

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 356 875 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **05.05.93**

(51) Int. Cl.⁵: **C08F 4/00, C09D 157/00**

(21) Anmeldenummer: **89115431.2**

(22) Anmeldetag: **22.08.89**

Verbunden mit 89909733.1/0431026
(europäische
Anmeldenummer/Veröffentlichungsnummer)
durch Entscheidung vom 04.12.91.

(54) **Neue radikalisch polymerisierbare Mehrstoffgemische und Ihre Verwendung (I).**

(30) Priorität: **31.08.88 DE 3829438**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.03.90 Patentblatt 90/10

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
05.05.93 Patentblatt 93/18

(94) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(56) Entgegenhaltungen:
FR-A- 1 242 899

**DIE MAKROMOLEKULARE CHEMIE, Band 93,
1966, Seiten 69-108, Basel, CH; L. HORNER
et al.: "Autoxydationsstudien an
N,N-dialkylierten Anilinderivaten"**

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien
Henkelstrasse 67
W-4000 Düsseldorf 13(DE)**

(72) Erfinder: **Huwer, Thomas, Dr.
Pfeifferstrasse 45
W-4000 Düsseldorf 12(DE)
Erfinder: Fischer, Herbert, Dr.
Am Nettchesfeld 14
W-4000 Düsseldorf 13(DE)
Erfinder: Emmerling, Winfried, Dr.
Lärchenweg 6
W-4006 Erkrath 2(DE)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue formgebend verarbeitbare radikalisch polymerisierbare Mehrstoffgemische, die beispielsweise als fließ- bzw. streichfähige oder als pastöse Massen zum Einsatz kommen und dann unter Umgebungsbedingungen und Auslösung der Polymerisationsreaktion aushärten. Anwendungstechnisch gesehen betrifft die Erfindung dabei nahezu alle Gebiete des Einsatzes radikalisch polymerisierbarer bzw. härtbarer Massen. Beispielhaft seien erwähnt Klebstoffe, Dichtungsmassen, der gezielte Aufbau von Kunststoffformteilen, die Oberflächenbeschichtung mit lufthärtenden insbesondere lösungsmittelfreien Lacksystemen und dergleichen.

Die Peroxid- bzw. Hydroperoxid-initiierte Härtung olefinisch ungesättigter Systeme bedarf insbesondere dann aus mehreren Komponenten zusammengesetzter Aktivatorsysteme, wenn die Reaktionsauslösung bei niederen Temperaturen beispielsweise bei Raumtemperatur oder nur schwach erhöhten Temperaturen erfolgen soll. Bekannt ist, daß ausgewählten tertiären Aminverbindungen mit partieller aromatischer Substitution am N-Atom eine solche Aktivatorfunktion zukommt. Bekannte Aktivatoren für die Polymerisationsauslösung beispielsweise mittels Benzoylperoxid sind insbesondere Dimethylanilin und Dimethyl-p-Toluidin.

Eine ganz andere bekannte Aktivatorklasse für die oxidative Polymerisationsauslösung bestimmter ungesättigter Systeme, nämlich trocknender Öle, sind im System wenigstens anteilsweise lösliche Metallverbindungen solcher Metalle, die mit mehreren Wertigkeitsstufen auftreten können und über intermediär auftretende Wertigkeitsverschiebungen bei Interaktion mit weiteren Komponenten des System die Startreaktion beschleunigen. Schon seit langem sind derartige in organischen Lösungsmitteln und/oder in Bindemitteln hinreichend lösliche Metallverbindungen solcher Metalle als sogenannte Trockenstoffe zur Lufttrocknung von Anstrichmitteln, Firnissen und dergleichen auf Basis ungesättigter Öle bekannt. In Betracht kommen hier insbesondere hinreichend öllösliche Verbindungen solcher Übergangsmetalle, die zum Auftreten in mehreren Wertigkeitsstufen befähigt sind. Die Fähigkeit zur Härtungsbeschleunigung ist bei den einzelnen Komponenten unterschiedlich stark ausgeprägt, vornehmlich kommen Verbindungen des Kobalts und/oder des Mangans in Betracht, aber auch Eisen wirkt härtungsbeschleunigend. Daneben und insbesondere in Kombination mit diesen hochwirksamen metallischen Komponenten können vergleichbare Verbindungen anderer Metalle eingesetzt werden, die gegebenenfalls auch zur Ausbildung mehrerer Wertigkeitsstufen befähigt sind. Eine ausführliche Darstellung solche Systeme findet sich beispielsweise in "Ullmann, Encyklopädie der technischen Chemie", 4. Auflage, Band 23 (1983), 421 bis 424.

Bekannt ist weiterhin, daß die beiden hier geschilderten Typen von Promotoren für die radikalische Polymerisationsauslösung durch Interaktion zu einer Wirkungsverstärkung führen können. So betrifft beispielsweise die Veröffentlichung von L. HORNER et al. "Autoxidationsstudien an N,N-dialkylierten Anilinderivaten", Makromolekulare Chemie 93 (1966), 69 bis 108, Untersuchungen zur Beschleunigung der spontanen Autoxidation solcher N-dialkylsubstituierter Arylaminverbindungen in reinem hochtrockenem Sauerstoffgas. In der ersten Stufe der spontanen Autoxidation bildet sich bei Einwirkung von getrocknetem Reinstsauerstoff die Aminhydroperoxidverbindung an α -ständigen aliphatischen CH-Gruppen. Diese spontane Autoxidation der N,N-dialkylierten Arylamine verläuft nur langsam. Die Mitverwendung von Kobalt-II-Verbindungen und in geringerem Maß die Mitverwendung von Eisen-III-Salzen führt nach den Angaben dieser Veröffentlichung zur Aktivierung der Autoxidation. In weiteren Arbeiten dieser Veröffentlichung wird gezeigt, daß auch der Essigsäure eine ausgesprochene Beschleunigungswirkung der Autoxidation an der tert.-Aminverbindung zuzusprechen ist, stärkere Säuren wie Trichloressigsäure oder Mineralsäuren bilden dagegen echte tert.-Ammoniumsalze, die nicht autoxidabel sind. Der gemeinsame Einsatz von Kobaltionen und Essigsäure führt unter Einwirkung von Reinstsauerstoff zur lebhaft katalysierten Autoxidation von Dialkylanilinverbindungen.

Die zitierte Veröffentlichung beschreibt schließlich einige Untersuchungen zur Auslösung der Polymerisation von Vinylverbindungen durch das System Dimethylanilin/Reinst-Sauerstoff/Kobaltsalz. Mit diesem System können jeweils hochreines Acrylnitril, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und Styrol polymerisiert werden. Die Startreaktion wird als Redoxkatalyse gedeutet, bei der molekularer Sauerstoff die Rolle des Oxidationsmittels übernimmt. Irgendwelche Hinweise auf eine praktische Brauchbarkeit der untersuchten Mehrstoffsysteme für den Einsatz in der Polymerisationstechnik finden sich in der genannten Veröffentlichung nicht. Tatsächlich haben aber auch diese seit nahezu 25 Jahren der Fachwelt zugänglichen theoretischen Arbeiten keinen Anstoß zu ihrer Umsetzung in die Praxis gegeben.

Die Erfindung geht von der Aufgabe aus, unter Benützung des geschilderten vorbekannten Wissens zu mehrkomponentigen Redoxsystemen eine neue Klasse von Aktivatorsystemen zu entwickeln, die zur Polymerisationsauslösung an olefinisch ungesättigten Systemen in neuartiger und vereinfachter Weise Einsatz finden können. Die neuen Aktivatorsysteme sollen bei Ausschluß von Sauerstoff und Wasser zu

nicht-reaktiven Stoffgemischen führen, die in Abmischung mit den olefinisch ungesättigten polymerisierbaren Komponenten nicht polymerisieren und somit lagerfähig sind, und zwar sowohl in Form von einkomponentigen Systemen wie auch in Form von mehrkomponentigen Systemen. Den neuen Aktivatorsystemen soll andererseits die Fähigkeit immanent sein, durch Zutritt von Wasser und Sauerstoff aktivierbar zu sein. Diese Aktivierung soll in bevorzugten Ausführungsformen schon bei Raumtemperatur eintreten, gegebenenfalls ist eine mäßige Temperaturerhöhung vorgesehen. Ein besonders wichtiger Aspekt der Erfindung richtet sich auf Mehrstoffsysteme der genannten Art, die einfach durch Zutritt von Umgebungsluft mit ihrem stets vorhandenen Gehalt an Feuchtigkeit und Sauerstoff bei Raumtemperatur oder nur mäßig erhöhten Temperaturen zur Auslösung der Startreaktion einer radikalischen Polymerisation ungesättigter Systeme befähigt sind.

Gegenstand der Erfindung sind dementsprechend in einer ersten Ausführungsform formgebend verarbeitbare radikalisch polymerisierbare Mehrstoffgemische enthaltend ethylenisch ungesättigte polymerisierbare Verbindungen gewünschtenfalls in Abmischung mit löslichen und/oder unlöslichen Füllstoffen sowie

ein durch Sauerstoffzutritt initiiertes Aktivatorsystem

wobei das Kennzeichen der Erfindung darin liegt, daß diese Mehrstoffgemische ein durch Zutritt von Sauerstoff und Wasser, insbesondere durch Einwirkung von Umgebungsluft initiiertes Aktivatorsystem auf Basis der nachfolgenden Hauptkomponenten enthält:

N-alkylsubstituierte tert.-Arylamine mit wenigstens einer alpha-ständigen aliphatischen CH-Bindung

im System wenigstens anteilsweise lösliche Metallverbindungen für die Trocknungsbeschleunigung ungesättigter Öle sowie

bei Feuchtigkeitszutritt zur freien Carbonsäure hydrolysierbare Verbindungen schwach saurer Carbonsäuren mit pK_s -Werten nicht kleiner als etwa 0,9.

Der Kern des erfindungsgemäßen Handelns liegt damit in der Auswahl des bestimmten und in dieser Kombination erstmalig beschriebenen Aktivatorsystems. Dieses System unterscheidet sich von den durch L. HORNER et al. beschriebenen Aktivatorsysteme insbesondere durch die Auswahl der dritten zuvor beschriebenen Komponente. Erfindungsgemäß liegt nicht - wie bei der von HORNER untersuchten Essigsäure - die freie Carbonsäure als solche vor, es werden vielmehr Carbonsäurederivate eingesetzt, die als solche keine freie Carboxylgruppe aufweisen, jedoch bei Feuchtigkeitszutritt zur freien Carbonsäure hydrolysierbar sind. Die sich damit für die Praxis ableitenden Vereinfachungen und erweiterten Arbeitsmöglichkeiten leuchten sofort ein:

Der zur Polymerisationsauslösung im erfindungsgemäßen Sinne geforderte Aktivierungszustand benötigt das Zusammenwirken des aromatischen Amins und der im System wenigstens anteilsweise löslichen Metallverbindung mit der freien Carbonsäure. Dadurch, daß die freie Carbonsäure aber nicht als solche, sondern in verkappter Form eingebracht wird, wird ein zusätzlicher Freiheitsgrad bezüglich der Inhibierung des Gesamtsystems geschaffen. Der vollständige Ausschluß von Sauerstoff bzw. die entsprechende Beseitigung von Sauerstoff aus Mehrstoffgemischen ist bekanntlich im Rahmen des praktisch technischen Handelns nicht sinnvoll zu verwirklichen. Startersysteme, die molekularen Sauerstoff in eine reaktionsauslösende Zwischenstufe überführen - bzw. solche Startersysteme enthaltende polymerisierbare Stoffgemische - sind immer vergleichsweise durch unerwünschte Nebenreaktionen gefährdet. Die erfindungsgemäß gegebene Möglichkeit zur zusätzlichen Systeminhibierung durch Feuchtigkeitsausschluß erhöht die Sicherheit bei der Herstellung, der Handhabung, der Lagerung und beim Einsatz der luftempfindlichen Systeme. Durch geeignete Hilfsmaßnahmen, die nachfolgend noch geschildert werden, können die hier gegebenen Freiheitsgrade noch vergrößert werden. Möglich wird damit insbesondere auch die einkomponentige Herstellung und Lagerung der polymerisierbaren Massen als nicht-reaktives 1-Komponenten-Gemisch. Durch einfachen Luftzutritt bei Umgebungstemperatur oder äußerstenfalls mäßig erhöhten Temperaturen gelingt die Aktivierung des Startersystems und damit die Reaktionsauslösung im Gesamtsystem zur formstabilen Aushärtung. Der für die formgebende Verarbeitung benötigte offene Zeitraum des Systems kann durch weitere noch geschilderte Maßnahmen des erfindungsgemäßen Handelns weitgehend frei bestimmt werden. Erfindungsgemäß zusammengestellte Mehrstoffsysteme bekommen damit praktische Bedeutung im weitesten anwendungstechnischen Sinne.

Im nachfolgenden werden zunächst die drei Hauptkomponenten des erfindungsgemäß verwendeten Aktivatorsystems im einzelnen beschrieben.

N-alkylsubstituierte tert.-Arylamine

Geeignet sind alle entsprechenden Verbindungen mit wenigstens einer alpha-ständigen aliphatischen CH-Bindung. Die erfindungsgemäß eingesetzten Aminkomponenten entsprechen insbesondere der nach-

folgenden allgemeinen Formel I



in der R_1 einen gegebenenfalls substituierten Arylrest bedeutet, R_2 die Bedeutung von R_1 hat oder aber auch einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest bedeutet. Dieser Alkylrest kann dabei geradkettig oder verzweigt sein. R_3 bedeutet einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest, der auch substituiert sein kann, dem in R_2 gegebenenfalls vorliegenden Alkylrest gleich oder von ihm verschieden ist, sich jedoch auf jeden Fall dadurch auszeichnet, daß in Alpha-Stellung zum N wenigstens ein H-Atom vorliegt.

Der bevorzugte Arylrest ist der Phenylrest, der seinerseits auch substituiert sein kann, und zwar insbesondere alkylsubstituiert sein kann. Die in R_3 und gegebenenfalls R_2 vorliegenden Alkylreste enthalten bevorzugt jeweils bis zu etwa 10 insbesondere bis zu etwa 6 C-Atome. Entsprechenden C_{1-3} -Resten und hier insbesondere wiederum dem Methylrest kommen besondere Bedeutung zu. In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Reste R_2 und R_3 entsprechende gegebenenfalls substituierte Alkylreste und der Rest R_1 ein gegebenenfalls substituiertes Phenylrest, so daß N,N-dialkylsubstituierten Anilinverbindungen, die auch im Phenylring alkyliert sein können im allgemeinen der Vorzug gegeben wird. Die wichtigsten Komponenten im erfindungsgemäßen Sinne sind das Dimethylanilin und insbesondere das Dimethyl-p-Toluidin.

Grundsätzlich gelten für die Aktivität bzw. die Aktivierbarkeit dieser tert.-Aminverbindungen die von L. HORNER et al. a. a. O. angegebenen Gesetzmäßigkeiten: Kernsubstituenten beeinflussen die Autoxidationsgeschwindigkeit des Dimethylanilins. Elektronendonatoren erhöhen die Autoxidabilität desamins, elektrophile Substituenten setzen sie herab. p-Toluidinverbindungen sind dementsprechend reaktiver als die sonst strukturgleichen Anilinderivate. Auch bezüglich der Alkylsubstituenten in R_3 und gegebenenfalls R_2 gelten die von HORNER angegebenen allgemeinen Gesetzmäßigkeiten. Die Methylgruppe ist der Oxidation zum Hydroperoxid ungleich leichter zugänglich als alle anderen N-Alkylsubstituenten. Grundsätzlich gelten hier auch die bekannten Ergebnisse aus der Einwirkung von Dibenzoylperoxid auf tertiäre Amine wie sie in der zitierten Literaturstelle referiert sind.

Im System wenigstens anteilsweise lösliche Metallverbindungen

Wie bereits ausgeführt, zeichnen sich die wichtigsten Trockenstoffe der betroffenen Art dadurch aus, daß vor allem Metallverbindungen solcher Metalle eingesetzt werden, die in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten können. Besonders aktiv können hier ausgewählte Vertreter der Übergangsmetalle sein. Der jeweiligen Auswahl des Metalls kann unter anderem geschwindigkeitsbestimmender Charakter zur Polymerisationsauslösung aufgrund einer gewissen Temperaturabhängigkeit des reaktiven Eingriffs dieser Metallkomponente in das Gesamtgeschehen zukommen. Bei Raumtemperatur hochaktive Komponenten leiten sich insbesondere vom Kobalt und/oder Mangan ab. Auch dem Eisen kommt im Bereich von Raumtemperatur eine gewisse - wenn auch schwächere - Reaktionsbeschleunigung zu. Andere Metallkomponenten beispielsweise solche auf Basis von Vanadium können durch Temperaturerhöhung in ihrer Aktivität so gesteigert werden, daß kurzfristig die Polymerisationsreaktion ausgelöst werden kann.

Für das für viele Anwendungsgebiete besonders vorteilhafte Arbeiten bei Raumtemperatur eignen sich insbesondere Kobalt- und/oder Manganverbindungen, gegebenenfalls in Abmischung mit weiteren metallischen Komponenten wie Verbindungen des Blei, Cer, Calcium, Barium, Zink und/oder Zirkon. Es kann hier auf die einschlägige Fachliteratur verwiesen werden, vergleiche beispielsweise die zitierte Veröffentlichung in "Ullmann" a. a. O. sowie die dort angegebene Vor-Literatur.

Die hier betroffenen Metalle werden in Form solcher Verbindungen eingesetzt, daß sie wenigstens anteilsweise im Gesamtsystem löslich sind. Es kommen dabei sowohl seifenartige Metallverbindungen als auch in anderer Form insbesondere komplex an organische Reste gebundene Typen in Betracht. Typische Beispiele für das Arbeiten im Sinne des erfindungsgemäßen Handelns ist die Verwendung entsprechender Metallnaphthenate bzw. Metallacetylacetonate. Besteht eine hinreichende Löslichkeit von anorganischen Salzen im System dann ist allerdings auch die Verwendung solcher anorganischer Systeme möglich. Ein typisches Beispiel hierfür ist das Eisenchlorid, das bei seinem Einsatz im erfindungsgemäßen System eine deutlich beschleunigende Wirkung zeigt.

