

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
26. Mai 2006 (26.05.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/053724 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09J 175/04 (2006.01) *C08F 8/42* (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01) *C09K 3/10* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/012258

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. November 2005 (15.11.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 055 450.1
17. November 2004 (17.11.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH** [DE/DE]; Dr.-Albert-Frank-Strasse 32, 83308 Trostberg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MACK, Helmut** [DE/DE]; Am Holzberg 6, 83278 Traunstein (DE).

(74) Anwalt: **WEICKMANN & WEICKMANN**; Postfach 860 820, 81635 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: HUMIDITY-HARDENING BINDING AGENT

(54) Bezeichnung: FEUCHTIGKEITSHÄRTENDES BINDEMITEMEL

(57) Abstract: A humidity-hardening binding agent comprising a) a silane-modified polyurethane and b) a silane-modified acrylate polymer, wherein the binding agent can harden in the presence of humidity.

(57) Zusammenfassung: Feuchtigkeitshärtendes Bindemittel, umfassend a) ein silanmodifiziertes Polyurethan und b) ein silanmodifiziertes Acrylat-Polymer, wobei das Bindemittel in Gegenwart von Feuchtigkeit erhärten kann.



WO 2006/053724 A1

Feuchtigkeitshärtendes Bindemittel

Beschreibung

5

Gebiet der Erfindung

Diese Erfindung betrifft ein feuchtigkeitshärtendes Bindemittel auf Polyurethan-Basis, insbesondere für industrielle und bauliche Anwendungen. Die Erfindung betrifft ferner einen Kit umfassend zwei
10 Komponenten zur Herstellung des feuchtigkeitshärtenden Bindemittels, ein Verfahren zur Herstellung des feuchtigkeitshärtenden Bindemittels, sowie ein aus dem feuchtigkeitshärtenden Bindemittel hergestelltes feuchtigkeitsgehärtetes Bindemittel.

Hintergrund der Erfindung

Bei Raumtemperatur vernetzbare silanterminierte Polyurethane mit mindestens einer reaktiven Silangruppe (diese Silangruppen können entweder eine Hydroxylgruppe oder eine hydrolysierbare Gruppe wie z. B. Alkoxy, Acetoxy, Oxim, Benzamid oder auch ein Chloratom an Silizium
20 gebunden enthalten), vorzugsweise mit zwei oder drei reaktiven Silangruppen, werden seit langen zur Herstellung von Kleb- und Dichtstoffen und weiteren industriellen und baulichen Produkten wie z. B. Nivelliermassen, Bodenbelägen, Farben und Lacken, Vergussmassen, Bauschäumen, usw. verwendet. Produkte mit gutem Eigenschaftsprofil bei
25 gleichzeitiger Einhaltung eines vernünftigen kommerziellen Rahmens können damit formuliert werden. Im Bauwesen dienen Fugen dem Ausgleich von Bewegungen zwischen einzelnen Bauelementen, die z. B. durch Wärmedehnungen oder Setzvorgänge verursacht werden. In der Regel werden zum Verschließen der Fugen Dichtstoffe, beispielweise nach DIN
30 EN ISO 11600, verwendet.

Silanmodifizierte Polyetherurethane mit reaktiven Silangruppen und deren Verwendung in Kleb- und Dichtstoffen sind bekannt und beschrieben, u.a. in

- 2 -

US 5,554,709, US 4,857,623, US 5,227,434, US 6,197,912, US 6,498,210 und US 4,364,955. Polyetherurethane mit reaktiven Silangruppen können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden. Eine Möglichkeit ist die Umsetzung von aliphatischen oder aromatischen Diisocyanaten im stöchiometrischen Überschuss mit Polyetherpolyolen, die bevorzugt aus Ethylenoxid und/oder Propylenoxid aufgebaut sind, zu isocyanathaltigen Polyurethan-Präpolymeren, die dann mit Aminosilanen, bevorzugt sekundären Aminosilanen, zu silanmodifizierten (silanterminierten) Polyurethanen umgesetzt werden. Diese Umsetzungen können ohne Zinnkatalysator durchgeführt werden (US 6,784,272), wodurch metallfreie silanmodifizierte Polyurethane zugänglich sind.

