische Amine in Lösung zu bringen oder die Viskosität des Systems zu erniedrigen.

Beispiele von Alkoholen und Polyolen sind monofunktionelle, primäre Alkohole mit 2 bis 30 C-Atomen, Ethylenglykol, Diethylenglykol, niedrigmolekulare Polyethylenglykole, Butandiole, Gemische aus Butandiol, Pentandiol und Hexandiol, Polytetramethylen-etherglykole, 3-Methyl-pentandiol, flüssige Bisphenol Aethoxylate, Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol, funktionelle Polybutadiene mit Hydroxylgruppen, N,N-bis-hydroxyethyl-aniline, Glycerin, Triethanolamin, N,N,N',N'-

- 8 -

Tetrahydroxyethyl-ethylendiamin, N,N'-Bis-hydroxyethyl-piperazin.

Beispiele für katalytisch wirksame, tertiäre Amine, die in Mengen bis zu 2 Teilen pro 100 Teile Bindemittel/Vernetzungsmittelgemische eingesetzt werden, sind Trialkylamine, bevorzugt C12-C14-Alkyldimethylamin, Di-C12-C14-Alkyl-methylamin, N-Alkyylimidazole, N,N,N',N'-Tetramethyl-ethylendiamin, Diazabicyclo-octan (Dabco) und -undecen (DBU). Auch alkalische Carbonsäuresalze sind als Katalysatoren wirksam.

Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Massen beinhaltet ein inniges Vermischen der beiden Komponenten und nachfolgendes Aushärten durch Vernetzen. Das Mischen und die Vernetzung erfolgt vorteilhaft bei Temperaturen zwischen 0 °C und 50 °C, bevorzugt zwischen 10 und 35 °C. Selbst bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 15 °C läuft die Vernetzungsreaktion mit den erfindungsgemässen Aminen annähernd quantitativ innerhalb Tagesfrist ab.

Die Vermischung kann von Hand, mit dynamischen oder statischen Mischern erfolgen. Speziell bei höherviskosen, höhermolekularen Polybutadienen erweist sich die Verarbeitung mit statischen oder dynamischen Mischern von Vorteil, da damit keine Luft eingearbeitet wird.

Die Eigenschaften der vernetzten Massen können durch den Fachmann gezielt gesteuert werden und hängen u.a. vom Polymergehalt, von Anhydridgehalt des Polymers, vom Polymerisationsgrad, vom Anteil des Comonomeren, von der Funktionalität, von Verhältnis Säureanhydrid zum Amin, von der Art des Amins ab. Es resultieren sehr weiche bis harte Massen mit unterschiedlicher Zugfestigkeit, Einreissfestigkeit und Druckverformungsrest.

Einen grossen Einfluss auf verschiedene Eigenschaften der

- 9 -

Massen in flüssigem oder vernetztem Zustand haben verschiedene Zusatzmittel, zum Beispiel:

Anorganische und organische Füllstoffe, Pigmente, Metallpulver, Farbstoffe, Russ, pyrogene Kieselsäure, kurzgeschnittene Fasern, Gummipulver, Weichmacher, Extenderöle, Bitumen, Harze, nicht-reaktive Polymere, reaktive Modifizierungsmittel, klebrigmachende Harze, Haftvermittler, Silane, Netzmittel, Silikonöle, flammhemmende Zusätze, Alterungsschutzmittel, Lichtschutzmittel, Korrosionsschutzmittel, Geruchsstoffe, fungistatisch und bakteriostatisch wirksame Stoffe, Thixotropiemittel, Treibmittel und Schaumstabilisatoren, Lösungsmittel. Die Verwendung und die Wirkung dieser Zusätze und die bevorzugten Konzentrationen sind Stand der Technik und dem Fachmann bekannt.

Die erfindungsgemässen Mischungen werden zur Herstellung von Giessmassen, Extrudiermassen, Vergussmassen, Klebmassen und Dichtmassen verwendet.

Beispiele:

Definitionen: % bedeutet Gewichtsprozent, T bedeutet Massenteile.

Säurezahl: Die Säurezahl wurde mit methanolischer KOH bestimmt. Pro Anhydridgruppe bildet sich eine Säuregruppe und ein Methylester.