Es kann zweckmäßig sein, die Metallverbindungen jeweils in einer niedrigen Wertigkeitsstufe des Metalls – beispielsweise also als Kobalt (II) oder Mangan (II) – einzusetzen. In anderen Fällen eignet sich auch die Verwendung der Metallverbindung in der höheren Wertigkeitsstufe des Metalls. So wird beispielsweise Eisenchlorid bevorzugt in Form des Fe^{3+} – Salzes verwendet.

Verkappte, bei Feuchtigkeitzutritt hydrolysierbare Carbonsäureverbindung

Entscheidende Bedeutung kommt bei der Auswahl dieser Komponenten zunächst der Azidität der freien Carbonsäure zu. Der pK_S – Wert der freien Säure soll nicht kleiner sein als etwa 0,9, der bevorzugte Grenzwert liegt bei etwa 1.

Werden deutlich stärker saure Komponenten verwendet, dann kommt die Reaktionsbeschleunigung zum Stillstand. Ersichtlich wird das an den folgenden Beispielen: Der pK_S – Wert der Trichloressigsäure liegt bei etwa 0,6. Der Zusatz von Trichloressigsäure in verkappter oder unverkappter Form zum System zerstört die Fähigkeit des erfindungsgemäß eingesetzten Initiator – Mehrstoffsystems zur Auslösung von Polymerisationsreaktionen. Dichloressigsäure ist demgegenüber eine schwächere Carbonsäure. Ihr pK_S – Wert liegt bei etwa 1,3. Diese Dichloressigsäure ist zur Auslösung von Polymerisationsreaktionen im Sinne des erfindungsgemäßen Handelns sehr gut geeignet. Stark saure Mineralsäuren, beispielsweise Salzsäure, stören ebenfalls die Fähigkeit zur Polymerisationsauslösung durch die erfindungsgemäß verwendeten Aktivatorsysteme. Essigsäure bzw. zur Essigsäure hydrolysierbare Derivate – pK_S – Wert der Essigsäure etwa 4,76 – eignet sich hervorragend zur beschleunigten Reaktionsauslösung.

Die Obergrenze des pK_S – Wertes kann im Bereich sehr schwach saurer Verbindungen – als freie Carbonsäure bestimmt – gesehen werden. Zahlenmäßig liegt damit die Obergrenze bei pK_S – Werten von etwa 13, bevorzugt bei etwa 11,5. Besonders geeignet sind allerdings solche Carbonsäuren, die im hydrolysierten Zustand pK_S – Werte bis etwa 8, vorzugsweise bis etwa 6 oder 7 aufweisen. Besonders wirkungsvolle Komponenten der hier betroffenen Art leiten sich dann von Carbonsäuren ab, die im hydrolysierten Zustand pK_S – Werte im Zahlenbereich von etwa 1 bis 6 oder 7 besitzen.

Die erfindungsgemäß in verkappter Form einzusetzenden Carbonsäuren können eine oder mehrere Carboxylgruppen aufweisen. Die Konstitution der Säure als solche ist – der richtige pK_S – Wert vorausgesetzt – nicht so sehr der entscheidende Parameter. Für die praktische Anwendbarkeit der Erfindung steht die zuverlässige Zugänglichkeit der vollverkappten Form der jeweiligen Carbonsäure im Vordergrund der Überlegungen. In der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird darauf geachtet, daß im Einsatzgemisch keine freien Carboxylgruppen vorliegen, sondern sich erst während der Verarbeitung durch hydrolytische Abspaltung des verkappenden Molekülteils ausbilden. Aus präparativer Sicht kann es dementsprechend vorteilhaft sein, Carbonsäuren mit 1 bis 4 Carboxylgruppen und insbesondere mit 1 oder 2 Carboxylgruppen der hier betroffenen Komponente zugrunde zu legen. Der Einsatz von verkappten Monocarbonsäuren kann besonders einfach sein, weil hier die Bedingung der Beseitigung freier Carboxylgruppen besonders einfach eingestellt werden kann. Auch die Auswahl der jeweils betroffenen Carbonsäure wird weitgehend durch entsprechende Zweckmäßigkeitsüberlegungen bestimmt. Leicht zugängliche Carbonsäuren wie niedere aliphatische Carbonsäuren oder entsprechende aromatische mono – oder polyfunktionelle Carbonsäuren sind geeignete Komponenten. Geeignete aliphatische Carbonsäuren sind die C_{1-18} – bevorzugt C_{1-10} – Monocarbonsäuren, wobei der Essigsäure wiederum besondere Bedeutung zukommen kann. Geeignete aromatische Carbonsäuren sind die Benzoesäure oder entsprechende Polycarbonsäuren beispielsweise die Trimellith – oder die Pyromellithsäure. Wie am Beispiel der Dichloressigsäure gezeigt, eignen sich auch substituierte Säuren dieser Art, sofern ihr pK_S – Wert den angegebenen Grenzbedingungen entspricht.

Ein wesentlicher Kern der erfindungsgemäßen Lehre ist, diese schwachen Carbonsäuren in Form ihrer hydrolyselabilen Derivate einzusetzen. Geeignet sind insbesondere entsprechende Derivate schwach saurer Carbonsäuren der allgemeinen Formel II

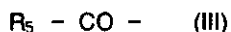


in der R_4 einen gegebenenfalls substituierten Alkyl – , Cycloalkyl – oder Arylrest bedeutet und X einen – unter gleichzeitiger Bildung der freien Säure R_4COOH – bei höchstens schwach erhöhten Temperaturen durch Hydrolyse abspaltbaren schwach sauren, praktisch neutralen oder äußerstensfalls sehr schwach basischen Rest bedeutet. Diese Einschränkung in der Definition des Restes X stellt sicher, daß tatsächlich bei der Reaktionsauslösung die schwache Säure R_4COOH die von ihr zu übernehmende Aufgabe erfüllen kann. Geeignete hydrolyselabile Derivate der schwachen Carbonsäuren sind beispielsweise ihre Anhydride oder ihre gemischten Anhydride mit anderen schwachen Carbonsäuren, wobei insbesondere auch diese

anderen schwachen Carbonsäuren die zuvor angegebenen pK_s - Grenzwertbedingungen erfüllen. Besonders geeignet können gemischte Anhydride bzw. Ester der erfindungsgemäß definierten schwachen Carbonsäuren mit Hydroxiverbindungen solcher Heteroatome sein, die nach der Hydrolyse zu keiner Störung des Aciditätsniveaus im erfindungsgemäßen System führen. Geeignet sind hier insbesondere die im nachfolgenden noch geschilderten gemischten Anhydride bzw. Ester mit entsprechenden Verbindungen des Bors und/oder des Siliciums.

Über die Hydrolysestabilität der eingesetzten verkappten Carbonsäureverbindung kann Einfluß auf die Geschwindigkeit des Reaktionsablaufs genommen werden. Hier eröffnen sich reaktionsbeeinflussende Möglichkeiten, die eine Anpassung des Polymerisationsablaufs an den jeweiligen Anwendungszweck ermöglichen. Lediglich beispielhaft sei das wie folgt erläutert: Eine verkappte Carbonsäureverbindung im Sinne des erfindungsgemäßen Handelns ist Essigsäureanhydrid. Die Reaktionsbeschleunigung bei der Polymerisationsauslösung durch molekularen Sauerstoff insbesondere durch Luftzutritt wird jedoch erst nach hinreichender Hydrolyse durch die freie Essigsäure bewirkt. Eine solche Hydrolyse des Anhydrids in situ im Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur und Einwirkung von Umgebungsluft mit ihrem beschränkten Feuchtigkeitsgehalt kann ein vergleichsweise langwieriger Prozeß sein. Einerseits wird hierdurch der offene Zeitraum des Reaktivsystems verlängert, andererseits kann dadurch die Abbindung des Reaktivsystems im Einzelfall unangemessen verzögert werden. Werden statt dessen vergleichsweise hydrolyselabile Verbindungen eingesetzt - beispielsweise solche von der im nachfolgenden beschriebenen Art - dann gelingt die Anregung des Gesamtsystems wirkungsvoll bereits in vergleichsweise kurzen Zeiträumen.

Unter Berücksichtigung dieser Überlegung kommen für die Bedeutung des Restes X aus der allgemeinen Formel II insbesondere die folgenden Bedeutungen in Betracht:
 Reste der nachfolgenden allgemeinen Formel III



in der der Rest R_5 gleich oder verschieden ist von dem Rest R_4 aus der allgemeinen Formel II und dabei insbesondere Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeutet, wobei alle diese Reste auch mit der Maßgabe substituiert sein können, daß die bei der Hydrolyse entstehende freie Carbonsäure R_5COOH wenigstens der genannten unteren Grenze für den pK_s - Wert entspricht.

Als vergleichsweise hydrolyselabile Komponenten eignen sich gemischte Anhydride bzw. Ester mit Hydroxylgruppen enthaltenden Borverbindungen. Bevorzugt entspricht bei dieser Klasse von Verbindungen der Rest X aus der allgemeinen Formel II dem im nachfolgenden definierten Rest der allgemeinen Formel IV



In dem Molekülteil gemäß dieser allgemeinen Formel IV können die Reste Z gleich oder verschieden sein und dabei insbesondere einen Rest $R_5 - CO - O$ und/oder Alkyl-, Cycloalkyl- und/oder Arylreste bedeuten, die ihrerseits gegebenenfalls auch substituiert und/oder auch über ein Sauerstoffatom an das Bor gebunden sein können. R_5 hat dabei die im Zusammenhang mit der allgemeinen Formel III erläuterte Bedeutung. x ist 0 oder eine ganze Zahl und hat insbesondere den Wert von 0 bis 2. Eine besonders wichtige verkappte schwache Carbonsäure für das erfindungsgemäße Arbeiten leitet sich von Verbindungen der allgemeinen Formel II ab, in denen X den Rest der allgemeinen Formel IV darstellt, wobei x die Zahl 1 bedeutet und die Reste Z die Bedeutung von $R_4 - CO - O$ haben. Ein charakteristischer Vertreter dieser Stoffklasse ist Tetraacetoxydiboroxan, das sich als besonders wirkungsvolle, leicht herstellbare und leicht stabilisierbar verkappte, gleichwohl mittels Umgebungsluft rasch hydrolysierbare Carbonsäureverbindung erwiesen hat.

Eine weitere besonders geeignete Stoffklasse dieser verkappten Carbonsäureverbindungen leitet sich von analogen Verbindungen des Siliciums im Rest X ab. Verbindungen dieses Typs entsprechen der allgemeinen Formel II, wobei hier X die Bedeutung der nachfolgenden allgemeinen Formel V hat.



5

Z kann hier die gleiche Bedeutung wie zur Formel IV angegeben haben. y hat vorzugsweise einen Wert von 0 bis etwa 10 und insbesondere einen Wert von 0 bis etwa 5. Aus präparativen Gründen kann es zweckmäßig sein, daß bei Verbindungen dieses Typs ein Anteil der Reste Z durch Kohlenwasserstoffreste insbesondere durch Alkylreste und hier insbesondere durch Niedrig-Alkylreste wie Methyl gebildet wird. In einer bevorzugten Ausführungsform liegen in dem Molekülteil der allgemeinen Formel V an wenigstens einigen bevorzugt an allen Siliciumatomen jeweils zwei Alkylreste insbesondere zwei Methylreste vor. Komponenten dieser Art sind präparativ besonders einfach zugänglich, dementsprechend sind die dazu gehörigen verkappten Verbindungen der allgemeinen Formel II besonders einfach zugänglich.

Als Verbindungen der allgemeinen Formel II, in denen X die Bedeutung der allgemeinen Formel IV oder V hat, können bezüglich der Indexzahlen x bzw. y bestimmte ganzzahlige Komponenten vorliegen, wie es für den Fall des Tetraacetoxydiboroxans bereits angegeben ist. Es können aber auch homologe Stoffmischungen bezüglich dieser Reste IV und insbesondere bezüglich des Restes V eingesetzt werden, so daß x und insbesondere y als Durchschnittswert keinen ganzzahligen Werten zu entsprechen haben.

Aktivatorsysteme aus den hier geschilderten drei Hauptkomponenten aromatische Aminverbindung, wenigstens anteilsweise löslicher metallischer Trockenstoff und verkappte zur Hydrolyse befähigte schwache Säure sind in der Lage, nach Aufnahme von Feuchtigkeit und Sauerstoff aus der Umgebungsluft alle die radikalisch polymerisierbaren olefinisch ungesättigten Systeme zu initiieren, die bisher mit den verschiedenartigsten insbesondere peroxidischen Startersystemen eingesetzt werden. Zur Definition der weiteren Bestandteile der erfindungsgemäß beschriebenen formgebend verarbeitbaren radikalisch polymerisierbaren Mehrstoffgemische kann insoweit auf die umfangreichen Angaben der einschlägigen Literatur Bezug genommen werden, die sich mit der Herstellung und Verarbeitung von Systemen beschäftigt, die auf Basis olefinisch ungesättigter radikalisch polymerisierbarer Verbindungen aufgebaut sind. In der Fachwelt steht heute eine außerordentlich große Zahl von Stoffsystemen dieser Art zur Verfügung, die auf den jeweiligen Einsatzzweck in ihren Eigenschaften zugeschnitten sind. Grundsätzlich kann das erfindungsgemäße Prinzip der Reaktionsauslösung durch Einwirkung von Sauerstoff, insbesondere durch einfache Einwirkung von Umgebungsluft überall dort zum Einsatz kommen, wo eine störende Interaktion mit den geschilderten Hauptkomponenten des erfindungsgemäß verwendeten Aktivatorsystems ausgeschlossen ist. Allgemeines chemisches Wissen gibt unter Berücksichtigung der zuvor geschilderten Gesetzmäßigkeiten für das erfindungsgemäße Handeln hinreichende Anweisung, inwieweit im einzelnen speziell ausgewählte Systeme verwertbar sind oder wie sie im Rahmen der Erfindung eingesetzt werden müssen, um die Bedingung des erfindungsgemäßen Handelns zu erfüllen. Am nachfolgenden Beispiel wird das ersichtlich: Polymerisierbare Komponenten und gegebenenfalls lösliche und/oder unlösliche Füllstoffe sowie die erfindungsgemäßen Aktivatorsysteme enthaltende Stoffgemische können als unter Luftausschluß nicht-reaktives 1-Komponenten-System ausgebildet sein, sofern sichergestellt ist, daß im Stoffgemisch keine Bestandteile vorliegen, die zu unerwünschter vorzeitiger Abreaktion wenigstens einer der Hauptkomponenten des erfindungsgemäßen Systems führen. So ist es für die Ausbildung von 1-Komponenten-Systemen insbesondere wichtig, daß die Gesamtsysteme frei sind von reaktiven Gruppen, insbesondere in der Form reaktiver Wasserstoffatome, wie sie beispielsweise in Form von Hydroxyl- und/oder Carboxylgruppen vorliegen. Solche Reaktivgruppen mit aktiven Wasserstoffatomen stören immer dann, wenn sie zur vorzeitigen Freisetzung der maskierten schwach sauren Carbonsäuren führen.

Die Gegenwart solcher reaktiven Gruppen macht allerdings das Arbeiten mit den erfindungsgemäßen Startersystemen keineswegs unmöglich. Hier ergibt sich beispielsweise die Möglichkeit des Arbeitens im Mehrkomponentensystem. Sollen beispielsweise im Gesamtsystem Mischungskomponenten mitverwendet werden, die aktive Wasserstoffatome - z. B. in Form freier Carboxyl- und/oder Hydroxylgruppen - enthalten, so wird in dieser Ausführungsform das erfindungsgemäß einzusetzende Mehrstoffgemisch als Mehrkomponentensystem vorgesehen. Hierbei ist darauf zu achten, daß die Mischungsbestandteile mit reaktiven Wasserstoffatomen im Mehrkomponentensystem getrennt von den maskierten schwachen Carbonsäuren des erfindungsgemäßen Aktivatorsystems gehalten sind. Zum praktischen Einsatz des Systems werden in an sich bekannter Weise die Komponenten miteinander vermischt. Die offene Topfzeit des Systems kann durch geeignete Auswahl und Anpassung der Hauptkomponenten des Aktivatorsystems geregelt werden, so daß also auch hier die Auslösung der Startreaktion und damit letztlich die Aushärtung

des Systems unter Umgebungsbedingungen an der Luft möglich ist. Diese hier lediglich beispielhaft gegebene Erläuterung für das Arbeiten mit Mischungsbestandteilen mit Gehalten an reaktiven Wasserstoffatomen gelten sinngemäß für andere Reaktivbestandteile. Solange die Funktionsfähigkeit des Aktivatorsystems auch nach Zusammenmischung aller Bestandteile des Mehrstoffgemisches besteht, ist seine Verwendbarkeit unter den angegebenen Bedingungen gewährleistet.

Eine andere Möglichkeit, potentiell reaktive und damit störende Gruppen dem Reaktionsgeschehen zu entziehen, liegt in der Möglichkeit der Maskierung auch solcher Gruppen. Verständlich wird dieses Arbeitsprinzip – das eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft – am Beispiel unerwünschter freier Carboxylgruppen. Durch eine temporäre Verkappung mit beispielsweise hydrolyseinstabilen Gruppen kann sichergestellt werden, daß während eines Zeitraumes der Lagerung unter Feuchtigkeitsausschluß keine unerwünschten Sekundärreaktionen ausgelöst werden. Gleichwohl kann zu einem späteren Zeitpunkt durch Feuchtigkeitseinfluß – der im Rahmen der Reaktionsauslösung ohnehin gefordert wird – die Verkappung solcher freien Carboxylgruppen wieder beseitigt werden. Es ist dabei möglich, über das Ausmaß der Hydrolyseinstabilität die Beständigkeit der verkappten Form zu regulieren. Im einzelnen gelten hier die allgemeinen chemischen Gesetzmäßigkeiten.