Eine weitere Möglichkeit ist die Umsetzung von aliphatischen und aromatischen Diisocyanaten im stöchiometrischen Unterschuss mit Polyetherpolyolen, die bevorzugt aus Ethylenoxid und/oder Propylenoxid aufgebaut sind, zu hydroxyterminierten Polyurethan-Präpolymeren, die dann mit einem Isocyanatosilan zu silanterminierten Polyurethanen umgesetzt werden können.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Umsetzung von Monolen (z. B. α -Allyl- ω -Hydroxyl-Polyolen) mit Diisocyanaten, bevorzugt aliphatischen Diisocyanaten, zu Polyurethan-Präpolymeren mit ungesättigten Endgruppen. Die Silangruppen können dann über eine Hydrosilylierungsreaktion mit Wasserstoffsilanen wie $\text{HSiMe}(\text{OMe})_2$ oder $\text{HSi}(\text{OMe})_3$, unter Edelmetallkatalyse, bevorzugt Platinkatalyse, eingeführt werden. Dabei werden silanterminierte Polyurethane erhalten. Ferner können Polyetherdiole oder Polyethergemischen mit Isocyanatosilanen wie gamma- und alpha-Isocyanatosilanen, besonders bevorzugt di- und trialkoxyfunktionellen gamma- und alpha-Isocyanatosilanen umgesetzt werden.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von silanmodifizierten Polyurethanen ist die „Bayer Variante“. EP 596360 und US 6599354 beschreiben die

- 3 -

Herstellung eines nichtzyklischen Harnstoffderivats aus Malein- und/oder Fumarsäureestern und Aminosilanen mit primären Aminogruppen durch Michaeladdition. Die so hergestellten nichtzyklischen Harnstoffderivate werden mit isocyanathaltigen Polyurethan-Präpolymeren zu silanterminierten Polyurethanen umgesetzt. WO 2004/060953 und US 2004/0122200 führen aus, dass für eine gute thermische Stabilität der so hergestellten silanterminierten Polyurethane zyklische silangruppenhaltige Harnstoffderivate an den Enden notwendig sind. Diese werden durch Behandlung der nichtzyklischen Harnstoffderivate mit Wärme und sauren Katalysatoren erhalten.

US 2004/0087752 und WO 1996/34030 beschreiben Polydiorganosiloxanurethane, die aus α,ω -Hydroxydiorganosiloxanen, Diisocyanaten und Polyetherpolyolen zu hydroxylhaltigen Polydiorganosiloxan-Urethan-Präpolymeren umgesetzt werden. US 2004/0087752 beschreibt die anschließende Umsetzung mit Isocyanatosilanen zu silanmodifizierten Polydiorganosiloxanurethanen.

In Gegenwart von Luftfeuchtigkeit sind die beschriebenen silanmodifizierten Polyurethane und Polyurethan-Copolymere bereits bei Raumtemperatur in der Lage, durch Hydrolyse unter Abspaltung der entsprechenden Abgangsgruppe (z. B. Alkohol, Ketoxim, Essigsäure, usw.) aktiviert zu werden. Anschließend kommt es dann zu einer Kondensationsreaktion, wobei sich ein Si-O-Si-Netzwerk ausbildet. Hierbei ist von Vorteil, dass bei der Silanvernetzung kein gasförmiges Nebenprodukt wie bei der klassischen Urethanvernetzung frei wird. So können auch isocyanatfreie Produkte weitgehend gefahrlos formuliert werden. Es ist bekannt, dass flüchtige Isocyanatmonomere im Verdacht stehen, gesundheitsschädlich zu sein. Je nach Gehalt der reaktiven Silangruppen und je nach Aufbau der Bindemittels bilden sich dabei langkettige Polymere, relativ weitmaschige dreidimensionale Netzwerke oder aber hochvernetzte Systeme. Entsprechend der zahllosen Möglichkeiten zur Gestaltung von derartigen silanterminierten Bindemitteln lassen sich die Eigenschaften der