Mechanische Prüfungen: Die Reißfestigkeit wurde nach DIN 53 504, der Weiterreißwiderstand nach DIN 53 507 bestimmt. Abzugsgeschwindigkeit 100 mm/Min. Der Sekanten-Modul wurde bei 50 % Dehnung auf 100 % Dehnung extrapoliert. Die Eindruckhärte wurde mit dem Shore A-Prüfgerät bestimmt.

Verwendete Materialien:

Flüssiges, maleinisiertes Polybutadien mit 9.09 % Maleinsäureanhydrid, Säurezahl 54 mg KOH/g, (Lithene LX16-10MA, Mn 8800; resp. N4-5000-10MA, Mn 5250; Revertex Ltd. UK-Harlow)

Flüssiges, maleinisiertes Polybutadien mit 4.76 % Maleinsäureanhydrid,
Säurezahl 28 mg KOH/g, (Lithene LX16-5MA, Mn 8800; resp. Lithene N4-5000-5MA, Mn 5250; Revertex Ltd. UK-Harlow)

Flüssiges, mittels Graftreaktionen maleinisiertes EPDM, Mn 2600, Säurezahl 28 mg KOH/g (Lucant A 5560 / Mitsui Petrochemical Ind., Japan)

Weichmacher 2-Ethylhexyl-benzyl-phthalat (Santicizer 261 / Monsanto Europe SA, B-Brussels)

Weichmacher Diisopropyl-diphenyl (Sure Sol 300 / Koch Chem. Co., Corpus Christi TX USA)

- 11 -

Ethoxyliertes Bisphenol A, OH-Zahl 272 mg KOH/g, (Dianol, AKZO Chem. Div. NL-Amsterdam)

3,3',5,5'-Tetraisopropyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, Amin-Zahl 306 mg KOH/g, (M-DIPA, Lonza AG, CH-Basel)

C12-C14-Alkyldimethylamin (BASF AG, D-Ludwigshafen)

Kreide, Korngrösse 0 - 4 µm (Omya H95T, Plüss-Stauffer AG, CH-Oftringen)

Kreide, Korngrösse 0 - 25 µm (Omya BLR3, Plüss-Stauffer AG, CH-Oftringen)

Verfahren:

Komponente A =	Maleinisiertes Polymer mit Zuschlagstoffen
Komponente B =	Weichmacher, mit gelöster Vernetzerkomponente, gegebenenfalls zusätzlich mit Katalysator.

Die Komponenten A und B wurden bei Raumbedingungen homogen vermischt und innerhalb von 10 Minuten Platten von 3 mm gegossen. Die mechanischen Werte wurden an den resultierenden vernetzten Massen nach einer Lagerung von mindestens 10 Tagen bei Raumbedingungen bestimmt.

Tabelle 1

Vernetzte Massen unter Verwendung von erfindungsgemässen, sterisch gehinderten, aromatischen Aminen als Vernetzungsmittel (Versuche 2 - 4, Versuche 6 und 7) , im Vergleich zu Vernetzungsmitteln nach den Stande der Technik (Versuch 1 und 5). Verhältnis: Anhydridgruppe zu Hydroxyl- resp. Amingruppe = 1. Vermischen der Komponenten und Vernetzung bei Raumbedingungen.

- 12 -

Tabelle 1

Versuch Nr.	1	2	3	4	5	6	7
Komponente A							
1) Lithene LX16-5MA	500	500			500	500	
2) Lithene N4-5000-5MA			1000				
3) Lithene N4-5000-10MA	500	500			500	500	
4) Lucant A 5560				1000			1000
5) Sure Sol 300	375	353	375	375	344	353	375
6) Kreide Omya H95T	666	666	666	666			
7) Kreide Omya BLR3	933	933	933	933			
Komponente B							
8) Santicizer 261	148	132	93	93	148	132	93
9) Ethoxyliertes Bisphenol A	148	148			148		
10) M-DIPA		32	93	93		132	93
11) Alkyldimethylamin	30				30		
Summe in Massenteilen	3300	3216	3160	3160	1670	1617	1561
Topfzeit, Minuten	45	35	40	30	50	40	35
Härte Shore A	41	58	27	44	14	40	32
Reissfestigkeit N/mm ²	0.75	1.75	0.80	0.90	0.22	0.68	0.55
Modul 50 %	0.60	1.30	0.23	0.70	0.20	0.50	0.50
Reissdehnung %	64	102	285	89	75	77	65
Weiterreisswiderstand N/mm	0.52	1.96	0.83	0.56	0.19	1.62	0.36

Ergebnis der Versuche: Vernetzte Massen mit den erfindungsgemässen Vernetzern auf Basis der sterisch gehinderten, aromatischen Amine, zeigen wesentlich höhere mechanische Festigkeiten als Massen mit Vernetzern nach dem Stande der Technik.