Dieses Prinzip der hydrolyseinstabilen Verkappung freier Carboxylgruppen kann insbesondere auch in der folgenden Kombination Verwendung finden: Wichtige olefinisch ungesättigte und radikalisch polymerisierbare Säuren von der Art der (Meth)acrylsäure(n), Crotonsäure, Maleinsäure und dergleichen können in derartig verkappter Form dem Reaktionsgemisch und damit der Reaktion zugegeben werden. Ist die Verkappung dieser Säurekomponenten hydrolysestabiler als die der zur Reaktionsauslösung beigegebenen verkappten Carbonsäurekomponente des erfindungsgemäß verwendeten Aktivatorsystems, so werden die ungesättigten Carbonsäuren zunächst in verkappter Form in den Polymerisationsvorgang einbezogen. Die hydrolytische Abspaltung der Verkappung ist zu einem späteren Zeitpunkt möglich. Es leuchtet ein, daß es in den Rahmen der Erfindung aber auch fällt, solche ungesättigten Carbonsäuren in verkappter jedoch hydrolyselabiler Form wenigstens anteilsweise als schwach saure Katalysatorkomponente einzusetzen. Hier kommt dann beispielsweise der Acrylsäure oder der Methacrylsäure im Reaktionsgemisch bei Reaktionsauslösung eine doppelte Funktion zu. Nach hinreichender hydrolytischer Abspaltung der Verkappung wirkt die gebildete freie Säure im Zusammenwirken mit den anderen Komponenten der erfindungsgemäßen Aktivatorsysteme reaktionsauslösend, gleichzeitig wird diese Komponente aber in den Polymerisationsvorgang einbezogen und in das entstehende Polymermolekül eingebunden.

In einer besonderen Ausführungsform umfaßt die Erfindung Mehrkomponentensysteme, die auch bei Luftzutritt nicht-reaktiv sind und erst nach Vermischung aller Komponenten die erfindungsgemäß gewünschte Startreaktion auslösen. Hierbei kann es sich insbesondere um die Aufteilung des Aktivatorsystems in ein 2-Komponentensystem handeln. In der bevorzugten Ausführungsform wird dabei die tert. N-Verbindung getrennt von den Metallverbindungen und den zu freien Carbonsäuren hydrolysierbaren Verbindungen gehalten. Beide Komponenten des Gesamtsystems können allerdings substantielle Anteile der zu polymerisierenden Verbindungen und/oder der sonstigen mitverwendeten Füll- und Hilfsstoffe enthalten. Möglich ist hier insbesondere eine solche Verteilung der Hauptstoffmengen des Mehrstoffgemisches auf die zwei Komponenten, daß beide Einzelkomponenten substantielle Anteile der Gesamt Mischung ausmachen. Auf diese Weise können Dosierungsschwierigkeiten bei der Bemessung und der Vermischung zum gebrauchsfertigen Gemisch vermieden werden, wie sie beispielsweise auftreten können, wenn eine getrennt gehaltene Mischungskomponente in nur sehr kleiner Menge in einer sehr großen Menge einer zweiten Komponente rasch und zuverlässig verteilt werden soll.

In der bevorzugten Ausführungsform sind die Mehrstoffgemische der Erfindung, die sowohl das erfindungsgemäße Aktivatorsystem als die zu polymerisierenden Komponenten in Abmischung mit ihren Füll- und/oder Hilfsstoffen enthalten, als fließfähiges jedoch wenigstens schwach angedicktes bis pastös verteilbares Mehrstoffgemisch ausgebildet. Die jeweilige bestimmte Beschaffenheit wird dem Anwendungszweck angepaßt. Klebstoffe bzw. Füll- oder Dichtungsmassen werden im allgemeinen pastös eingestellt sein als streich- bzw. spritzfähige Lacke. In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Systeme frei von Lösungsmitteln. Ihre Fließfähigkeit wird in der Regel durch ethylenisch ungesättigte Monomere eingestellt bzw. geregelt. Die in der radikalisch ausgelösten Polymerisationstechnik weitaus überwiegend eingesetzten Monomertypen basieren heute auf dem Typ von Acrylat- und/oder Methacrylatverbindungen, Styrol bzw. substituierten Styrolen und/oder Acrylnitril. Die erfindungsgemäßen Aktivatorsysteme sind wirkungsvolle Starter für diese Monomertypen insbesondere in den heute in der Praxis üblichen Systemen und können insbesondere als bei Raumtemperatur oder lediglich schwach erhöhten Temperaturen unter Einwirkung von Umgebungsluft reaktive Starter ausgebildet sein. Dabei ist die Polymerisationsauslösung in der ganzen Breite der heute bekannten Acrylat- bzw. Methacrylatsysteme, der styrolmodifizierten Stoffgemische, insbesondere der Systeme auf Basis ungesättigter Polyesterharze/Styrol,

anwendbar.

Es hat sich gezeigt, daß die rasche und wirkungsvolle Polymerisationsauslösung zum System-immanenten vorbestimmten Zeitpunkt insbesondere dann möglich ist, wenn die zur Applikation eingesetzten Systeme wenigstens leicht erhöhte Viskositätswerte aufweisen. So kann insbesondere die Polymerisationsauslösung im reinen ungesättigten in üblicher Weise stabilisierten Monomeren, beispielsweise in handelsüblichem reinem (Meth)acrylat, Styrol und dergleichen, Schwierigkeiten bereiten. Sind jedoch diese Komponenten auch nur geringfügig angedickt, dann gelingt die Polymerisationsauslösung durch Zutritt von Umgebungsluft ohne Schwierigkeiten. Bevorzugt beträgt die Mindestviskosität der im Sinne der Erfindung auszuhärtenden Systeme im Applikationszustand wenigstens etwa 30 bis 100 mPas (Brookfield). Es kann zweckmäßig sein, mit leicht höheren Viskositäten im Originalzustand der Verarbeitung zu arbeiten, so daß bevorzugte Grenzwerte bei etwa 200 mPas und insbesondere bei etwa wenigstens 300 mPas liegen. Für die Praxis haben besonders häufig Materialien besondere Bedeutung, deren Viskositätswerte im Bereich von wenigstens etwa 500 liegen, das gilt nicht nur für Klebstoffe und Dichtungsmassen mit Viskositätswerten oberhalb etwa 3000 mPas, insbesondere im Bereich bis etwa 10000 mPas, sondern auch für Stoffgemische für die Oberflächenbeschichtung im Sinne von insbesondere lösungsmittelfreien Lacksystemen. Eine Regelung der Mindestviskositätswerte erübrigt sich in den für die Praxis relevanten Fällen im allgemeinen. Nur in Sonderfällen der hochbeweglichen Flüssigphasen, wie sie beispielsweise durch die genannten ungesättigten Monomeren gebildet werden, sind entsprechende Hilfsmaßnahmen zur leichten Andickung des Systems zu berücksichtigen.

Die Möglichkeit, unter Ausschluß von Luftzutritt nicht-reaktive 1-komponentige Systeme auszubilden, die unter Luftzutritt zeitgesteuert reagieren, führt zu einer beträchtlichen Erweiterung der technischen Möglichkeiten. Anhand eines Beispiels sei das erläutert: Gebrauchsfertige 1-Komponentenklebstoffe auf beispielsweise Methacrylatbasis, die durch einfache Luftwirkung unter Polymerisationsauslösung aushärten, sind nicht bekannt. Das einzige Klebstoffsystem, das dieser Wunschvorstellung entsprechend für die Praxis ausgebildet worden ist, sind die Cyanacrylatklebstoffe, die sich allerdings durch beträchtliche praktische Schwierigkeiten auszeichnen. Die Härtingsreaktion dieser Cyanacrylate verläuft unter Feuchtigkeitseinfluß nach einem anionischen Mechanismus, die Lagerstabilität solcher 1-komponentigen Materialien ist immer stark gefährdet. Die Leistungsfähigkeit der Cyanacrylate als Klebstoff ist auf Grund ihrer beschränkten physikalischen Eigenschaften entsprechend eingeschränkt.

Die Erfindung erlaubt demgegenüber die Zusammenstellung optimierter Klebstoffgemische auf Acrylat- und/oder Methacrylatbasis in Form eines nicht-reaktiven 1-komponentigen Stoffgemisches, das durch Auftrag auf die zu verklebenden Flächen und die hier stattfindende Einwirkung der Umgebungsluft aktiviert und damit klebfähig wird und anschließend aushärtet. Unter Wahrung der erfindungsgemäßen Gesetzmäßigkeiten - insbesondere inertes Verhalten gegenüber den Hauptkomponenten des Aktivatorsystems - können lösliche und/oder unlösliche Füllstoffe, Elastifizierungsmittel, Verdickungsmittel, Thixotropierungsmittel, Pigmente, Haftvermittler, Stabilisatoren und dergleichen mitverwendet werden, ohne daß die Funktionsfähigkeit des erfindungsgemäßen Aktivatorsystems gefährdet ist.

Eine Besonderheit der erfindungsgemäßen Mehrstoffgemische bzw. der erfindungsgemäß in diesen Mehrstoffgemischen eingesetzten Aktivatorsysteme liegt darin, daß eine doppelte Inhibierung und damit doppelte Steuerung des Gesamtsystems möglich wird. Durch Mitverwendung von Trocknungsmitteln im Mehrstoffgemisch gelingt eine Stabilisierung gegen unerwünschten Feuchtigkeit Zutritt. Die Trocknungsmittel werden dabei bevorzugt in vorbestimmten Mengen und in aktiver Form in homogener Verteilung in das Mehrstoffgemisch eingearbeitet. Aus ihrer Menge und Kapazität leitet sich der Zeitraum ab, von dem an eindiffundierende Feuchtigkeit nicht mehr vom Trocknungsmittel gebunden wird, sondern zur hydrolytischen Spaltung der verkappten schwachen Carbonsäure unter deren Freisetzung führt. Andererseits führt die Mitverwendung üblicher ausgewählter Reduktionsmittel zur Stabilisierung gegen unerwünschten Sauerstoffzutritt. Auch hier kann durch die jeweils eingesetzte Menge des Reduktionsmittels Einfluß auf den Zeitpunkt genommen werden, von dem ab die Sauerstoffaktivierung des Systems unter Hydroperoxidbildung stattfindet. Es leuchtet ein, daß durch diese doppelte Steuerungsmöglichkeit im Einzelfall beträchtliche Freiheit zur Beeinflussung des Reaktionsablaufs gewonnen wird. So kann es beispielsweise wünschenswert sein, eine möglichst durchgängige Sättigung eines aufgetragenen Lack- oder Klebstofffilmes mit Sauerstoff zu erreichen, ohne daß eine vorzeitige Barrierenbildung durch frühzeitige Polymerisationsauslösung an der Oberfläche des Reaktivmaterials eintritt. Es kann in diesem Fall wünschenswert sein, die Verzögerung der Startreaktion durch verzögerte Hydrolyse der verkappten Säure unter Mitverwendung einer größeren Menge des Trocknungsmittels zu bewirken. Umgekehrt ist es aber auch möglich, die Konzentration an freier Säure im exponierten Materialfilm dadurch zu erhöhen, daß zunächst die Oxidationsreaktion über eine mitverwendete vergleichsweise größere Menge an Reduktionsmittel inhibiert wird, so daß unmittelbar beim Anspringen der Oxidationsreaktion eine größere Mengen an freier Säure für den

Reaktionsablauf zur Verfügung steht.

Zur Inhibierung des erfindungsgemäß eingesetzten "Autox"-Systems stehen dabei die verschiedenartigsten Mechanismen zur Verfügung, von denen im folgenden die fünf Grundtypen 1 bis 5 aufgezählt seien:

- 5 1. Stabilisierung gegen O_2 , Zusatz von Antioxidantien
2. Stabilisierung gegen H_2O , Zusatz von Trockenmittel
3. Stabilisierung gegen $R-OOH$, Zusatz von Reduktionsmittel
4. Stabilisierung gegen Radikale, Zusatz von Radikalinhibitoren
5. Stabilisierung gegen vorzeitige Säurebildung (H^+), Zusatz von Basen

10 Aus dem allgemeinen chemischen Wissen seien im nachfolgenden typische Stabilisatorkomponenten aufgezählt, wobei jeweils in Klammern hinter der speziellen Verbindung angegeben ist, welchen der zuvor aufgelisteten fünf Mechanismen der Stabilisator zuzuordnen ist:

Pyrogallol (1), O_2 -inhibierte Acrylate (1), Hydrochinon (1, 4), Hydrochinon-Monomethylether (1, 4), weitgehend entwässerte Zeolithe insbesondere wasserarmer Zeolith A (2), Kristallwasser bindende 15 Metallsalze z. B. wasserfreies Kupfersulfat (2), Triphenylphosphin (3), Tributylphosphit (3), Butylhydroxytoluol (4), Phenothiazin (4), wasserfreie basische Oxidverbindungen wie Al_2O_3 basisch und/oder CaO (5), Dicyclohexylcarbodiimid (2).

In den Mehrstoffgemischen der Erfindung machen die Aktivatorgemische bevorzugt nicht mehr als etwa 25 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als etwa 10 Gew.-% - jeweils bezogen auf das Gewicht des 20 Gesamtsystems - aus. Je nach Aktivität der eingesetzten Komponenten kann dabei das Gewicht des Aktivatorgemisches sehr stark abgesenkt werden und beispielsweise bis in den Bereich von etwa 0,1 Gew.-% oder wenigstens etwa 0,5 Gew.-% verringert werden. Besonders geeignet können Mengen des Aktivatorsystems von wenigstens etwa 1 Gew.-% bevorzugt bis zu etwa 8 Gew.-% und besonders von etwa 1 bis 7 Gew.-% sein. Alle diese Angaben beziehen sich dabei einerseits auf das Gesamtgewicht des 25 erfindungsgemäßen Mehrstoffsystems und das Gesamtgewicht der drei Hauptkomponenten des Aktivatorsystems.

Die drei Hauptkomponenten des Aktivatorsystems können dabei vorzugsweise in den folgenden Mengenverhältnissen zueinander eingesetzt werden - hier Gew.-% bezogen auf das Gemisch der drei Aktivatorbestandteile:

- 30 5 bis 20 %, vorzugsweise 5 bis 15 % der Metallverbindung
- 30 bis 60 %, vorzugsweise 40 bis 55 % der tertiären Aminverbindung
- 30 bis 60 %, vorzugsweise 40 bis 55 % der verkappten schwachen Säure.

Die jeweils einzusetzenden Mengen der Metallverbindungen lassen sich insbesondere auch über das Gewichtsverhältnis von Metallgewicht zu Gewicht des mehrkomponentigen Aktivatorsystems wie folgt 35 definieren:

Bevorzugte Metallmengen liegen innerhalb des Bereiches von 0,01 bis 5 Gew.-%, besonders 0,05 bis 2 Gew.-% und insbesondere innerhalb des Bereiches von etwa 0,1 bis 1 Gew.-% Metall, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Aktivatorbestandteile.

Werden zur Steuerung des Reaktionsablaufs und/oder der offenen Topfzeit Inhibitoren und/oder Stabilisatoren der zuvor angegebenen Art mitverwendet, so bemißt sich ihre Menge nach dem angegebenen 40 Zweck. Sie kann im Einzelfall durch fachgerechte Überlegungen und/oder durch Vorversuche einfach ermittelt werden. Auch dieses sei lediglich beispielhaft wieder an einem Vergleich erläutert: Wird zur primären Bindung von eindiffundierender Feuchtigkeit ein Kristallwasser bildendes Metallsalz, etwa Kupfersulfat, eingesetzt, dann sind davon rein gewichtsmäßig gesehen, größere Mengen erforderlich als bei einer 45 entsprechenden Inhibierung eindiffundierenden Sauerstoffs durch mitverwendetes Triphenylphosphin. Die mitverwendeten Regulatoren werden üblicherweise wenige Prozent - z. B. etwa 2 bis 5 Gew.-% - des Gesamtgemisches nicht überschreiten und liegen im allgemeinen unterhalb 1 Gew.-%.

Gegenstand der Erfindung sind in einer weiteren Ausführungsform die eingangs ausführlich geschilderten Aktivatorsysteme aus den drei Komponenten tertiäre Aminverbindung, wenigstens anteilsweise 50 lösliche Metallkomponente und maskierte, durch Hydrolyse spaltbare Verbindung der schwachen Säure mit pK_s -Werten der freien Säure nicht kleiner als etwa 0,9. Alle Zahlen- und Sachangaben zur Definition dieser Komponenten gelten auch in dieser Ausführungsform der Erfindung sinngemäß.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung dieser Aktivatorsysteme zur Reaktionsauslösung mittels 55 Einwirkung von Sauerstoff und Wasser insbesondere durch Einwirkung von Umgebungsluft, bevorzugt bei Raumtemperatur oder nur schwach erhöhten Temperaturen an ethylenisch ungesättigte Komponenten enthaltenden radikalisch polymerisierbaren Systemen. Betroffen ist in dieser Ausführungsform der Erfindung insbesondere die Anwendung der Aktivatorsysteme in Acrylat- und/oder Methacrylatbasierten polymerisierbaren Stoffen bzw. Stoffgemischen bzw. vergleichbaren Systemen auf Basis von Styrol und/oder

Acrylnitril enthaltenden Kompositionen etwa von der Art der Styrol/ungesättigten Polyesterharz – Gemische.

In einer besonders wichtigen Ausführungsform betrifft die Erfindung aerob härtende Klebstoffsysteme, die insbesondere in Form eines lagerstabil verpackten 1 – Komponenten – Klebstoffs vorliegen können und durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Aktivatorgemische gekennzeichnet sind. Weitere Ausführungsformen der Erfindung betreffen die Verwendung dieser Aktivatorsysteme im Rahmen der Oberflächenbeschichtung mit polymerisierbaren insbesondere streichfähigen Beschichtungsmaterialien. Die Erfindung stellt in dieser Ausführungsform in einer bevorzugten Ausführungsform streichfähige lufttrocknende Lacksysteme zur Verfügung, die bevorzugt lösungsmittelfrei sind. Eine weitere Ausführungsform der Erfindung betrifft schließlich die Verwendung geeigneter Systeme, beispielsweise der erwähnten Styrol/ungesättigte Polyesterharz – Systeme zur Herstellung von Formteilen unter Reaktionsauslösung durch Einwirkung von Umgebungsluft.