- 4 -

unvernetzten Polymere (Viskosität, Löslichkeiten, usw.) als auch die Eigenschaften der formulierten und vernetzten Massen (mechanische Eigenschaften wie Modul, Zugfestigkeit, Dehnung, usw. und Härte, Durchhärtung, UV Stabilität, Hitzebeständigkeit, Haftung, usw.) über weite Bereiche einstellen. Entsprechend vielfältig sind die Einsatzmöglichkeiten derartiger silanterminierter Polyurethane. Es lassen sich damit Elastomere, Dichtstoffe, Klebstoffe, elastische Klebstoffe, harte und weiche Schäume, die unterschiedlichsten Beschichtungssysteme (Farben und Lacke), Abformmassen (z. B. für Dentalanwendungen), Vergussmassen (z. B. im Automobilbereich) und Niveliermassen (z. B. für bauliche Anwendungen), Bodenbeläge, usw. herstellen. Diese Produkte lassen sich in vielfältiger Art und Weise applizieren, wie z. B. streichen, sprühen, gießen, pressen, usw.

Die beschriebenen silanmodifizierten Polyurethane zeichnen sich auch dadurch aus, dass eine äußerst breite Rohstoffbasis zur Verfügung steht. Wie bei keiner anderen Technologie kann man kurz- und langkettige, lineare und verzweigte Ausgangsprodukte so miteinander kombinieren, dass entweder sehr weiche und dehnfähige Dichtstoffe oder festelastische Klebstoffe formuliert werden können. Dementsprechend breit ist auch der Anwendungsbereich, der von klassischen Abdichtaufgaben im Bauwesen, in Industrie und Handwerk über Heimanwendung reicht und bei anspruchsvollen elastischen Verklebungen endet.

Die beschriebenen silanmodifizierten Polyurethane und Diorganosiloxan-Urethan-Polymere haben den Nachteil, ein organisches Polymergrundgerüst aufzuweisen, das gegen Ultraviolettlicht und Witterungseinflüsse wie z. B. Hitze durch Additive wie Lichtschutzmittel (z. B. HALS = hindered amine light stabiliser) und Antioxidantien (z. B. auf phenolischer Basis) stabilisiert werden muss. Diese Stabilisatoren können die Eigenschaften der Polymere negativ beeinflussen; außerdem nimmt ihr Gehalt im Polymeren im Laufe der Zeit durch Zersetzung und Ausschwitzen ab. Die Polyurethane sind u. a. charakterisiert durch ihre $-NH-CO-O-$ Gruppierung im Grundgerüst. Alle Formen von Polyurethanen sind anfällig auf chemische Degradation durch

- 5 -

Oxidation, was zuerst zu einer Vergilbung und anschließend zum Verlust der mechanischen Eigenschaften führt. Chemische Degradation von Polyurethanen ist oftmals von einem stechenden, beißenden Geruch begleitet. Polyurethanschäume zerfallen dabei grundsätzlich schneller als Polyurethanfestkörper, da sie eine wesentlich größere Oberfläche für Oxidationsreaktionen bieten. Diese finden teilweise auch bereits bei der Produktion statt, wenn Luft oder Stickstoff zur Schaumbildung durchgeblasen werden. Oxidation ist der wichtigste Degradationsmechanismus, jedoch können Polyurethane auch durch hydrolytische Reaktionen zersetzt werden. Hydrolyse führt zum Verlust der mechanischen Eigenschaften von Polyurethanen. Die Hydrolyse findet bei Polyurethanen, die auf Polyesterbasis hergestellt werden, vor allem durch Einwirkung von Alkalien statt. Dabei kommt es zu einer Verseifung der Estergruppen. Wenn die Esterbrücken in der Kette aufgebrochen werden, entstehen neue Alkohol- und Carboxylgruppen. Letztere wirken katalytisch auf weitere Hydrolysereaktionen. Polyurethane auf Polyetherbasis werden durch Säuren hydrolysiert. Thermische Zersetzungsreaktionen werden durch Sauerstoff und Feuchtigkeit noch verstärkt. Grundsätzlich sind Polyesterpolyurethane stabiler als Polyetherpolyurethane. Lichtinduzierte Alterung wird durch hohe Luftfeuchte noch gefördert. Polyurethane sind in dieser Hinsicht im Vergleich zu anderen Kunststoffen besonders anfällig, da die in ihnen enthaltenen Aminogruppen photosensitiv sind. Oft befinden sich aufgrund der Herstellungsprozesse noch zusätzlich tertiäre Amine im Polymergefüge. Unter Sauerstoffeinfluss werden bei der photochemischen Degradation Hydroperoxide gebildet, die sowohl im UV wie auch im kürzerwelligen VIS absorbieren. Die Photostabilität des Polyurethans hängt von seinen Komponenten der Herstellung ab: So gelten Polyurethane aus aromatischen Isocyanaten als besonders instabil. Polyurethane bilden außerdem unter den Kunststoffen bezüglich des mikrobiellen Befalls eine Ausnahme. Durch ihren hohen Stickstoffgehalt gelten sie als attraktiv für Mikroorganismen.