Patentansprüche

1. Vernetzbare, zweikomponentige Masse auf Basis von Säureanhydridgruppen aufweisenden flüssigen Polymeren als Bindemittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Vernetzungsmittel mindestens ein sterisch gehindertes, aromatisches Amin enthält.
2. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das sterisch gehinderte, aromatische Amin ein Di- oder Polyamin ist, das in Nachbar- oder ortho-Stellungen zu den Stickstoffatomen Substituenten trägt, die aus der Gruppe der linearen oder verzweigten C1- bis C4-Alkylgruppen ausgewählt sind.
3. Masse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das sterisch gehinderte aromatische Diamin oder Polyamin ein Derivat eines mehrkernigen oder kondensierten Aromaten ist.
4. Masse nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das sterisch gehinderte, aromatische Amin ausgewählt ist aus der Gruppe
1,3,5-Trimethyl-2,4-diaminobenzol, 1-Methyl-3,5-diethyl-2,4-diaminobenzol,
1-Methyl-3,5-diethyl-2,6-diaminobenzol, 1,3,5-Triethyl-2,4-diaminobenzol, 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-diaminobenzol, 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 3,3',5,5'-Tetraethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 3,3',5,5'-Tetraisopropyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 3,3'-Dimethyl-5,5'-diethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 3,3'-Dimethyl-5,5'-diisopropyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 3,3'-Diethyl-5,5'-diisopropyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, in beiden Orthostellungen zu den Amingruppen alkylsubstituiertes Produkt aus der säurekatalysierten Reaktion von Anilin mit Formaldehyd, und deren Mischun-

- 14 -

gen.

5. Masse nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das aromatische Amin bis 49 Äquivalentprocente von monofunktionellen, gehinderten, aromatischen Aminen mitenthält, wobei 2,6-Di-isopropylanilin bevorzugt ist.
6. Masse nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Säureanhydridgruppen des Bindemittels zu den Aminogruppen des Vernetzungsmittels im Bereiche von 3 bis 0.6 liegt.
7. Masse nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel ausgewählt ist aus der Gruppe Copolymere von Malein- oder Itaconsäureanhydrid mit olefinisch ungesättigten Monomeren, Additionsprodukte von ungesättigten Anhydriden an Polymere mit einzelnen oder konjugierten Doppelbindungen, Additionsprodukte von ungesättigten Anhydriden an ungesättigte Abbauprodukte von hochmolekularen Naturkautschuken, Styrol-Butadienkautschuken oder thermoplastischen Styrol-Butadien-Isoprenkautschuken, Additionsprodukte, welche erhalten werden durch radikalische Graftreaktionen von olefinisch ungesättigten Anhydriden an ein flüssiges Polymer, polymeres Esteranhydrid, welches erhalten wird durch Veresterung von Polyolen mit Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäuredianhydrid, Benzoltetracarbonsäuredianhydrid, Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid, und Gemische dieser Bindemittel.
8. Masse nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel ein Addukt von Maleinsäureanhydrid an Polymere oder Copolymere des Polybutadiens ist.
9. Masse nach Anspruch 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet,

dass das Bindemittel ein Molekulargewicht von 500 bis 50 000 aufweist.