Systeme der zuvor geschilderten Art enthalten häufig Kombinationen von niedermolekularen, ethylenisch ungesättigten Monomeren und vorgebildeten Oligomeren und/oder Polymeren, die mit den eingesetzten Monomeren verträglich und insbesondere in ihnen wenigstens anteilsweise löslich sind. Der Gehalt solcher Mehrstoffgemische an radikalisch polymerisierbaren Komponenten, insbesondere ihr Monomergehalt beträgt wenigstens etwa 20 Gew. – % und bevorzugt wenigstens etwa 40 Gew. – %. Monomergehalte können – unter Berücksichtigung der Grenzbedingung zur wenigstens schwach erhöhten Viskosität – obere Grenze von 60, 80 oder auch 90 Gew. – % erreichen. Im einzelnen gilt hier das allgemeine Wissen des Fachmanns. Dem Mehrstoffgemisch zugesetzte oligomere oder polymere Komponenten können ihrerseits reaktive Gruppen, insbesondere ethylenisch ungesättigte Gruppen enthalten oder auch davon frei sein. Bekannt ist schließlich aber auch, daß auf die Mitverwendung von niedermolekularen Monomerverbindungen praktisch ganz verzichtet werden kann, wenn die Handhabbarkeit und insbesondere die formgebende Verarbeitbarkeit eines Stoffgemisches sichergestellt ist, das ausschließlich aus vorgebildeten Oligomer- und/oder Polymerverbindungen besteht, die wenigstens anteilsweise der radikalisch ausgelösten Polymerisations – bzw. Vernetzungsreaktion zugänglich sind.

Beispiele

Beispiel 1

30

Eine Mischung aus

44,5 % MMA

45 % Polyester – Polyurethan, bestehend aus

2 Mol CAPA 200 (Poly – Caprolacton der Fa. UCC, OHZ 209)

35 3 Mol 2,4 – Toluylendiisocyanat (Desmodur T 100, Fa. Bayer)

1 Mol B – 01/20 (Polypropylenglykolmonobutylether der Fa. Hoechst, OHZ 75)

1 Mol Hydroxyethylmethacrylat

5 % Tetraacetoxydiboroxan

5 % N,N – Dimethyl – p – toluidin

40 0,5 % Kobaltnaphthenat mit einem Kobaltgehalt von 6 %

härtet in einer Schichtdicke von etwa 1 bis 2 mm an der Luft innerhalb von 60 Minuten aus. Durch Herabsetzung der Schichtdicke auf übliche Filmstärke für eine Verklebung sinkt die Zeitdauer der Aushärtung auf 20 Minuten.

Beispiel 2

Die Klebstoffmischung besteht aus

49,5 Gew. – % MMA

40 Gew. – % löslicher Füllstoff (Plexigum MB 319, Fa. Röhm)

50 5 Gew. – % Tetraacetoxydiboroxan

5 Gew. – % N,N – Dimethyl – p – toluidin

0,5 Gew. – % Kobaltnaphthenat

Die Mehrkomponentenmischung wird aus wasserfreien Komponenten hergestellt und nach Entgasen in einer Inertgasatmosphäre gelagert.

55 Für die Verklebung wird die Klebstoffmischung auf die zu verklebenden Oberflächen aufgebracht und für 3 bis 5 Minuten der Umgebungsluft ausgesetzt. Nach Beginn der Reaktion – feststellbar durch eine Eintrübung und beginnende Hautbildung – werden die Fügeile verklebt und fixiert.

Nach einer Lagerung von 24 Stunden bei Raumtemperatur ergibt sich für Verklebungen von PVC-Platten bei Zugscherfestigkeitsprüfungen Materialbruch.

Beispiele 3 bis 8

- 5 Gemische aus
 65 % MMA
 28 % Plexigum MB 319
 3,5 % N,N-Dimethyl-p-toluidin
 10 3,5 % Carbonsäurederivat
 0,03 % Co(II)-acetylacetonat und gegebenenfalls
 0 - 1000 ppm Inhibitor
 härten bei Kontakt mit der Umgebungsluft aus. Für Verklebungen werden die zu verklebenden Teile dünn
 eingestrichen und nach 3 bis 5 Minuten (Hautbildung) gefügt und gegebenenfalls fixiert. Zugscherfestigkei-
 15 ten wurden nach 24 Stunden bestimmt.

Beispiel Nr.	Carbonsäurederivat	Topfzeit (min)	Zugscherfestigkeit (PVC) (N/mm ²)
3	Tetraacetoxydiboroxan	60	7,9 (MB)
4	Tetraacetoxydiboroxan Zusatz von 200 ppm Triphenylphosphin	60	6,5 (MB)
5	Essigsäuretrimethylsilylester	150	3,0 (MB)
6	Propionsäuretrimethylsilylester	180	1
7	Tetraacetoxysilan	15	10,5 (MB)
8	Methacrylsäuretrimethylsilylester	64	1,5
MB = Materialbruch			

Beispiel 9

- Ein Gemisch aus
 62 % Tetrahydrofurfurylmethacrylat
 31 % Plexigum MB 319
 35 0,03 % Co-acetylacetonat
 3,5 % N,N-Dimethyl-p-toluidin
 3,5 % Tetraacetoxydiboroxan
 hat bei Kontakt mit der Umgebungsluft eine Topfzeit von 60 Minuten.
 Gemäß Beispielen 4 bis 9 ausgeführte Verklebungen führten zu Zugscherfestigkeiten von 7,5 N/mm²
 40 auf PVC und 7,6 N/mm² auf Eisen.

Beispiel 10

- Ein Gemisch aus
 45 63 % MMA
 27 % Plexigum MB 319
 3 % Mn(II)-octoat
 3,5 % N,N-Dimethyl-p-toluidin
 3,5 % Tetraacetoxydiboroxan
 50 polymerisiert 15 Minuten nach Kontakt mit der Atmosphäre.

Beispiel 11

- Das Handelsprodukt "Diacyl 101" (Di-Methacrylat von Bisphenol A x 2 EO) wird ohne Mitverwendung
 55 weiterer reaktiver Monomerkomponenten in einer Menge von 89,5 Gew.-% mit einem Aktivatorsystem aus
 5 Gew.-% Dimethyl-p-toluidin, 5 Gew.-% Tetraacetoxydiboroxan und 0,5 Gew.-% Kobalt-naphthe-
 natlösung versetzt.

Nach der Exposition dieses Stoffgemisches an der Luft ist das Material innerhalb 1 Stunde polymerisiert (Oberflächenklebrigkeit) und härtet innerhalb eines Tages aus.

Ein analoges Verhalten zeigt sich beim Einsatz von Cyclohexylmethacrylat.

5 Patentansprüche

1. Formgebend verarbeitbare radikalisch polymerisierbare Mehrstoffgemische enthaltend ethylenisch ungesättigte polymerisierbare Verbindungen gewünschtenfalls in Abmischung mit löslichen und/oder unlöslichen Füll- und/oder sonstigen Hilfsstoffen sowie
 10 ein durch Sauerstoffzutritt initiiertes Aktivatorsystem, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein durch Zutritt von Sauerstoff und Wasser, insbesondere durch Einwirkung von Umgebungsluft initiiertes Aktivatorsystem auf Basis der nachfolgenden Hauptkomponenten enthalten:
 N-Alkyl-substituierte tert.-Arylamine mit wenigstens einer alpha-ständigen aliphatischen CH-Bindung
 15 im System wenigstens anteilsweise lösliche Metallverbindungen für die Trocknungsbeschleunigung ungesättigter Öle sowie bei Feuchtigkeitszutritt zur freien Carbonsäure hydrolysierbare Verbindungen schwach saurer Carbonsäuren mit pK_s -Werten nicht kleiner als etwa 0,9.
2. Mehrstoffgemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als unter Luftausschluß nicht-reaktives 1-Komponenten-System oder als auch bei Luftzutritt nicht-reaktives Mehrkomponenten-System ausgebildet sind, wobei als Mehrkomponentensysteme insbesondere 2-Komponenten-Systeme vorliegen, in denen die tert. N-Verbindung getrennt von den Metallverbindungen und den zu
 25 freien Carbonsäuren hydrolysierbaren Verbindungen gehalten ist.
3. Mehrstoffgemische nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie besonders bei ihrer Ausbildung als nicht-reaktives 1-Komponenten-System frei sind von reaktiven Gruppen, insbesondere reaktiven Wasserstoffatomen, beispielsweise in Form von OH- und/oder -COOH-Gruppen, die zur vorzeitigen Freisetzung der schwach sauren Carbonsäuren führen.
4. Mehrstoffgemische nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als bei Umgebungstemperatur oder nur mäßig erhöhten Temperaturen durch Zutritt von Umgebungsluft aktivierbares System ausgebildet sind.
5. Mehrstoffgemische nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als fließfähiges, bevorzugt als wenigstens schwach angedickt streichfähiges bis pastöses verteilbares Material ausgebildet sind.
6. Mehrstoffgemische nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als N-Alkyl-substituierte Arylamine Verbindungen der allgemeinen Formel I



- enthalten, in der
- R_1 einen gegebenenfalls substituierten Arylrest, insbesondere einen gegebenenfalls alkylsubstituierten Phenylrest bedeutet,
- R_2 die Bedeutung von R_1 hat oder einen gegebenenfalls substituierten geradkettigen oder verzweigten Alkylrest und
- R_3 einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest bedeutet, der auch substituiert sein kann, dabei jedoch in Alpha-Stellung zum N wenigstens ein H-Atom aufweist.

7. Mehrstoffgemische nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen der allgemeinen Formel I im aromatischen Ring substituierte oder unsubstituierte Dialkylanilinverbindungen vorliegen, deren Alkylreste jeweils bevorzugt bis zu 10, insbesondere bis zu 6 C-Atome aufweisen, wobei gegebenenfalls Ring-alkylsubstituierte Anilinderivate, insbesondere solche von der Struktur des Dimethylanilins und/oder des Dimethyl-p-Toluidins besonders geeignet sind.
8. Mehrstoffgemische nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie als im System wenigstens anteilsweise lösliche, metallhaltige Trockenstoffe Verbindungen von Metallen enthalten, die in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten, insbesondere Verbindungen entsprechender Übergangsmetalle, wobei bevorzugt die Metallionen jeweils in ihrer niedrigen Wertigkeitsstufe vorliegen.
9. Mehrstoffgemische nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie in organischen Medien lösliche Metallverbindungen des Kobalts und/oder des Mangans oder auch des Eisens enthalten, wobei das Eisen auch als Fe^{3+} -Verbindung eingesetzt werden kann.
10. Mehrstoffgemische nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie bei Feuchtigkeitszutritt hydrolysierbare Verbindungen von Carbonsäuren mit pK_s -Werten nicht kleiner als etwa 1, vorzugsweise nicht kleiner als etwa 1,3 enthalten.
11. Mehrstoffgemische nach Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie verkappte, bei Feuchtigkeitszutritt hydrolysierbare Verbindungen einer Obergrenze des pK_s -Wertes von etwa 13, bevorzugt von etwa 11,5 und insbesondere entsprechende Carbonsäureverbindungen mit einer Obergrenze des pK_s -Wertes der freien Carbonsäure von etwa 7 enthalten.
12. Mehrstoffgemische nach Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie verkappte Carbonsäuren mit einer oder mehreren Carboxylgruppen, insbesondere mit 1 bis 4 Carboxylgruppen enthalten.
13. Mehrstoffgemische nach Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie die schwachen Carbonsäuren in Form ihrer Anhydride und/oder als gemischte Anhydride mit anderen schwachen Carbonsäuren und/oder als gemischte Anhydride bzw. Ester mit Hydroxiverbindungen von Heteroatomen, insbesondere entsprechenden Verbindungen des Bor und/oder Silicium enthalten.
14. Mehrstoffgemische nach Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie Hydrolyse-labile Derivate schwach saurer Carbonsäuren der allgemeinen Formel II



enthalten, in der

R_4 einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest bedeutet und

X einen - unter gleichzeitiger Bildung der freien Säure R_4COOH - bei höchstens schwach erhöhten Temperaturen durch Hydrolyse abspaltbaren schwach sauren, praktisch neutralen oder äußerstenfalls sehr schwach basischen Rest bedeutet.

15. Mehrstoffgemische nach Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie hydrolyselabile Derivate der allgemeinen Formel II enthalten, in der X den Rest der allgemeinen Formel IV



bedeutet, wobei in dieser Formel die Reste Z gleich oder verschieden sind und die folgende Bedeutung haben:

einen Rest $\text{R}_5 - \text{CO} - \text{O} -$, wobei R_5 gleich oder verschieden ist von dem Rest R_4 aus der allgemeinen Formel II und dabei insbesondere Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeutet, wobei diese Reste auch mit der Maßgabe substituiert sein können, daß die bei der Hydrolyse entstehende freie Carbon-

säure $R_5\text{COOH}$ wenigstens der genannten unteren Grenze für den pK_s - Wert entspricht und/oder Z Alkyl-, Cycloalkyl- und/oder Arylreste bedeutet, die ihrerseits gegebenenfalls auch substituiert und/oder auch über ein Sauerstoffatom an das Bor gebunden sein können, x eine Zahl von 0 bis 2 ist und insbesondere die Bedeutung von 1 hat.

16. Mehrstoffgemische nach Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie Verbindungen der allgemeinen Formel II enthalten, in der X einen Rest der allgemeinen Formel V bedeutet



wobei Z die zu Verbindungen der allgemeinen Formel IV angegebene Bedeutung hat und y einen Wert von 0 bis etwa 10 und insbesondere einen Wert bis etwa 5 bedeutet.

17. Mehrstoffgemische nach Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß sie als ethylenisch ungesättigte polymerisierbare Komponenten Acrylat- und/oder Methacrylat-Verbindungen bzw. -Systeme, Styrol bzw. Styrolerivate und/oder Acrylnitril enthalten, die auch ganz oder teilweise in Form reaktiver vorgebildeter Oligomer- und/oder Polymerverbindungen vorliegen können.

18. Mehrstoffgemische nach Ansprüchen 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich im System lösliche und/oder unlösliche Füllstoffe, Verdickungsmittel, Elastifizierungsmittel, Pigmente, Haftvermittler und Stabilisatoren enthalten.

19. Wirkstoffgemische nach Ansprüchen 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß sie zur Stabilisierung gegen unerwünschten Feuchtigkeitzutritt Trocknungsmittel in aktiver Form und/oder zur Stabilisierung gegen unerwünschten Sauerstoffzutritt Reduktionsmittel enthalten.

20. Mehrstoffgemische nach Ansprüchen 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Aktivatorgemisch nicht mehr als etwa 25 Gew.-% vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.-% des Gesamtsystems ausmacht und dabei bevorzugt wenigstens 0,1 Gew.-% und insbesondere etwa 1 bis 8 Gew.-% des Gesamtsystems beträgt.

21. Mehrstoffgemische nach Ansprüchen 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten des Aktivatorsystems etwa in den folgenden Mengenverhältnissen zueinander eingesetzt werden - Gew.-% bezogen auf das Gemisch der drei Aktivatorbestandteile:
5 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15 % Metallverbindung bzw.
0,01 bis 5, vorzugsweise 0,05 bis 2 Gew.-% Metall
30 bis 60, vorzugsweise 40 bis 55 % tert. Aminverbindung
30 bis 60, vorzugsweise 40 bis 55 % der verkappten schwachen Säure.

22. Mehrstoffgemische nach Ansprüchen 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß ihr Gehalt an radikalisch polymerisierbaren Komponenten, insbesondere ihr Monomergehalt wenigstens etwa 20 Gew.-% und bevorzugt wenigstens etwa 40 Gew.-% beträgt.

23. Mehrstoffgemische nach Ansprüchen 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß sie in der Applikationsform eine Mindestviskosität von etwa 30 mPas, bevorzugt von wenigstens etwa 100 mPas und insbesondere von wenigstens etwa 300 mPas (Brookfield) aufweisen.

24. Verwendung der Mehrstoffgemische nach Ansprüchen 1 bis 23 als aerob härtendes Klebstoffsystem insbesondere in Form eines lagerstabil verpackten 1-Komponenten-Klebstoffs.

25. Verwendung der Wirkstoffgemische nach Ansprüchen 1 bis 23 zur Oberflächenbeschichtung insbesondere als streichfähiges lufttrocknendes Lacksystem oder zur Ausbildung von Kunststoff-Formteilen.

Claims

1. Moldable, radically polymerizable multicomponent mixtures containing
 - ethylenically unsaturated, polymerizable compounds, if desired in admixture with soluble and/or insoluble fillers and
 - an activator system initiatable by contact with oxygen,
 characterized in that these multicomponent mixtures contain an activator system based on the following principal components which can be initiated by contact with oxygen and water and, in particular, by contact with ambient air:
 - N-alkyl-substituted tert.-arylamines containing at least one aliphatic CH bond in the α -position
 - metal compounds at least partly soluble in the system to accelerate the drying of unsaturated oils and
 - compounds of weakly acidic carboxylic acids having pK_s values of no less than about 0.9 which can be hydrolyzed to the free carboxylic acid on contact with moisture.
2. Multicomponent mixtures as claimed in claim 1, characterized in that they are formulated as a one-component system non-reactive in the absence of air or even as a multicomponent system non-reactive on contact with air, the multicomponent systems being in particular two-component systems in which the tert. N compound is kept separate from the metal compounds and the compounds hydrolyzable to free carboxylic acids.
3. Multicomponent mixtures as claimed in claims 1 and 2, characterized in that they are free - particularly when formulated as a non-reactive none-component system - from reactive groups, particularly reactive hydrogen atoms, for example in the form of OH and/or -COOH groups which lead to premature release of the weakly acidic carboxylic acids.
4. Multicomponent mixtures as claimed in claims 1 to 3, characterized in that they are formulated as a system designed for activation on contact with ambient air at ambient temperature or only slightly elevated temperatures.
5. Multicomponent mixtures as claimed in claims 1 to 4, characterized in that they are formulated as a free-flowing and preferably slightly thickened spreadable to paste-like material.
6. Multicomponent mixtures as claimed in claims 1 to 5, characterized in that they contain as N-alkyl-substituted arylamines compounds corresponding to general formula I



in which

- R_1 is an optionally substituted aryl radical, more especially an optionally alkyl-substituted phenyl radical,
- R_2 has the same meaning as R_1 or is an optionally substituted, linear or branched alkyl radical and
- R_3 is a linear or branched alkyl radical which may even be substituted, but has at least H atom in the α -position to the N.