Es ist eine Aufgabe der Erfindung, ein feuchtigkeitshärtendes Bindemittel bereitzustellen, das über eine gute Lagerstabilität verfügt und nach dem

- 6 -

Vernetzen/Erhärten eine verbesserte Lichtstabilität, insbesondere Ultraviolettstabilität, und Witterungsstabilität bei guten physikalischen Eigenschaften aufweist. Ferner sollte sich das Bindemittel zügig vernetzen lassen und eine gute Haftung auf verschiedenen Untergründen zeigen.
5 Weiterhin bestand das Ziel, ein ökologisch unbedenkliches Bindemittels mit hoher Verbraucherakzeptanz herzustellen.

Zusammenfassung der Erfindung

Diese Aufgabe wird durch ein feuchtigkeitshärtendes Bindemittel gelöst, das
10 umfasst:

- (i) ein silanmodifiziertes Polyurethan und
- (ii) ein silanmodifiziertes Acrylat-Polymer.

Dieses Bindemittel kann in Gegenwart von Feuchtigkeit durch Ausbilden eines Siloxannetzwerkes erhärten.
15

Die Erfindung stellt ferner einen Kit zur Herstellung des erfindungsgemäßen feuchtigkeitshärtenden Bindemittels bereit, wobei der Kit die obigen Komponenten (i) und (ii) getrennt voneinander, vorzugsweise jeweils luftdicht verpackt, enthält.
20

Ferner wird ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen feuchtigkeitshärtenden Bindemittels bereitgestellt, wobei das Verfahren das Mischen der Komponenten (i) und (ii) umfasst.

Die Erfindung stellt ferner die Verwendung der obigen Komponente (i) und der obigen Komponente (ii) zur Herstellung von einkomponentigen oder zweikomponentigen Elastomeren, Dichtstoffen, Klebstoffen, elastischen Klebstoffen, harten und weichen Schäumen, Beschichtungssystemen wie Farben oder Lacke, Abformmassen Vergussmassen und Nivelliermassen,
25 Bodenbelägen, usw bereit.
30

Außerdem stellt die Erfindung ein feuchtigkeitsgehärtetes Bindemittel bereit, erhältlich durch Härten des erfindungsgemäßen feuchtigkeitshärtenden

- 7 -

Bindemittels in einer feuchtigkeitshaltigen Atmosphäre.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass sich die Wärmestabilität und die Lichtstabilität und damit das Witterungsverhalten von feuchtigkeitsgehärteten Bindemitteln auf der Basis von silanmodifizierten Polyurethanen verbessern lassen, wenn den feuchtigkeitshärtenden Bindemitteln ein silanmodifiziertes Acrylat-Polymer beigemischt wird. Das silanmodifizierte Acrylat-Polymer kann unter dem Einfluss von Feuchtigkeit sowohl mit dem silanmodifizierten Polyurethan als auch mit sich selbst vernetzen. Gleichzeitig verfügt das erfindungsgemäße Bindemittel nach dem Erhärten über vergleichbar gute oder verbesserte physikalische Eigenschaften im Vergleich zu herkömmlichen Bindemitteln auf der Basis von silanmodifizierten Polyurethanen alleine. Ein weiterer Vorteil der Erfindung liegt darin, dass die Komponenten (i) und (ii) hervorragend miteinander kompatibel sind und in einem weiten Mischungsbereich stabile Zusammensetzungen bilden.