10. Masse nach Anspruch 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel ein Gemisch von polyfunktionellen und monofunktionellen anhydridgruppenhaltigen Polymeren, mit einem mittleren Gehalt von wenigstens 1.5 Anhydridgruppen pro Polymermolekül ist.
11. Masse nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel neben Anhydridgruppen noch andere funktionelle Gruppen enthält.
12. Masse nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass maximal 49 Äquivalentprozent des sterisch gehinderten, aromatischen Amins durch einen mono-, di- oder polyfunktionellen, primären, aliphatischen Alkohol mit Äquivalentgewicht von 30 bis 3000 ersetzt sind.
13. Masse nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Masse bezogen auf 100 Massenteile Binde- und Vernetzungsmittel bis 2 Massenteile eines tertiären Amins als Katalysator enthält.
14. Masse nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Zusatzstoffe anorganische und organische Füllstoffe, Pigmente, Metallpulver, Farbstoffe, Russ, pyrogene Kieselsäure, kurzgeschnittene Fasern, Gummipulver, Weichmacher, Extenderöle, Bitumen, Harze, nicht-reaktive Polymere, reaktive Modifizierungsmittel, klebrigmachende Harze, Haftvermittler, Silane, Netzmittel, Silikonöle, flammhemmende Zusätze, Alterungsschutzmittel, Lichtschutzmittel, Korrosionsschutzmittel, Geruchsstoffe, fungistatisch und bakteriostatisch wirksame Stoffe, Thixotropiemittel, Treibmittel und Schaumstabilisatoren, Lösungs-

- 16 -

mittel enthält.

15. Verfahren zur Herstellung von Massen gemäss den Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass man die Bestandteile homogen vermischt und bei Temperaturen zwischen 0 und 50 °C, bevorzugt bei Temperaturen zwischen 10 und 35 °C, aushärten lässt.
16. Verwendung von sterisch gehinderten aromatischen Aminen als Vernetzungsmittel zur Herstellung von vernetzbaren zweikomponentigen Massen auf Basis von Säureanhydridgruppen aufweisenden flüssigen Polymeren.
17. Verwendung der Massen gemäss den Ansprüchen 1 bis 16 zur Herstellung von Giessmassen, Extrusionsmassen, Vergussmassen, Klebmassen und Dichtmassen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CH 93/00182

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁵ C 09 J 113/00; C 09 J 157/10; C 08 C 19/36; C 08 F 8/32

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)

Int.Cl.⁵ C 09 J; C 08 C; C 08 F; C 08 J

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 practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	EP, A, 0 149 354 (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY) 24 July 1985 see claim 1	1
A	EP, A, 0 359 926 (HULS AG) 28 March 1990 see claims 1,11 & DE, A, 3 830 895 cited in the application	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C☐ 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:

12 October 1993 (12.10.93)

Date of mailing of the international search report:

21 October 1993 (21.10.93)

Name and mailing address of the ISA:

European Patent Office

Authorized officer:

Facsimile No.:

Telephone No.:

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

CH 9300182
SA 76349

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

12/10/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0149354	24-07-85	AU-B- 565965	01-10-87
		AU-A- 3788585	09-08-85
		CA-A- 1221490	05-05-87
		DE-A- 3474409	10-11-88
		WO-A- 8503221	01-08-85
		JP-B- 5035122	25-05-93
		JP-T- 61500911	08-05-86
		US-A- 4672081	09-06-87

EP-A-0359926	28-03-90	DE-A- 3830895	15-03-90
		JP-A- 2117940	02-05-90
		US-A- 5057553	15-10-91

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/CH 93/00182

Internationales Aktenzeichen

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 C09J113/00; C09J157/10; C08C19/36; C08F8/32		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C09J ; C08C ; C08F ; C08J	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ^o	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	EP,A,0 149 354 (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY) 24. Juli 1985 siehe Anspruch 1	1
A	EP,A,0 359 926 (HULS AG) 28. März 1990 siehe Ansprüche 1,11 & DE,A,3 830 895 in der Anmeldung erwähnt	1
^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ : "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 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 nahelegend ist "A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
12.OKTOBER 1993		21. 10. 93
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
EUROPAISCHES PATENTAMT		VAN HUMBEECK F.

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

CH 9300182
SA 76349

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

12/10/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0149354	24-07-85	AU-B- 565965	01-10-87
		AU-A- 3788585	09-08-85
		CA-A- 1221490	05-05-87
		DE-A- 3474409	10-11-88
		WO-A- 8503221	01-08-85
		JP-B- 5035122	25-05-93
		JP-T- 61500911	08-05-86
		US-A- 4672081	09-06-87
EP-A-0359926	28-03-90	DE-A- 3830895	15-03-90
		JP-A- 2117940	02-05-90
		US-A- 5057553	15-10-91

EPO FORM P003

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82