7. Multicomponent mixtures as claimed in claims 1 to 6, characterized in that dialkyl aniline compounds substituted or unsubstituted in the ring, of which the alkyl radicals each preferably contain up to 10 and more preferably up to 6 C atoms, are present as compounds corresponding to general formula I, aniline derivatives optionally alkyl-substituted in the ring, especially those of the structure of dimethyl aniline and/or dimethyl-p-toluidine, being particularly suitable.

8. Multicomponent mixtures as claimed in claims 1 to 7, characterized in that they contain compounds of metals occurring in several valency stages, more especially compounds of corresponding transition metals, the metal ions preferably being present in their low valency stage, as the metal-containing driers at least partly soluble in the system.

9. Multicomponent mixtures as claimed in claims 1 to 8, characterized in that they contain metal compounds - soluble in organic media - of cobalt and/or manganese or even iron, the iron even being useable in the form of an Fe^{3+} compound.

10. Multicomponent mixtures as claimed in claims 1 to 9, characterized in that they contain compounds of carboxylic acids having pK_s values no lower than about 1 and preferably no lower than about 1.3 which hydrolyze on contact with moisture.

11. Multicomponent mixtures as claimed in claims 1 to 10, characterized in that they contain masked, moisture-hydrolyzable compounds having an upper pK_s limit of approximately 13 and preferably of approximately 11.5 and, more particularly, corresponding carboxylic acid compounds in which the free carboxylic acid has an upper pK_s limit of about 7.

12. Multicomponent mixtures as claimed in claims 1 to 11, characterized in that they contain masked carboxylic acids containing one or more carboxyl groups and, more particularly, 1 to 4 carboxyl groups.

13. Multicomponent mixtures as claimed in claims 1 to 12, characterized in that they contain the weak carboxylic acids in the form of their anhydrides and/or as mixed anhydrides with other weak carboxylic acids and/or as mixed anhydrides or esters with hydroxy compounds of boron and/or silicon.

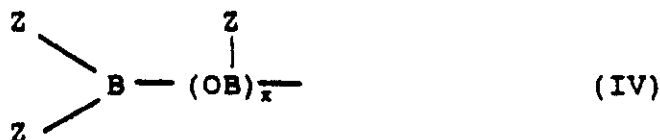
14. Multicomponent mixtures as claimed in claims 1 to 13, characterized in that they contain hydrolysis-labile derivatives of weakly acidic carboxylic acids corresponding to general formula II



in which

R_4 is an optionally substituted alkyl, cycloalkyl or aryl radical and X is a weakly acidic, substantially neutral or, in the extreme case, very weakly basic radical which can be eliminated by hydrolysis at at most slightly elevated temperatures with simultaneous formation of the free acid R_4COOH .

15. Multicomponent mixtures as claimed in claims 1 to 14, characterized in that they contain hydrolysis-labile derivatives of general formula II in which X represents a radical corresponding to the general formula IV



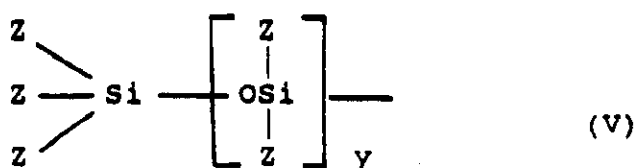
in which the Z's may be the same or different and have the following meanings:

a radical $\text{R}_5 - \text{CO} - \text{O} -$, where R_5 is the same as or different from the radical R_4 in general formula II and, in particular, represents alkyl, cycloalkyl or aryl radicals which in turn may be substituted with the proviso that the free carboxylic acid R_5COOH formed during hydrolysis at least corresponds to the lower limit mentioned for the pK_s value

and/or Z represents alkyl, cycloalkyl and/or aryl radicals which in turn may optionally be substituted and/or attached to the boron by an oxygen atom,

x has a value of 0 to 2, more especially 1.

16. Multicomponent mixtures as claimed in claims 1 to 13, characterized in that they contain compounds of general formula II in which X is a radical corresponding to general formula V



in which

Z has the meaning defined in reference to the compounds of general formula IV and y has a value of 0 to about 10 and, more particularly, a value of about 5.

17. Multicomponent mixtures as claimed in claims 1 to 16, characterized in that they contain as ethylenically unsaturated polymerizable components acrylate and/or methacrylate compounds or systems, styrene or styrene derivatives and/or acrylonitrile which may even be completely partly present in the form of reactive preformed oligomer and/or polymer compounds.

18. Multicomponent mixture as claimed in claims 1 to 12, characterized in that they additionally contain fillers, thickeners, elasticizing agents, pigments, coupling agents, stabilizers and the like which are soluble and/or insoluble in the system.

19. Active-substance mixture as claimed in claims 1 to 18, characterized in that they contain driers in active form for stabilization against unwanted contact with moisture and/or reducing agents for stabilization against unwanted contact with oxygen

20. Multicomponent mixtures as claimed in claims 1 to 19, characterized in that the activator mixture makes up no more than about 25% by weight and preferably no more than 10% by weight of the system as a whole and preferably makes up at least 0.1% by weight and, more preferably, about 1 to 8% by weight of the system as a whole.

21. Multicomponent mixtures as claimed in claims 1 to 20, characterized in that the components of the activator system are used in substantially the following quantitative ratios to one another (in % by weight, based on the mixture of the three constituents of the activator):

5 to 20 and preferably 5 to 15% by weight metal compound or

0.01 to 5 and preferably 0.05 to 2% by weight metal

30 to 60 and preferably 40 to 55% tert. amine compound

30 to 60 and preferably 40 to 55% of the masked weak acid.

22. Multicomponent mixtures as claimed in claims 1 to 21, characterized in that their content of radically polymerizable components, particularly their monomer content, is at least about 20% by weight and preferably at least about 40% by weight.

23. Multicomponent mixtures as claimed in claims 1 to 22, characterized in that, in their in-use form, they have a minimum viscosity of about 30 mPas, preferably of at least about 100 mPas and, more preferably, of at least about 300 mPas (Brookfield).

24. The use of the multicomponent mixtures as claimed in claims 1 to 23 as an aerobic adhesive system, particularly in the form of a one-component adhesive packed in storable form.

25. The use of the active-substance mixture claimed in claims 1 to 23 for the surface coating, more particularly as a spreadable, air drying paint system and for the production of plastics moldings.

Revendications

1. Mélanges complexes polymérisables par voie radicalaire et façonnables renfermant des composés polymérisables insaturés de façon éthylénique, éventuellement an mélange avec des charges et/ou d'autres adjuvants solubles et/ou insolubles, ainsi qu'un système activateur amorçable par admission d'oxygène,

caractérisés en ce qu'ils renferment un système activateur amorçable par admission d'oxygène et d'eau, en particulier par l'action de l'air ambiant, à base des composants principaux ci-après:

des arylamines tertiaires N-alkylsubstituées, comportant au moins une liaison CH aliphatique en position alpha

5 des composés métalliques au moins partiellement solubles dans le système pour l'accélération du séchage des huiles insaturées, ainsi que,

des composés d'acides carboxyliques faiblement acides dont les valeurs pK_A ne sont pas inférieures à environ 0,9, qui sont hydrolysables en acide carboxylique libre en cas d'admission d'humidité.

10 2. Mélanges complexes selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils sont formés comme système à 1 composant non réactif sous exclusion d'air, ou comme système à plusieurs composants non réactif en cas d'admission d'air, sous la forme en particulier de systèmes à 2 composants dans lesquels le composé azoté tertiaire est conservé séparément des composés métalliques et des composés hydrolysables en acides carboxyliques libres.

15 3. Mélanges complexes selon les revendications 1 et 2, caractérisés en ce que, en particulier en cas de formation de ceux-ci comme système à 1 composant non réactif, ils sont exempts de groupes réactifs, en particulier d'atomes d'hydrogène réactifs, par exemple sous la forme de groupes OH et/ou -COOH, qui entraînent la libération prématurée des acides carboxyliques faiblement acides.

20 4. Mélanges complexes selon les revendications 1 à 3, caractérisés en ce qu'ils sont formés comme système activable par admission de l'air ambiant, à la température ambiante ou à des températures seulement modérément accrues.

25 5. Mélanges complexes selon les revendications 1 à 4, caractérisés en ce qu'ils sont formés comme matière coulante, de préférence comme matière au moins faiblement épaissie, applicable comme enduit et pouvant même être pâteuse.

30 6. Mélanges complexes selon les revendications 1 à 5, caractérisés en ce qu'ils renferment comme arylamines N-alkylsubstituées, des composés de la formule générale I



35

40 dans laquelle R_1 correspond à un radical aryle éventuellement substitué, en particulier à un radical phényle éventuellement alkylsubstitué.

R_2 possède la même valeur que R_1 ou représente un radical alkyle, à chaîne droite ou ramifiée, éventuellement substitué, et

R_3 peut être un radical alkyle à chaîne droite ou ramifiée, qui peut également être substitué, mais présente toutefois au moins un atome de H en position alpha par rapport à N.

45

7. Mélanges complexes selon les revendications 1 à 6, caractérisés en ce que sont présents comme composés de la formule générale I, des composés dialkylaniliniques substitués ou non substitués dans le cycle aromatique, dont les radicaux alkyle présentent dans chaque cas, de préférence jusqu'à 10, en particulier jusqu'à 6 atomes de C, des dérivés aniliniques, éventuellement alkylsubstitués dans le cycle

50

aromatique, en particulier ceux qui possèdent la structure de la diméthylaniline et/ou de la diméthyl-p-toluidine étant particulièrement appropriés.

8. Mélanges complexes selon les revendications 1 à 7, caractérisés en ce que qu'ils renferment comme dessiccateurs métallifères au moins partiellement solubles dans le système, des composés de métaux, qui se présentent sous plusieurs degrés d'oxydation, en particulier des composés de métaux de transition correspondants, les ions métalliques étant présents de préférence dans chaque cas sous leur degré d'oxydation inférieur.

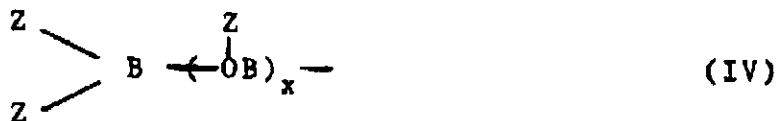
55

9. Mélanges complexes selon les revendications 1 à 9, caractérisés en ce qu'ils renferment des composés métalliques, solubles dans des milieux organiques, de cobalt et/ou de manganèse et également de fer, ce dernier pouvant également être mis en oeuvre comme composé Fe^{3+} .
- 5 10. Mélanges complexes selon les revendications 1 à 9, caractérisés en ce qu'ils renferment des composés d'acides carboxyliques hydrolysables en cas d'admission d'humidité, dont les valeurs pK_A ne sont pas inférieures à environ 1, de préférence pas inférieures à environ 1,3.
- 10 11. Mélanges complexes selon les revendications 1 à 10, caractérisés en ce qu'ils renferment des composés d'acides carboxyliques dissimulés, hydrolysables en cas d'admission d'humidité, avec une limite supérieure de la valeur pK_A d'environ 13, de préférence d'environ 11,5 et en particulier des composés d'acides carboxyliques correspondants avec une limite supérieure de la valeur pK_A de l'acide carboxylique libre d'environ 7.
- 15 12. Mélanges complexes selon les revendications 1 à 11, caractérisés en ce qu'ils renferment des acides carboxyliques dissimulés comportant un ou plusieurs groupes carboxyle, en particulier avec 1 à 4 groupes carboxyle.
- 20 13. Mélanges complexes selon les revendications 1 à 12, caractérisés en ce qu'ils renferment les acides carboxyliques faibles sous la forme de leurs anhydrides et/ou comme anhydrides mixtes avec d'autres acides carboxyliques faibles et/ou comme anhydrides ou esters mixtes avec des composés hydroxylés d'hétéroatomes, en particulier de composés correspondants du bore et/ou du silicium.
- 25 14. Mélanges complexes selon les revendications 1 à 13, caractérisés en ce qu'ils renferment des dérivés d'acides carboxyliques faiblement acides, labiles par hydrolyse, de la formule générale II



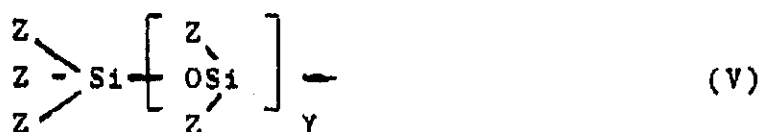
dans laquelle R_4 correspond à un radical alkyle, cycloalkyle ou aryle éventuellement substitué et X représente - avec formation simultanée de l'acide libre R_4COOH - un radical faiblement acide, quasiment neutre ou, à l'extrême rigueur, très faiblement basique, dissociable par hydrolyse à des températures tout au plus légèrement accrues.

- 35 15. Mélanges complexes selon les revendications 1 à 14, caractérisés en ce qu'ils renferment des dérivés labiles par hydrolyse, de la formule générale II, dans laquelle X représente le radical de la formule générale IV



45 les radicaux Z de cette formule étant identiques ou différents et possédant la signification suivante: un radical $\text{R}_5 - \text{CO} - \text{O}$, où R_5 est identique ou différent du radical R_4 de la formule générale II et correspond en particulier à un alkyle, à un cycloalkyle ou à un aryle, ces radicaux pouvant également être substitués dans la mesure où l'acide carboxylique libre R_5COOH formé lors de l'hydrolyse correspond au moins à la limite inférieure citée pour la valeur pK_A ,
 50 et/ou Z représente des radicaux alkyle, cycloalkyle et/ou aryle, qui peuvent également être substitués de leur côté et/ou être liés au bore, via un atome d'oxygène,
 x est un nombre de 0 à 2 et possède en particulier la valeur de 1.

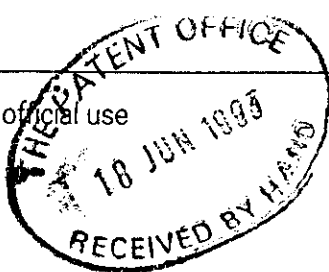
- 55 16. Mélanges complexes selon les revendications 1 à 13, caractérisés en ce qu'ils renferment des composés de la formule générale II, dans laquelle X représente un radical de la formule générale V



dans laquelle Z possède la valeur indiquée pour les composés de la formule générale IV, tandis que y a une valeur comprise entre 0 et environ 10 et, en particulier, une valeur jusqu'à environ 5.

17. Mélanges complexes selon les revendications 1 à 16, caractérisés en ce qu'ils renferment comme composants polymérisables, insaturés de façon éthylénique, des composés ou des systèmes d'acrylate et/ou de méthacrylate, du styrène ou des dérivés de styrène et/ou de l'acrylonitrile, qui peuvent également être présents en totalité ou en partie sous la forme de composés oligomères et/ou polymères préformés.
18. Mélanges complexes selon les revendications 1 à 17, caractérisés en ce qu'ils renferment en outre des charges, épaississants, élastifiants, pigments, agents adhésifs et stabilisants solubles et/ou insolubles dans le système.
19. Mélanges de substances actives selon les revendications 1 à 18, caractérisés en ce qu'ils renferment des produits déshydratants sous forme active pour garantir leur stabilisation contre l'accès indésirable d'humidité et/ou des agents réducteurs pour assurer leur stabilisation contre l'accès indésirable d'oxygène.
20. Mélanges complexes selon les revendications 1 à 19, caractérisés en ce que le mélange activateur ne représente pas plus d'environ 25 % en poids, de préférence pas plus de 10 % en poids de l'ensemble du système et constitue de préférence au moins 0,1 % en poids et, en particulier, environ 1 à 8 % en poids de l'ensemble du système.
21. Mélanges complexes selon les revendications 1 à 20, caractérisés en ce que les composants du système activateur sont mis en oeuvre à peu près dans les rapports de quantités suivants, en % en poids par rapport au mélange des trois composants activateurs.
 5 à 20, de préférence 5 à 15 % du composé métallique, respectivement 0,01 à 5, de préférence 0,05 à 2 % de métal
 30 à 60, de préférence 40 à 55 % du composé amine tertiaire
 30 à 60, de préférence 40 à 55 % de l'acide faible dissimulé
22. Mélanges complexes selon les revendications 1 à 21, caractérisés en ce que leur concentration en composants polymérisables par voie radicalaire, en particulier, leur concentration en monomères représente au moins environ 20 % en poids et, de préférence, au moins environ 40 % en poids.
23. Mélanges complexes selon les revendications 1 à 22, caractérisés en ce qu'ils présentent sous leur forme d'application une viscosité minimale d'environ 30 mPas, de préférence d'au moins environ 100 mPas et en particulier d'au moins environ 300 mPas (Brookfield).
24. Utilisation des mélanges complexes selon les revendications 1 à 23, comme système d'adhésif séchant à l'air, en particulier sous la forme d'une colle à 1 composant; conditionnée de manière à garantir sa stabilité au stockage.
25. Utilisation des mélanges de substances actives selon les revendications 1 à 23, pour l'enduction en surface, en particulier comme système de vernis étalable au pinceau, séchant à l'air ou pour la formation de pièces moulées en matière plastique.

For official use



22JUN 93H00304915

PAT 54 77 UC

35.00

Your reference

SS/EPT 6834

Notes

Please type, or write in dark ink using CAPITAL letters.

A prescribed fee is payable with this form. For details, please contact the Patent Office (telephone 071-438 4700).

Paragraph 1 of Schedule 4 to the Patents Rules 1990 governs the completion and filing of this form.

This form must be filed in duplicate and must be accompanied by a translation into English, in duplicate, of:

- the whole description
- those claims appropriate to the UK (in the language of the proceedings)

including all drawings, whether or not these contain any textual matter but excluding the front page which contains bibliographic information.