Mischungen der Komponenten (i) und (ii), vorzugsweise in einer geeigneten Formulierung des so erhaltenen Bindemittels, können zu weichen bis mittelfesten, gut aushärtenden und witterungsstabilen Massen bzw. Produkten führen. Zudem kann sich während der Aushärtung der so hergestellten Bindemittel für 10 bis 30 min ein haftklebriger Zustand ergeben ähnlich dem, wie er von lösungsmittelhaltigen Haftklebstoffen bekannt ist. Während dieses Zustands können zwei Substrate, die dünn mit dem so hergestellten Bindemittel beschichtet wurden, so zusammengefügt werden, dass sie aneinander haften. Sie haften zunächst nur physikalisch aneinander. Die Vernetzung läuft auch nach dem Fügen der Teile weiter ab. Nach der vollständigen Aushärtung ist die ehemalige Fügestelle weder optisch noch mechanisch vom übrigen Klebstoff unterscheidbar und gut temperaturstabil. Aufgrund einer gewissen Polarität der Acrylat-Polymeranteile eignen sich die mit dem so hergestellten Bindemittel formulierten Dicht- und Klebstoffe gut zum Verkleben und Abdichten von Glas. Ohne Füllstoffe und verfärbende Materialien lassen sich glasklare

- 8 -

Formulierungen herstellen. Diese eignen sich für Anwendungen, bei denen die Kleb-, Dicht- oder Vergussstelle an der Grenze zweier Substrate optisch ~~unauffällig~~ gestaltet werden soll.

5 Das erfindungsgemäße feuchtigkeitshärtende Bindemittel ist einfach herzustellen, vernetzt schnell, ist sehr gut lagerstabil, ist beständig gegen Ultraviolettlicht und Witterungseinflüsse, haftet sehr gut auf den unterschiedlichsten Untergründen, führt zu einer geringen Geruchsbelästigung während der Aushärtung, kann mit wenig
10 Vernetzungskatalysator formuliert werden und hat damit ein hervorragendes Entwicklungspotential für industrielle und bauliche Anwendungen.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

15 Herstellung des silanmodifiziertes Acrylat-Polymers

Als das silanmodifizierte Acrylat-Polymer können silanmodifizierte Acrylat-Copolymere wie Blockcopolymere, gepfropfte Copolymere, alternierende Copolymere oder Random-Copolymere verwendet werden, in die bei der Herstellung feuchtigkeitsreaktive Silane wie Alkoxysilane einpolymerisiert
20 werden. Die Herstellung von Acrylat-Polymeren als auch die Herstellung von silanmodifizierten Acrylat-Polymeren ist allgemein bekannt. Die Polymerisation kann radikalisch, ionisch oder metallkatalysiert erfolgen. Die radikalische Polymerisation bedarf eines Starters (z. B. AIBN = Azoisobutyronitril) und eines Reglers (z. B. Mercaptan wie z. B. ein
25 Merkaptosilan). Die für die Polymerisation verwendeten Monomere sind üblicherweise AlkylAcrylate, d.h. Alkylacrylate oder Alkylmethacrylate, wie z. B. MMA = Methylmethacrylat, nBMA = n-Butylmethacrylat oder auch SMA = Stearyl-methacrylat. Als Vernetzer können mehrfunktionelle Acrylate wie TMPTMA = Trimethylolpropantrimethacrylat) verwendet werden. Die
30 Vernetzer sind hochreaktiv, wenig flüchtig und weisen mindestens zwei polymerisierbare Funktionen in einem Molekül auf. Die Herstellung von polymeren Bindemitteln auf Basis von Acrylatcopolymeren, im allgemeinen unter dem Begriff der Kunstharzprodukte bekannt, ist eine wesentliche

Anwendung für Alkylacrylate. Eine Sonderstellung nimmt Acrylglas ein, welches fast ausschließlich aus Methacrylsäuremethylester hergestellt wird. Die Polymererweichungstemperatur in Mischpolymerisaten mit den üblichen Monomeren kann in einem Bereich von -70°C bis $+110^{\circ}\text{C}$ abgedeckt werden. Langkettige Ester wie z. B. in SMA führen zu wachsartigen Polymereigenschaften. Ester mit verzweigtem Alkoholrest liefern Polymere mit reduzierter Lösungsviskosität. Silanmodifizierte Acrylat-Polymere lassen sich alleine nicht in z. B. Dichtstoffformulierungen verwenden, da die daraus resultierenden Produkte zu spröde wären.

Im folgenden werden einige Verfahren zur Herstellung von Acrylat-Polymeren beschrieben, mit denen durch Copolymerisation eines Silans silanmodifizierte Acrylat-Polymere zur Verwendung in dieser Erfindung erhalten werden können.

Vorzugsweise werden Acrylat- und Methacrylatpolymere so hergestellt, dass gewünschte Struktur-Eigenschaftbeziehungen erhalten werden. Solche Polymerisationsverfahren sind z.B. die ionische und die lebende Polymerisation. Diese erlauben einen gezielten Aufbau der Polymerstrukturen. Mit ihnen ist es möglich, enge Molekulargewichtsverteilungen zu erhalten, Art und Zahl der Endgruppen zu bestimmen und bei der Herstellung von Blockcopolymeren die Zahl der Blöcke, die Blocklänge und die Blocklängenverteilung einzustellen.

In den letzten Jahren sind zahlreiche neue Polymerisationsverfahren entwickelt worden, die den Aufbau definierter molekularer Strukturen ermöglichen. Die Polymerisation mit Metallocenkatalysatoren ermöglicht die Herstellung von Polymeren mit enger Molekulargewichtsverteilung, gleichmäßiger Comonomerverteilung, die Kontrolle der Taktizität und den Einsatz neuer Comonomerer. Die Herstellung von Blockcopolymeren aus unpolaren und polaren Monomeren ist ebenso möglich. Ein Beispiel für die metallkatalytische Polymerisation bietet die Verwendung von Ziegler-Natta-Katalysatoren.

- 10 -

Die freie radikalische Polymerisation ist das am weitesten verbreitete Verfahren zur Herstellung synthetischer Polymere. Insbesondere Massenkunststoffe wie LDPE, PVC und PMMA werden fast ausschließlich durch freie radikalische Polymerisation hergestellt. Die freie radikalische Polymerisation ist eine Kettenreaktion. Kettenstart, Kettenwachstum und Kettenabbruch finden parallel nebeneinander statt. Als Initiatoren finden Verbindungen Verwendung, die durch Zufuhr von Energie freie Radikale bilden, wie z. B. Azo- oder Peroxyverbindungen. Diese Radikale reagieren mit den Monomeren und starten die Ketten. Beim Kettenwachstum lagern die beim Kettenstart gebildeten Radikale in einer vielfachen Addition weitere Monomere an und bilden so die Polymerketten. Die freien Radikale sind hochreaktiv und reagieren miteinander diffusionskontrolliert unter Kombination oder Disproportionierung. Eine weitere mögliche Reaktion ist die Übertragung des aktiven Zentrums auf z. B. eine andere Kette, ein Monomer, ein Lösungsmittelmolekül oder einen gezielt eingesetzten Kettenüberträger, z. B. Mercaptoverbindungen wie DS MTMO, DS MTEO, usw. Es wird im Idealfall eine Schulz-Flory-Verteilung mit $1.5 < PMI = \text{Polymerisationsindex} < 2$ erhalten.

Die lebende Polymerisation ist definiert als eine Kettenreaktion ohne irreversible Übertragungs- und Abbruchreaktionen, die zu definierten Polymeren führt. Die Konzentration der aktiven Spezies und die Zahl der Polymerketten bleiben im Verlauf der Polymerisation konstant. Die Molekulargewichtsverteilung entspricht im Idealfall einer Poisson-Verteilung. Eine lebende Polymerisation, die diese Voraussetzungen erfüllt, kann anionisch und mit Einschränkungen kationisch oder mittels Gruppentransfer durchgeführt werden. Die lebende Polymerisation erfordert einen erhöhten präparativen Aufwand. Da bei der lebenden Polymerisation die Kettenenden auch nach vollständigem Umsatz aktiv bleiben, sind durch sequentielle Zugabe von verschiedenen Monomeren Blockcopolymere und durch gezielten Zusatz von Abbruchreagenzien endfunktionalisierte Polymere zugänglich. Die Kombination dieser Verfahren ermöglicht den Aufbau einer Vielzahl komplizierter Polymerarchitekturen, z. B. Stern-, Kamm- und

Pfropfcopolymere sowie Di-, Tri- oder Multiblockcopolymere.