The translation must be verified to the satisfaction of the Comptroller as corresponding to the original text.

**The
Patent
Office**

Filing of translation of European Patent (UK) under Section 77(6)(a)

Form 54/77

Patents Act 1977

① European Patent number

- 1 Please give the European Patent number:

0 356 875

② Proprietor's details

- 2 Please give the full name(s) and address(es) of the proprietor(s) of the European Patent (UK):

Name Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien

Address Henkelstrasse 67

D-4000 Dusseldorf 1

Germany

Postcode

ADP number
(if known):

③ European Patent Bulletin date

- 3 Please give the date on which the mention of the grant of the European Patent (UK) was published in the European Patent Bulletin or, if it has not yet been published, the date on which it will be published:

Date

05 05 93
(day month year)

RECEIVED IN

23 JUN 1993

EUROPEAN
TRANSLATIONS

Please turn over ➡

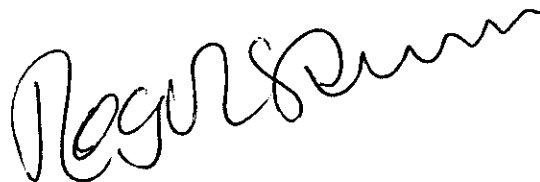
074
-MGA

THE PATENTS ACTS, 1977

**IN THE MATTER OF
EP(UK) 0 356 875
of HENKEL KGaA.**

I, ROGER CHARLES STANFORD TUNN, Technical Translator of 4, Plymouth Park, Sevenoaks, Kent, do hereby declare that I am conversant with the German and English languages and am a competent translator thereof. I declare further that my name is included in the list of people from whom the Comptroller is prepared to accept translations from the German language and that to the best of my knowledge and belief the following is a true translation into the English language of the authentic text of EP(UK) 0 356 875 (formerly 89115431.2).

SIGNED this 28th day of May, 1993.

A handwritten signature in cursive script, appearing to read 'Roger C.S. Tunn', written in dark ink.

ROGER C.S TUNN

This invention relates to new mouldable, radically polymerizable multicomponent mixtures which are used, for example, as free-flowing or spreadable compositions or as pastes and then cured under ambient conditions through
5 initiation of the polymerization reaction. In application-
al terms, the invention relates in this regard to almost
any field where radically polymerizable or curable compositions are used, including for example adhesives, sealing
compounds, the specific production of plastics mouldings,
10 surface coating with air-curing and, in particular, solventless paint systems and the like.

The peroxide- or hydroperoxide-initiated curing of olefinically unsaturated systems requires activator systems made up of several components, particularly when the reac-
15 tion is to be initiated at low temperatures, for example at room temperature or only slightly elevated temperature. It is known that selected tertiary amine compounds partly aromatically substituted at the nitrogen atom perform such an activating function. Known activators for the initia-
20 tion of polymerization reactions by benzoyl peroxide, for example, are in particular dimethyl aniline and dimethyl-p-toluidine.

A totally different known class of activators for oxidative initiation of the polymerization of certain un-
25 saturated systems, namely drying oils, are metal compounds - at least partly soluble in the system - of metals which can occur in several valency stages and accelerate the initiating reaction through intermediate shifts in valency on interaction with other components of the system. Metal
30 compounds such as these - sufficiently soluble in organic solvents and/or in binders - of metals of the type in question have long been known as so-called dryers for the air drying of paints, varnishes and the like based on unsaturated oils. Sufficiently oil-soluble compounds of transi-
35 tion metals, which are capable of occurring in several

valency stages, are particularly suitable for this purpose. The individual components differ in their ability to accelerate curing, compounds of cobalt and/or manganese being particularly suitable, although iron also accelerates curing. In addition to and, in particular, in combination with these highly active metallic components, it is possible to use comparable compounds of other metals which may also be capable of forming several valency stages. A detailed description of such systems can be found, for example, in "Ullmann, Encyklopädie der technischen Chemie", 4th Edition, Vol. 23 (1983), 421-424.

It is also known that the two types of promoters described here for the radical initiation of polymerization can lead by interaction to an enhanced effect. For example, the Article by L. HORNER et al "Autoxidationsstudien an N,N-dialkylierten Anilinderivaten (Autoxidation Studies on N,N-Dialkylated Aniline Derivatives", in Makromolekulare Chemie 93 (1966), 69 to 108, relates to investigations into the acceleration of the spontaneous autoxidation of N-dialkyl-substituted arylamine compounds in pure, highly dry oxygen gas. In the first stage of the spontaneous autoxidation, the amine hydroperoxide compound is formed at aliphatic CH groups in the α -position under the effect of dried, superpure oxygen. This spontaneous autoxidation of the N,N-dialkylated arylamines takes place very slowly. According to the Article in question, the co-use of cobalt(II) compounds and, to a lesser extent, the co-use of iron(III) salts results in activation of the autoxidation process. In further studies reported in this Article, it is shown that acetic acid also has a pronounced accelerating effect on autoxidation at the tertiary amine compound whereas stronger acids, such as trichloroacetic acid, or mineral acids form true tertiary ammonium salts which are not autoxidizable. The use of cobalt ions in conjunction with acetic acid leads to the vigorously catalyzed autox-

idation of dialkyl aniline compounds under the effect of superpure oxygen.

Finally, the Article cited above describes studies into the initiation of the polymerization of vinyl compounds by the dimethyl aniline/superpure oxygen/cobalt salt system. High-purity acrylonitrile, methyl methacrylate, ethyl acrylate and styrene can be polymerized with this system. The initiating reaction is interpreted as redox catalysis in which molecular oxygen acts as oxidizing agent. There are no references in the publication in question to the suitability of the multicomponent systems investigated for practical use in the polymerization field. In fact, however, these theoretical works, which have been available to experts for almost 25 years, have not provided any encouragement for their practical application.

The problem addressed by the present invention is to utilize existing knowledge of multicomponent redox systems as described above in providing a new class of activator systems which may be used in a new and simplified way for initiating the polymerization of olefinically unsaturated systems. The new activator systems are intended to lead in the absence of oxygen and water to non-reactive mixtures which do not polymerize in admixture with the olefinically unsaturated, polymerizable components and are therefore stable in storage both in the form of one-component systems and also in the form of multicomponent systems. On the other hand, the new activator systems are intended to be able to be activated by the action of water and oxygen. In preferred embodiments, this activation is intended to take place even at room temperature, although a moderate increase in temperature may be necessary. A particularly important aspect of the invention relates to multicomponent systems of the above-mentioned type which, by virtue of the moisture and oxygen always present in them, are capable of initiating the starting reaction of a radical polymeriza-

tion of unsaturated systems at room temperature or only moderately elevated temperatures simply by contact with ambient air.

In a first embodiment, therefore, the present invention relates to mouldable, radically polymerizable multi-

- ethylenically unsaturated, polymerizable compounds, if desired in admixture with soluble and/or insoluble fillers and
- 10 - an activator system initiatable by contact with oxygen,

characterized in that these multicomponent mixtures contain an activator system based on the following principal components which can be initiated by contact with oxygen and

15 water and, in particular, by contact with ambient air:

- N-alkyl-substituted tert.-arylamines containing at least one aliphatic CH bond in the α -position
- metal compounds at least partly soluble in the system to accelerate the drying of unsaturated oils and
- 20 - compounds of weakly acidic carboxylic acids having pK_s values of no less than about 0.9 which can be hydrolyzed to the free carboxylic acid on contact with moisture.

Accordingly, the essence of the teaching according to

25 the invention lies in the choice of the specific activator system which is being described for the first time in this combination. This system differs from the activator systems described by L. HORNER et al. in particular in the choice of the third component described above. According

30 to the invention, the free carboxylic acid is not present as such, as in the case of the acetic acid investigated by HORNER, but instead in the form of carboxylic acid derivatives which, as such, do not contain any free carboxyl groups, but can be hydrolyzed to the free carboxylic acid

35 on contact with moisture. Accordingly, the simplifications

and extended applications thus created in practice immediately become clear.

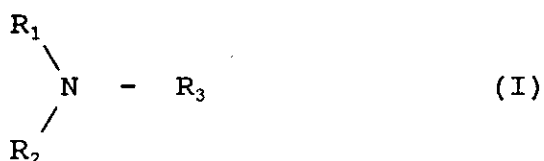
The state of activation required for the initiation of polymerization in the context of the invention requires the cooperation of the aromatic amine and the metal compound at least partly soluble in the system with the free carboxylic acid. However, because the free carboxylic acid is not introduced as such, but instead in masked form, an additional degree of freedom is created in regard to inhibition of the system as a whole. It is known that the complete absence of oxygen or rather the corresponding elimination of oxygen from multicomponent mixtures cannot be reasonably achieved in practice. Starter systems which convert molecular oxygen into a reaction-initiating intermediate stage - or polymerizable mixtures containing such starter systems - are always comparatively jeopardized by unwanted secondary reactions. The possibility which the invention affords of additionally inhibiting the system by the absence of moisture increases safety during the production, handling, storage and use of the air-sensitive systems. The freedom created in this regard can be further increased by suitable auxiliary measures described in the following. In particular, it is also possible in this way to produce and store the polymerizable compounds as a non-reactive one-component mixture. Mere contact with air at ambient temperature or at most moderately elevated temperatures is sufficient to activate the starter system and, hence, to initiate the reaction in the system as a whole for dimensionally stable curing. The open time of the system required for moulding may be varied within wide limits through further measures proposed in accordance with the invention, as described hereinafter. Practical significance is thus attributed to multicomponent systems having the composition according to the invention in the broadest applicational sense.

The three main components of the activator system used in accordance with the invention will first be described in detail in the following:

5 N-alkyl-substituted tert.arylamines

All corresponding compounds containing at least one aliphatic CH bond in the α -position are suitable. The amine components used in accordance with the invention correspond in particular to general formula I:

10



15

in which

R_1 is an optionally substituted aryl radical, R_2 has the same meaning as R_1 or may even be an optionally substituted alkyl radical. This alkyl radical may be linear or branched. R_3 is a linear or branched alkyl radical which may even be substituted and which may be the same as or different from the alkyl radical optionally present in R_2 , but is always distinguished by the fact that at least one H atom is present in the α -position to the N.

25

The preferred aryl radical is the phenyl radical which may even be substituted, more especially alkyl-substituted. The alkyl radicals present in R_3 and optionally R_2 each preferably contain up to about 10 carbon atoms and, in particular, up to about 6 carbon atoms. Particular significance is attributed to corresponding C_{1-3} radicals and again to the methyl radical in particular. In one preferred embodiment, the radicals R_2 and R_3 are corresponding, optionally substituted alkyl radicals while the radical R_1 is an optionally substituted phenyl radical, so that N,N-dialkyl-substituted aniline compounds, which may also be alkylated in the phenyl ring, are generally preferred. The

30

35

most important components in the context of the invention are dimethyl aniline and, in particular, dimethyl-p-toluidine.

Basically, the principles stated by L. HORNER et al.,
5 loc. cit., apply to the activity and the activatability of these tertiary amine compounds: nucleus substituents influence the autoxidation rate of the dimethyl aniline. Electron donors increase the autoxidizability of the amine, electrophilic substituents reduce it. Accordingly, p-
10 toluidine compounds are more reactive than the otherwise structurally identical aniline derivatives. The general principles stated by HORNER also apply with regard to the alkyl substituents in R_3 and R_2 . The methyl group is far more accessible to oxidation to the hydroperoxide than all
15 other N-alkyl substituents. Basically, the known results of the action of dibenzoyl peroxide on tertiary amines, as reported in the cited literature reference, also apply here.

20 Metal compounds at least partly soluble in the system

As already mentioned, the most important dryers of the type in question are distinguished by the fact that, above all, metal compounds of metals capable of occurring in several valency stages are used. Selected representatives
25 of the transition metals can be particularly active in this regard. The particular choice of the metal may have inter alia a velocity-determining effect on the initiation of polymerization on account of a certain dependence on temperature of the reactive intervention of this metal compo-
30 nent in the process as a whole. Components which are highly active at room temperature are derived in particular from cobalt and/or manganese. Iron also has a certain, albeit weaker, effect in accelerating the reaction at room temperature. The activity of other metal components, for
35 example those based on vanadium, can be increased by

increasing the temperature to such an extent that the polymerization reaction can be rapidly initiated.

Cobalt and/or manganese compounds, optionally in admixture with other metallic components, such as compounds
5 of lead, cerium, calcium, barium, zinc and/or zirconium, are particularly suitable for working at room temperature which is of particular advantage for numerous applications. Reference is made in this regard to the relevant specialist literature, cf. for example the cited publication in
10 "Ullmann" loc. cit. and the literature cited therein.

The metals in question here are used in the form of such compounds that they are at least partly soluble in the system as a whole. Both soap-like metal compounds and also types attached otherwise, particularly in complex form, to
15 organic radicals are suitable. A typical example of working in accordance with the teaching of the invention is the use of corresponding metal naphthenates or metal acetyl acetonates. Providing inorganic salts are sufficiently soluble in the system, it is also possible to use such
20 inorganic systems. A typical example is iron chloride which has a distinctly accelerating effect when used in the system according to the invention.

It may be advisable to use the metal compounds in a low valency stage of the metal, i.e. for example as cobalt-
25 (II) or manganese(II). In other cases, it is also suitable to use the metal compound in the higher valency stage of the metal. Thus, iron chloride, for example, is preferably used in the form of the Fe^{3+} salt.

30 Masked carboxylic acid compounds hydrolyzable on contact with moisture

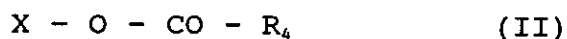
A factor of crucial importance in the selection of these components is the acidity of the free carboxylic acid. The pK_s value of the free acid should be no lower
35 than about 0.9, the preferred limit being at about 1.

If much more strongly acidic components are used, acceleration of the reaction comes to a stop. This is illustrated by the following examples. The pK_s value of trichloroacetic acid is approximately 0.6. The addition of
5 trichloroacetic acid in masked or unmasked form to the system destroys the ability of the multicomponent initiator system used in accordance with the invention to initiate polymerization reactions. By contrast, dichloroacetic acid is a relatively weak carboxylic acid with a pK_s value of
10 approximately 1.3. This dichloroacetic acid is eminently suitable for initiating polymerization reactions in accordance with the invention. Strongly acidic mineral acids, for example hydrochloric acid, also affect the ability of the activator systems used in accordance with the invention
15 to initiate polymerization reactions. Acetic acid or derivatives hydrolyzable to acetic acid (pK_s value of acetic acid approx. 4.76) are eminently suitable for accelerated reaction initiation.

The upper limit to the pK_s value may be seen in the
20 region of very weakly acidic compounds - determined as free carboxylic acid. In numerical terms, therefore, the upper limit is at pK_s values of approximately 13 and, preferably, at pK_s values of approximately 11.5. However, carboxylic acids which have pK_s values in the hydrolyzed state of up to
25 about 8 and preferably of up to about 6 or 7 are particularly suitable. Particularly effective components of the type in question here are thus derived from carboxylic acids which have pK_s values in the hydrolyzed state in the range from about 1 to 6 or 7.

30 The carboxylic acids to be used in masked form in accordance with the invention may contain one or more carboxyl groups. The constitution of the acid as such is not such a crucial parameter given the correct pK_s value. So far as the practical application of the invention is
35 concerned, the reliable availability of the fully masked

form of the particular carboxylic acid is the prime consideration. In the preferred embodiment of the invention, steps are taken to ensure that no free carboxyl groups are present in the starting mixture, but are only formed during processing by hydrolytic elimination of the masking part of the molecule. In preparative terms, therefore, it can be of advantage for the component in question here to be based on carboxylic acids containing 1 to 4 carboxyl groups and, in particular, 1 or 2 carboxyl groups. It may be particularly simple to use masked monocarboxylic acids because the need to eliminate free carboxyl groups can be satisfied particularly easily in their case. The choice of the particular carboxylic acid is also largely determined by corresponding expediency considerations. Readily obtainable carboxylic acids, such as lower aliphatic carboxylic acids or corresponding aromatic mono- or polybasic carboxylic acids are suitable components. Suitable aliphatic carboxylic acids are C₁₋₁₈ and preferably C₁₋₁₀ monocarboxylic acids, acetic acid again being particularly important. Suitable aromatic carboxylic acids are benzoic acid or corresponding polycarboxylic acids, for example trimellitic or pyromellitic acid. As shown with reference to the example of dichloroacetic acid, substituted acids of this type are also suitable providing their pK_s value is within the stated limits. It is crucial to the teaching according to the invention that these weak carboxylic acids be used in the form of their hydrolysis-labile derivatives. Particularly suitable derivatives are corresponding derivatives of weakly acidic carboxylic acids corresponding to general formula II



in which R₄ is an optionally substituted alkyl, cycloalkyl or aryl radical and X is a weakly acidic, substantially

neutral or, in the extreme case, very weakly basic radical removable by hydrolysis at at most slightly elevated temperatures with simultaneous formation of the free acid R_4COOH . This limitation in the definition of the radical X ensures that the weak acid R_4COOH can actually perform the reaction-initiating function assigned to it. Suitable hydrolysis-labile derivatives of the weak carboxylic acids are, for example, their anhydrides or their mixed anhydrides with other weak carboxylic acids, these other weak carboxylic acids in particular also meeting the requirements stated above in regard to the pK_s limit. Particularly suitable derivatives of the type in question are mixed anhydrides or esters of the weak carboxylic acids used in accordance with the invention with hydroxy compounds of hetero atoms which, after hydrolysis, do not affect the acidity level in the system according to the invention. The mixed anhydrides or esters with corresponding compounds of boron and/or silicon described hereinafter are particularly suitable in this regard.

The velocity of the reaction can be influenced through the hydrolysis stability of the masked carboxylic acid compound used. This opens up possibilities of influencing the reaction to enable the course of polymerization to be adapted to the particular application envisaged. This is explained purely by way of example in the following. A masked carboxylic acid compound in the context of the invention is acetic anhydride. However, acceleration of the reaction during initiation of polymerization by molecular oxygen, more especially by contact with air, is only brought about by free acetic acid after adequate hydrolysis. This hydrolysis of the anhydride in situ in the reaction mixture at room temperature under the effect of air with its limited moisture content can be a comparatively laborious process. On the one hand, the open time of the reactive system is lengthened in this way, on the other

hand setting of the reactive system can be unreasonably delayed in individual cases. If comparatively more hydrolysis-labile compounds, for example of the type described hereinafter, are used instead, the system as a whole is effectively activated in only comparatively short times. Taking this consideration into account, the following meanings in particular may be attributed to the radical X in general formula II:
 radicals corresponding to general formula III

10



in which R_5 may be the same as or different from R_4 in general formula II and, in particular, represents alkyl, cycloalkyl or aryl; all these radicals may also be substituted with the proviso that the free carboxylic acid R_5COOH formed during hydrolysis corresponds at least to the above-mentioned lower limit to the pK_s value.

Mixed anhydrides or esters with boron compounds containing hydroxyl groups are suitable as comparatively hydrolysis-labile components. In this class of compounds, the radical X in general formula II preferably corresponds to the radical of general formula IV below

25

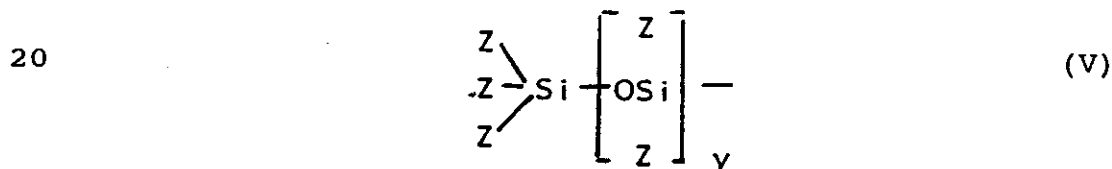


In that part of the molecule which corresponds to general formula IV above, the Z's may be the same or different and, in particular, represent a radical $R_5-CO-O-$ and/or alkyl, cycloalkyl and/or aryl radicals which in turn may optionally be substituted and/or attached to the boron by an oxygen atom. R_5 has the meaning already defined in connection with general formula III. x is 0 or an integer and,

35

in particular, has a value of 0 to 2. A particularly important masked, weak carboxylic acid for use in accordance with the invention is derived from compounds corresponding to general formula II, in which X is a radical
 5 corresponding to general formula IV where x is the number 1 and the Z's represent $R_4\text{-CO-O-}$. A typical representative of this class of compounds is tetraacetoxo diboroxane which has proved to be a particularly effective carboxylic acid compound and which is easy to prepare and to mask in
 10 readily stabilized form, but can be rapidly hydrolyzed on contact with ambient air.

Another particularly suitable class of these masked carboxylic acid compounds is derived from analogous compounds of silicon in the radical X. Compounds of this type
 15 also correspond to general formula II although, in their case, X has the meaning defined by general formula V below:



25 where Z can have the same meaning as in formula IV and y preferably has a value of 0 to about 10 and, more preferably, a value of 0 to about 5. For preparative reasons, it may be advisable for the radicals Z in compounds of this type to be formed by hydrocarbon radicals and, in particular, by alkyl radicals, more especially lower alkyl radicals, such as methyl. In one preferred embodiment, at
 30 least two alkyl radicals, particularly methyl radicals, are present in that part of the molecule which corresponds to general formula V at at least some silicon atoms and
 35 preferably at all the silicon atoms. Components of this type are particularly easy to prepare so that the associ-

ated masked compounds of general formula II are particularly easy to obtain.

Certain integral components may be present as compounds of general formula II, in which X corresponds to
5 general formula IV or V in regard to the indices x and y, as already explained in regard to the case of tetraacetoxy diboroxane. However, it is also possible to use homologous mixtures in regard to the radicals IV and particularly in regard to the radical V, so that x and, in particular, y as
10 average values do not have to correspond to integral values.

Activator systems of the three principal components described in the foregoing, namely aromatic amine compound, at least partly soluble metallic dryer and masked weak acid
15 capable of hydrolysis, are able after taking up moisture and oxygen from the ambient air to initiate all the radically polymerizable, olefinically unsaturated systems which, hitherto, have been used with a variety of different, particularly peroxidic, starter systems. To this
20 extent, the other constituents of the radically polymerizable, mouldable multicomponent mixtures according to the invention may be as defined in the extensive relevant literature which is concerned with the production and processing of systems based on olefinically unsaturated
25 radically polymerizable compounds. A very large number of systems of this type tailored in their properties to the particular application envisaged are currently available to the expert. Basically, the principle according to the invention of initiating reactions by contact with oxygen
30 and particularly by mere contact with ambient air may be applied anywhere where there is no possibility of troublesome interaction with the above-described principal components of the activator system used in accordance with the invention. General chemical knowledge in conjunction with
35 the above-described principles of the teaching according to

the invention will be sufficient to determine the extent to which specially selected systems can be used or how they have to be used in the context of the invention to meet the requirements of the teaching according to the invention.

5 This is illustrated by the following example:

Polymerizable components and, optionally, soluble and/or insoluble fillers and also the mixtures containing activator systems according to the invention may be formulated as a one-component system which is non-reactive in
10 the absence of air providing measures are taken to ensure that the mixture does not contain any constituents which lead to the unwanted premature reaction of at least one of the principal components of the system according to the invention. Thus, for the formulation of one-component
15 systems, it is particularly important that the systems as a whole are free from reactive groups, particularly in the form of reactive hydrogen atoms, as present for example in the form of hydroxyl and/or carboxyl groups. Reactive groups such as these containing active hydrogen atoms are
20 always troublesome when they lead to premature release of the masked, weakly acidic carboxylic acids.

However, the presence of reactive groups such as these in no way makes it impossible to use the starter systems according to the invention. For example, this affords the
25 possibility of using the multicomponent system. If, for example, components containing active hydrogen atoms, for example in the form of free carboxyl and/or hydroxyl groups, are to be used in the system as a whole, the multicomponent mixture to be used in accordance with the inven-
30 tion may be formulated as a multicomponent system in this embodiment. In this case, it is important to ensure that the components containing reactive hydrogen atoms are kept separate from the masked, weak carboxylic acids of the activator system according to the invention in the multi-
35 component system. For the practical application of the

system, the components are mixed with one another in known manner. The open pot life of the system may be regulated by suitable choice and adaptation of the principal components of the activator system, so that the starting reaction can again be initiated and, hence, the system ultimately cured by contact with ambient air. This purely exemplary explanation of using components containing reactive hydrogen atoms also applies to other reactive components. Providing the activator system remains functional even after all the components of the multicomponent mixture have been mixed together, its suitability for use under the described conditions is guaranteed.

Another way of removing potentially reactive and hence troublesome groups from the reaction is to mask them. This principle, which applies to another preferred embodiment of the invention, is illustrated with reference to the example of unwanted free carboxyl groups. By temporary masking with, for example, groups unstable to hydrolysis, it is possible to ensure that no unwanted secondary reactions are initiated during storage in the absence of moisture. However, the masking of such free carboxyl groups can be removed again at a later stage by the action of moisture which is required in any event for initiating reactions. However, it is possible in this regard to regulate the stability of the masked form through the degree of instability to hydrolysis. General chemical principles apply in this regard. This principle of the hydrolysis-labile masking of free carboxyl groups may also be applied in particular in the following combination: important olefinically unsaturated and radically polymerizable acids, such as (meth)acrylic acid(s), crotonic acid, maleic acid and the like, may be added to the reaction mixture and hence to the reaction in this masked form. If the masking of these acid components is more stable to hydrolysis than the masked carboxylic acid component - added to initiate

reactions - of the activator system used in accordance with the invention, the unsaturated carboxylic acids will initially be included in the polymerization process in masked form. The masking may be eliminated by hydrolysis
5 at a later stage. However, it is clear that it is also possible in accordance with the invention at least partly to use unsaturated carboxylic acids such as these in masked, but hydrolysis-labile form as a weakly acidic catalyst component. In this case, a dual reaction-initia-
10 ting function is performed, for example, by the acrylic or methacrylic acid in the reaction mixture. After adequate hydrolytic elimination of the masking, the free acid formed has a reaction-initiating effect in cooperation with the other components of the activator systems according to the
15 invention, but at the same time is included in the polymerization process and bound into the polymer molecule formed.

In one particular embodiment, the invention relates to multicomponent systems which are non-reactive, even on contact with air, and only initiate the starting reaction
20 required in accordance with the invention after all the components have been mixed. This embodiment is based in particular on the division of the activator system into a two-component system. In the preferred embodiment, the tert.N-compound is kept separate from the metal compounds
25 and the compounds hydrolyzable to free carboxylic acids. However, both components of the system as a whole may contain substantial proportions of the compounds to be polymerized and/or the other fillers and auxiliaries to be used. In this case, it is possible in particular to
30 distribute the quantities of the principal components of the multicomponent mixture between the two components in such a way that both individual components make up substantial proportions of the mixture as a whole. In this way, it is possible during dosing and mixing to form the ready-
35 to-use mixture to avoid the difficulties which can occur

for example when a component kept separate in only a very small quantity is to be quickly and reliably distributed in a very large quantity of a second component.

In the preferred embodiment, the multicomponent mix-
5 tures according to the invention, which contain both the activator system according to the invention and the components to be polymerized in admixture with their fillers and/or auxiliaries, are formulated as a free-flowing, but at least slightly thickened to paste-like and spreadable
10 multicomponent mixture. The particular consistency intended is adapted to the application envisaged. Adhesives and filling or sealing compounds will generally be given a more paste-like consistency than spreadable or sprayable paints. In one preferred embodiment, the systems are free from
15 solvents. Their flow properties are generally adjusted or regulated by ethylenically unsaturated monomers. At the present time, the monomers predominantly used in the field of radically initiated polymerization are based on acrylate and/or methacrylate compounds, styrene or substituted
20 styrenes and/or acrylonitrile. The activator systems according to the invention are effective initiators for monomers of this type, particularly in the systems typically used at present, and may be formulated in particular as initiators reacting on contact with ambient air at room
25 temperature or only slightly elevated temperatures. The initiation of polymerization reactions in accordance with the invention may be applied to the entire range of known acrylate or (meth)acrylate systems and styrene-modified mixtures and particularly to systems based on unsaturated
30 polyester resins/styrene.

It has been found that polymerisation reactions can be rapidly and effectively initiated at the time determined in advance for the particular system in question when the systems used have at least slightly elevated viscosity
35 values. Thus, the initiation of polymerization above all

in the pure unsaturated monomer stabilized in the usual way, for example in commercially available pure (meth)acrylate, styrene and the like can present difficulties. However, if these components are even only slightly thickened, polymerization can be initiated without difficulty by contact with ambient air. The minimum viscosity of the systems to be cured in accordance with the invention in the in-use state is at least about 30 to 100 mPas (Brookfield). It may be appropriate to work with slightly higher viscosities in the original processing state so that preferred limits are at about 200 mPa.s and, more particularly, at at least about 300 mPa.s. Materials with viscosities of at least about 500 are often of particular practical significance; this applies not only to adhesives and sealing compounds with viscosities above about 3000 mPa.s and, more particularly, of up to about 10,000 mPa.s, but also to mixtures intended for surface coating, particularly solventless paint systems. In cases of practical relevance, there is generally no need to regulate the minimum viscosity. Only in the special case of highly mobile liquid phases, as formed for example by the unsaturated monomers mentioned above, need appropriate auxiliary measures be considered for slightly thickening the system.

The possibility of formulating one-component systems which are non-reactive in the absence of air and which react under time control on contact with air enables the scope of potential technical applications to be considerably extended. This is illustrated by the following example:

Ready-to-use one-component adhesives based for example on methacrylate, which cure simply by contact with air to initiate polymerization, are not known. The only adhesive system which has been formulated for practical application in accordance with this ideal are the cyanoacrylate adhesives which, however, are attended by considerable prac-

tical difficulties. The reaction on which the curing of cyanoacrylate adhesives is based takes place under the effect of moisture by an anionic mechanism; the stability of such one-component materials in storage is always
5 seriously jeopardized. The performance of cyanoacrylates as adhesives is limited by their limited physical properties.

By contrast, the invention provides for the formulation of optimized acrylate- and/or methacrylate-based adhesive mixtures in the form of a non-reactive one-component
10 mixture which is activated and thus tackified by application to the surfaces to be bonded and the accompanying exposure to ambient air and subsequently cured. Without departing from the principles of the invention, including
15 in particular inert behaviour with respect to the main components of the activator system, it is possible to use soluble and/or insoluble fillers, elasticizers, thickeners, thixotropic agents, pigments, coupling agents, stabilizers and the like without endangering the performance of the
20 activator system according to the invention.

One particular feature of the multicomponent mixtures according to the invention or rather the activator systems used therein is that double inhibition and hence double control of the system as a whole is possible. Through the
25 presence of dryers, the multicomponent mixture is stabilized against unwanted contact with moisture. The dryers are preferably used in predetermined quantities and are homogeneously incorporated in active form in the multicomponent mixture. Their quantity and capacity determine
30 the time beyond which moisture penetrating by diffusion is no longer bound by the dryer and leads to hydrolysis and hence release of the masked weak carboxylic acid. On the other hand, the presence of typical selected reducing agents provides for stabilization against unwanted contact
35 with oxygen. In this case, too, it is possible through the

particular quantity of reducing agent used to influence the time beyond which the system is activated by oxygen with formation of hydroperoxide. It is clear that, in individual cases, considerable freedom to influence the course of the reaction is obtained through this dual control possibility. Thus, it may be desirable for example to achieve full saturation of an applied paint or adhesive film with oxygen without premature barrier formation occurring through early initiation of polymerization at the surface of the reactive material. It may be desirable in this case to delay the starting reaction by delayed hydrolysis of the masked acid using a relatively large quantity of the drying agent. Conversely, however, the concentration of free acid in the exposed film of material may be increased by initially inhibiting the oxidation reaction through the use of a comparatively larger quantity of reducing agent so that, immediately after the start of the oxidation reaction, a relatively large amount of free acid is available for the reaction.

Various mechanisms are available for inhibiting the "autox" system used in accordance with the invention, of which the five basic types 1 to 5 are listed below:

1. stabilization against O_2 , addition of antioxidants
2. stabilization against H_2O , addition of drying agent
- 25 3. stabilization against $R-OOH$, addition of reducing agent
4. stabilization against radicals, addition of radical inhibitors
5. stabilization against premature acid formation (H^+),
30 addition of bases

From general knowledge of chemistry, typical stabilizer components are listed in the following, the numbers in brackets after the particular compound indicating which of the five mechanisms listed above is to be assigned to the stabilizer:

pyrogallol (1), O_2 -inhibited acrylates (1), hydroquinone (1,4), hydroquinone monomethyl ether (1,4), substantially dehydrated zeolites, particularly zeolite A of low water content (2), metal salts binding water of crystallization, for example anhydrous copper sulfate (2), triphenyl phosphine (3), tributyl phosphite (3), butyl hydroxytoluene (4), phenothiazine (4), anhydrous basic oxide compounds, such as Al_2O_3 basic and/or CaO (5), dicyclohexyl carbodiimide (2).

10 In the multicomponent mixtures according to the invention, the activator mixtures preferably make up no more than about 25% by weight and, in particular, no more than about 10% by weight, based on the weight of the system as a whole. Depending on the activity of the components used, 15 the weight of the activator mixture can be greatly reduced, for example to about 0.1% by weight or to at least about 0.5% by weight. Particularly suitable quantities of the activator system are at least about 1% by weight, preferably up to about 8% by weight and more preferably from 20 about 1 to 7% by weight. All these figures are based on the one hand on the total weight of the multicomponent system according to the invention and the total weight of the three principal components of the activator system.

The three principal components of the activator system 25 may advantageously be used in the following quantitative ratios to one another (in % by weight, based on the mixture of the three activator constituents):

5 to 20% and preferably 5 to 15% of the metal compound
30 to 60% and preferably 40 to 55% of the tertiary amine
30 compound
30 to 60% and preferably 40 to 55% of the masked weak acid.

The particular quantities in which the metal compounds are used may also be defined in particular through the ratio by weight of the weight of the metal to the weight of 35 the multicomponent activator system as follows:

Preferred quantities of metal compound are from 0.01 to 5% by weight, preferably from 0.05 to 2% by weight and more preferably from about 0.1 to 1% by weight metal, based on the total weight of the activator constituents.

5 If inhibitors and/or stabilizers of the type mentioned above are used to control the course of the reaction and/or the open pot life, the quantities in which they are used will be gauged according to the stated purpose. In each individual case, they may readily be determined by consid-
10 erations appropriate to the expert and/or by preliminary tests. This is also illustrated purely by way of example in the form of a comparison: where a metal salt forming water of crystallization, for example copper sulfate, is used for the primary binding of moisture penetrating by
15 diffusion, it will have to be used in larger quantities - purely in terms of weight - than in the case where triphenyl phosphine is used in the corresponding inhibition of diffusing oxygen. The regulators used will normally not exceed a few percent, for example about 2 to 5% by weight,
20 of the mixture as a whole and are generally used in quantities of less than 1% by weight.

 In another embodiment, the present invention relates to the activator systems - described in detail at the beginning - of the three components tertiary amine com-
25 pound, at least partly soluble metal component and hydrolyzable masked compound of the weak acid with pK_s values of the free acid of no less than about 0.9. All numerical and factual data on the definition of these components also apply in the same way to this embodiment of the invention.

30 The invention also relates to the use of the activator systems for initiating reactions of radically polymerizable systems containing ethylenically unsaturated components by contact with oxygen and water and more especially by contact with ambient air, preferably at room temperature or
35 only slightly elevated temperature. More particularly, the

invention relates in this regard to the use of activator systems in acrylate- and/or methacrylate-based polymerizable materials or mixtures or comparable systems based on compositions containing styrene and/or acrylonitrile, for example mixtures of styrene and unsaturated polyester resins.

In one particularly important embodiment, the invention relates to aerobic adhesive systems which may be present in particular in the form of a one-component adhesive packed in storable form and which are characterized by the use of the activator mixtures according to the invention. In further embodiments, the invention relates to the use of these activator systems for surface coating with polymerizable, in particular spreadable coating materials. In a preferred variant of this embodiment, the invention provides spreadable air-drying paint systems which are preferably solvent-free. Finally, in another embodiment, the invention relates to the use of suitable systems, for example the above-mentioned styrene/unsaturated polyester resin systems, for the production of mouldings with initiation of the reaction involved by contact with ambient air.

Systems of the above-described type frequently contain combinations of low molecular weight, ethylenically unsaturated monomers and preformed oligomers and/or polymers which are compatible with the monomers used and, in particular, are at least partly soluble therein. The content of radically polymerizable components in such multicomponent mixtures, particularly their monomer content, is at least about 20% by weight and preferably at least about 40% by weight. Taking into account the boundary condition of at least slightly elevated viscosity, monomer contents may reach upper limits of 60, 80 or even 90% by weight. More specifically, the general knowledge of the expert applies in this regard. Oligomeric or polymeric components added to the multicomponent mixture may in turn

contain reactive groups, particularly ethylenically unsaturated groups, or may even be free from such groups. Finally, however, it is also known that the need to use low molecular weight monomeric compounds may be virtually
5 eliminated if it is possible to ensure that a mixture consisting solely of preformed oligomeric and/or polymeric compounds at least partly accessible to the radically initiated polymerization or crosslinking reaction can be handled and, in particular, processed by moulding.

10

Examples

Example 1

A mixture of

- 15 44.5% MMA
45 % polyester polyurethane consisting of
2 mol CAPA 200 (a polycaprolactone manufactured by UCC, OH value 209)
3 mol 2,4-tolylene diisocyanate (Desmodur T 100,
20 a product of Bayer AG)
1 mol B-01/20 (a polypropylene glycol monobutyl ether manufactured by Hoechst, OH value 75)
1 mol hydroxyethyl methacrylate
5 % tetraacetoxy diboroxane
25 5 % N,N-dimethyl-p-toluidine
0.5% cobalt naphthenate (cobalt content 6%)

cures in air in 60 minutes in a layer thickness of about 1 to 2 mm. By reducing the layer thickness to the usual film thickness for adhesives, the curing time is reduced to 20
30 minutes.

Example 2

The adhesive mixture consists of

- 49.5% by weight MMA
35 40 % by weight soluble filler (Plexigum MB 319, Röhm)

- 5 % by weight tetraacetoxy diboroxane
- 5 % by weight N,N-dimethyl-p-toluidine
- 0.5% by weight cobalt naphthenate.

The multicomponent mixture is prepared from anhydrous components and is stored after degassing in an inert gas atmosphere.

For bonding, the adhesive mixture is applied to the surfaces to be bonded and exposed to the ambient air for 3 to 5 minutes. After the start of the reaction - as reflected in clouding and incipient skin formation - the substrates are bonded and fixed.

After storage for 24 hours at room temperature, material failure occurs in the tensile shear testing of bonded PVC sheets.

15

Examples 3 to 8

Mixtures of

- 65 % MMA
- 28 % Plexigum MB 319
- 20 3.5 % N,N-dimethyl-p-toluidine
- 3.5 % carboxylic acid derivative
- 0.03% Co(II) acetyl acetonate and optionally
- 0 - 1000 ppm inhibitor

cure on contact with ambient air. For bonding, the parts to be bonded are thinly coated, fitted together after 3 to 5 minutes (skin formation) and optionally fixed. Tensile shear strength was determined after 24 hours.

Example No.	Carboxylic acid derivative	Pot life (mins)	Tensile shear strength (PVC) (N/mm ²)
5			
3	Tetraacetoxy diboroxane	60	7.9 (MF)
10	4 Tetraacetoxy diboroxane addition of 200 ppm tri-phenyl phosphine	60	6.5 (MF)
5	Acetic acid trimethyl silyl ester	150	3.0 (MF)
15	6 Propionic acid trimethyl silyl ester	180	1
7	Tetraacetoxy silane	15	10.5 (MF)
8	Trimethyl silyl methacrylate	64	1.5

20 MF = material failure

Example 9

A mixture of

- 62 % tetrahydrofurfuryl methacrylate
- 25 31 % Plexigum MB 319
- 0.03% Co-acetyl acetate
- 3.5 % N,N-dimethyl-p-toluidine
- 3.5 % tetraacetoxy diboroxane

has a pot life of 60 minutes on contact with ambient air.

30 Bonding carried out in accordance with Examples 4 to 9 produced tensile shear strengths of 7.5 N/mm² on PVC and 7.6 N/mm² on iron.

Example 10

35 A mixture of

- 63 % MMA
- 27 % Plexigum MB 319
- 3 % Mn(II) octoate
- 3.5 % N,N-dimethyl-p-toluidine

3.5 % tetraacetoxy diboroxane
polymerizes 15 minutes after contact with the atmosphere.

Example 11

5 An activator system of 5% by weight dimethyl-p-toluidine, 5% by weight tetraacetoxy diboroxane and 0.5% by weight cobalt naphthenate solution is added in a quantity of 89.5% by weight to the commercial product "Diacryl 101" (dimethacrylate of bisphenol A x 2 EO) in the absence of
10 further reactive monomer components.

After exposure of this mixture to air, the material polymerizes in one hour (surface tackiness) and cures in one day.

Similar behaviour is observed where cyclohexyl meth-
15 acrylate is used.

CLAIMS

1. Mouldable, radically polymerizable multicomponent mixtures containing

- ethylenically unsaturated, polymerizable compounds, if
5 desired in admixture with soluble and/or insoluble fillers and/or other auxiliaries
- an activator system initiatable by contact with oxygen,

characterized in that these multicomponent mixtures contain
10 an activator system based on the following principal components which can be initiated by contact with oxygen and water and, in particular, by contact with ambient air:

- N-alkyl-substituted tert.arylamines containing at least one aliphatic CH bond in the α -position
- 15 - metal compounds at least partly soluble in the system to accelerate the drying of unsaturated oils and
- compounds of weakly acidic carboxylic acids having pK_s values of no less than about 0.9 which can be hydrolyzed to the free carboxylic acid on contact with
20 moisture.

2. Multicomponent mixtures as claimed in claim 1, characterized in that they are formulated as a one-component system non-reactive in the absence of air or even as a multicomponent system non-reactive on contact with air, the
25 multicomponent systems being in particular two-component systems in which the tert. N compound is kept separate from the metal compounds and the compounds hydrolyzable to free carboxylic acids.

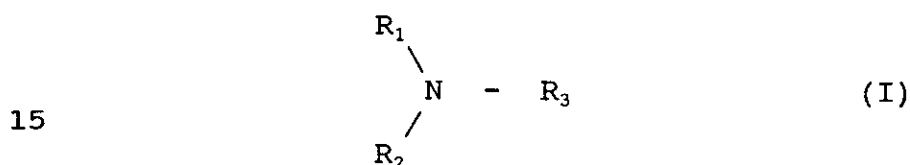
3. Multicomponent mixtures as claimed in claims 1 and 2, characterized in that they are free - particularly when
30 formulated as a non-reactive one-component system - from reactive groups, particularly reactive hydrogen atoms, for example in the form of OH and/or -COOH groups which lead to premature release of the weakly acidic carboxylic acids.

35 4. Multicomponent mixtures as claimed in claims 1 to 3,

characterized in that they are formulated as a system designed for activation on contact with ambient air at ambient temperature or only slightly elevated temperatures.

5. Multicomponent mixtures as claimed in claims 1 to 4, characterized in that they are formulated as a free-flowing and preferably slightly thickened spreadable to paste-like material.

6. Multicomponent mixtures as claimed in claims 1 to 5, characterized in that they contain as N-alkyl-substituted arylamines compounds corresponding to general formula I



in which

R_1 is an optionally substituted aryl radical, more especially an optionally alkyl-substituted phenyl radical,

R_2 has the same meaning as R_1 or is an optionally substituted, linear or branched alkyl radical and

R_3 is a linear or branched alkyl radical which may even be substituted, but has at least one H atom in the α -position to the N.

7. Multicomponent mixtures as claimed in claims 1 to 6, characterized in that dialkyl aniline compounds substituted or unsubstituted in the ring, of which the alkyl radicals each preferably contain up to 10 and more preferably up to 6 C atoms, are present as compounds corresponding to general formula I, aniline derivatives optionally alkyl-substituted in the ring, especially those of the structure of dimethyl aniline and/or dimethyl-p-toluidine, being particularly suitable.

8. Multicomponent mixtures as claimed in claims 1 to 7, characterized in that they contain compounds of metals occurring in several valency stages, more especially compounds of corresponding transition metals, the metal ions preferably being present in their low valency stage, as the metal-containing driers at leastly partly soluble in the system.
9. Multicomponent mixtures as claimed in claims 1 to 8, characterized in that they contain metal compounds - soluble in organic media - of cobalt and/or manganese or even iron, the iron even being useable in the form of an Fe^{3+} compound.
10. Multicomponent mixtures as claimed in claims 1 to 9, characterized in that they contain compounds of carboxylic acids having pK_s values no lower than about 1 and preferably no lower than about 1.3 which hydrolyze on contact with moisture.
11. Multicomponent mixtures as claimed in claims 1 to 10, characterized in that they contain masked, moisture-hydrolyzable compounds having an upper pK_s limit of approximately 13 and preferably of approximately 11.5 and, more particularly, corresponding carboxylic acid compounds in which the free carboxylic acid has an upper pK_s limit of about 7.
12. Multicomponent mixtures as claimed in claims 1 to 11, characterized in that they contain masked carboxylic acids containing one or more carboxyl groups and, more particularly, 1 to 4 carboxyl groups.
13. Multicomponent mixtures as claimed in claims 1 to 12, characterized in that they contain the weak carboxylic acids in the form of their anhydrides and/or as mixed anhydrides with other weak carboxylic acids and/or as mixed anhydrides or esters with hydroxy compounds of hetero atoms, more particularly corresponding compounds of boron and/or silicon.
14. Multicomponent mixtures as claimed in claims 1 to 13,

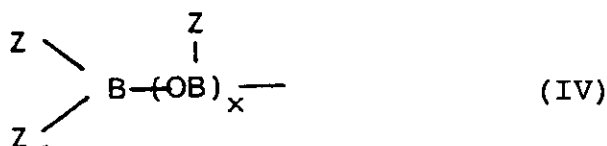
characterized in that they contain hydrolysis-labile derivatives of weakly acidic carboxylic acids corresponding to general formula II



5 in which

R_4 is an optionally substituted alkyl, cycloalkyl or aryl radical and X is a weakly acidic, substantially neutral or, in the extreme case, very weakly basic radical which can be eliminated by hydrolysis at at most slightly elevated temperatures with simultaneous formation of the free acid R_4COOH .

10 15. Multicomponent mixtures as claimed in claims 1 to 14, characterized in that they contain hydrolysis-labile derivatives of general formula II in which X represents a radical corresponding to the general formula IV



20

in which the Z's may be the same or different and have the following meanings:

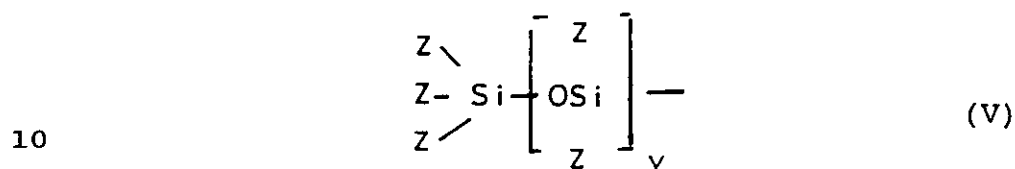
25 a radical $R_5-CO-O-$, where R_5 is the same as or different from the radical R_4 in general formula II and, in particular, represents alkyl, cycloalkyl or aryl radicals which in turn may be substituted with the proviso that the free carboxylic acid R_5COOH formed during hydrolysis at least
30 corresponds to the lower limit mentioned for the pK_s value

and/or Z represents alkyl, cycloalkyl and/or aryl radicals which in turn may optionally be substituted and/or attached to the boron by an oxygen atom,

35

x has a value of 0 to 2, more especially 1.

16. Multicomponent mixtures as claimed in claims 1 to 13, characterized in that they contain compounds of general formula II in which X is a radical corresponding to general
5 formula V



in which

Z has the meaning defined in reference to the compounds of general formula IV and y has a value of 0 to about 10 and, more particularly, a value of about 5.

15 17. Multicomponent mixtures as claimed in claims 1 to 16, characterized in that they contain as ethylenically unsaturated polymerizable components acrylate and/or methacrylate compounds or systems, styrene or styrene derivatives and/or acrylonitrile which may even be completely or partly
20 present in the form of reactive preformed oligomer and/or polymer compounds.

18. Multicomponent mixtures as claimed in claims 1 to 17, characterized in that they additionally contain fillers, thickeners, elasticizing agents, pigments, coupling agents
25 and stabilizers which are soluble and/or insoluble in the system.

19. Active-substance mixtures as claimed in claims 1 to 18, characterized in that they contain dryers in active form for stabilization against unwanted contact with
30 moisture and/or reducing agents for stabilization against unwanted contact with oxygen

20. Multicomponent mixtures as claimed in claims 1 to 19, characterized in that the activator mixture makes up no more than about 25% by weight and preferably no more than
35 10% by weight of the system as a whole and preferably makes up at least 0.1% by weight and, more preferably, about 1 to

8% by weight of the system as a whole.

21. Multicomponent mixtures as claimed in claims 1 to 20, characterized in that the components of the activator system are used in substantially the following quantitative ratios to one another (in % by weight, based on the mixture of the three constituents of the activator):

5 to 20 and preferably 5 to 15% metal compound or

0.01 to 5 and preferably 0.05 to 2% by weight metal

30 to 60 and preferably 40 to 55% tert. amine compound

10 30 to 60 and preferably 40 to 55% of the masked weak acid.

22. Multicomponent mixtures as claimed in claims 1 to 21, characterized in that their content of radically polymerizable components, particularly their monomer content, is at least about 20% by weight and preferably at least about 40% by weight.

23. Multicomponent mixtures as claimed in claims 1 to 22, characterized in that, in their in-use form, they have a minimum viscosity of about 30 mPas, preferably of at least about 100 mPas and, more preferably, of at least about 300 mPas (Brookfield).

24. The use of the multicomponent mixtures as claimed in claims 1 to 23 as an aerobic adhesive system, particularly in the form of a one-component adhesive packed in storable form.

25 25. The use of the active-substance mixtures claimed in claims 1 to 23 for surface coating, more particularly as a spreadable, air drying paint system and for the production of plastics mouldings.

REGISTER ENTRY FOR EP0356875

European Application No EP89115431.2 filing date 22.08.1989

Application in German

Priority claimed:

31.08.1988 in Federal Republic of Germany - doc: 3829438

Designated States BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE AT

Title RADICAL POLYMERIZABLE COMPOSITIONS AND THEIR USE.

Applicant/Proprietor

HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN, Postfach 1100 Henkelstrasse 67,
D-4000 Düsseldorf-Holthausen, Federal Republic of Germany

[ADP No. 50106525002]

Inventors

DR. THOMAS HUVER, Pfeifferstrasse 45, W-4000 Düsseldorf 12, Federal
Republic of Germany

[ADP No. 59335208001]

DR. HERBERT FISCHER, Am Nettchesfeld 14, W-4000 Düsseldorf 13, Federal
Republic of Germany

[ADP No. 59099754001]

DR. WINFRIED EMMERLING, Lärchenweg 6, W-4006 Erkrath 2, Federal Republic
of Germany

[ADP No. 59335216001]

Classified to

C08F C09D

Address for Service

ELKINGTON AND FIFE, Prospect House, 8 Pembroke Road, SEVENOAKS, Kent, TN13
1XR, United Kingdom

[ADP No. 00000067004]

Publication No EP0356875 dated 07.03.1990 and granted by EPO 05.05.1993.

Publication in German

Examination requested 23.03.1990

Patent Granted with effect from 05.05.1993 (Section 25(1)) with title RADICAL
POLYMERIZABLE COMPOSITIONS AND THEIR USE.. Translation filed 18.06.1993

08.01.1992 Consolidated with 89909733.1/0431026 (European application
No./publication No.) by decision dated 04.12.1991

Entry Type 10.1 Staff ID. JB2 Auth ID. EPT

05.04.1993 Notification from EPO of change of Applicant/Proprietor details
from

HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN, Postfach 1100
Henkelstrasse 67, D-4000 Düsseldorf-Holthausen, Federal Republic of
Germany

[ADP No. 50106525002]

to

HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN, Incorporated in the
Federal Republic of Germany, Henkelstrasse 67, W-4000 Düsseldorf
13, Federal Republic of Germany

[ADP No. 06542575001]

Entry Type 25.14 Staff ID. RD06 Auth ID. EPT

TIMED: 28/04/94 15:19:51

REGISTER ENTRY FOR EP0356875 (Cont.)

PAGE: 2

06.04.1993 FILE RAISED.

Entry Type 10.1 Staff ID. SS1 Auth ID. AA

20.04.1993 ELKINGTON AND FIFE, Prospect House, 8 Pembroke Road, SEVENOAKS,
Kent, TN13 1XR, United Kingdom [ADP No. 00000067004]
registered as address for service

Entry Type 8.11 Staff ID. SS1 Auth ID. AA

**** END OF REGISTER ENTRY ****

OA80-01
EP

OPTICS - PATENTS

28/04/94 15:20:08
PAGE: 1

RENEWAL DETAILS

PUBLICATION NUMBER EP0356875

PROPRIETOR(S)

Henkel Kommanditgesellschaft Auf Aktien, Incorporated in the
Federal Republic of Germany, Henkelstrasse 67, W-4000 Düsseldorf 13,
Federal Republic of Germany

DATE FILED 22.08.1989

DATE GRANTED 05.05.1993

DATE NEXT RENEWAL DUE 22.08.1994

DATE NOT IN FORCE

DATE OF LAST RENEWAL 12.08.1993

YEAR OF LAST RENEWAL 05

STATUS PATENT IN FORCE