Die kontrollierte radikalische Polymerisation wurde Mitte der 90er Jahre entwickelt und vereint die Vorteile der freien radikalischen Polymerisation, wie große Auswahl an Monomeren und leichte Durchführbarkeit (z. B. Unempfindlichkeit gegenüber Wasser und Verunreinigungen), mit den Vorzügen der lebenden ionischen Polymerisation, z. B. enge Molekulargewichtsverteilungen, Aufbau komplexer Polymerarchitekturen und Einführung definierter Endgruppen. Das Konzept der kontrollierten radikalischen Polymerisation beruht auf einer aktiven und einer schlafenden Spezies. Nur die aktive Spezies ist polymerisationsaktiv, beide Spezies stehen jedoch in einem Gleichgewicht, das weit auf der Seite der schlafenden, inaktiven Spezies liegt. Der Austausch zwischen den Spezies erfolgt schnell und reversibel. Die Konsequenz ist eine sehr niedrige Stationärkonzentration an freien Radikalen. Die Abbruchreaktionen werden gegenüber den Wachstumsreaktionen zurückgedrängt. Die Zahl der abgebrochenen Ketten wird dadurch vernachlässigbar klein. Diese kontrollierte (oder auch „lebende“) radikalische Polymerisation ermöglicht damit wie die lebende ionische Polymerisation eine Kontrolle des Polymerisationsverlaufs und damit der Polymerarchitektur. Die Molekulargewichtsverteilung entspricht damit im Idealfall einer Poisson-Verteilung. Wichtigste Verfahren der kontrollierten radikalischen Polymerisation sind die ATRP = atom transfer radical polymerisation (das wichtigste Katalysatorsystem ist Cu(I)Cl/Bipyridin), die SFRP = stable free radical polymerisation und der RAFT = reversible addition fragmentation chain transfer process.

Insbesondere ATRP lässt sich auf eine Vielzahl von Monomeren anwenden, z. B. auch auf Acrylate und Methacrylate. Die große Bandbreite an Initiator/Katalysator-Systemen macht ATRP sehr flexibel in der Wahl der Reaktionsbedingungen wie z. B. Temperatur und Lösungsmittel. Für die großtechnische Anwendung ist die Entfernung der Kupfersalze ein Kostenproblem. Für die Anwendung kann es Farbprobleme geben. Zudem

- 12 -

kann es in Stahlapparaturen zu Redoxprozessen zwischen den Kupfersalzen und dem Eisen kommen. Dem wird mit einer Immobilisierung des Katalysators begegnet (z. B. auf Silicagel, Polystyrol, usw.). Die Verwendung alternativer Lösungsmittel wie überkritisches Kohlendioxid oder ionische Flüssigkeiten sind weitere Vorschläge.

Telechele sind Oligomere und/oder Polymere niedrigen Molekulargewichtes (M_n ca. 1,000 bis 12,000), die über zwei definierte, reaktive Endgruppen verfügen. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, definierte Strukturen wie Blockcopolymere oder Netzwerke für Anwendungen in der Lack-, Kleb- und Dichtstoffindustrie herzustellen. Telechele lassen sich durch Verwendung von geeigneten Initiatoren, Abbruch- oder Übertragungsreagenzien oder durch kettenanaloge Umsetzung herstellen. Die bekanntesten Reaktionen zur Herstellung von Telechelen, die eine exakte Funktionalität von zwei aufweisen, sind Polyaddition (z. B. Polyurethane, Polyharnstoffe), Polykondensation (z. B. Polyamid, Polycarbonat, Polyester) und ringöffnende Polymerisation von heterocyclischen Monomeren (z. B. cyclische Ester, Carbonate, Ether), gegebenenfalls mit Abbruchreagenzien, die die gewünschten Gruppen enthalten.

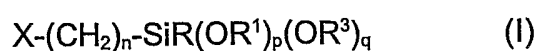
In der freien radikalischen Polymerisation wird zur Herstellung von Telechelen die „dead-end“ Polymerisation eingesetzt. Hierfür wird ein großer Überschuss eines Initiators verwendet, der die gewünschte funktionelle Gruppe trägt (z. B. Carbonsäure- und Hydroxytelechele). Die Funktionalität von zwei kann dabei erzielt werden, wenn eine Kombination der wachsenden Ketten die einzige Abbruchreaktion darstellt (z. B. bei Styrol, Methylacrylat, usw.). Für Monomere wie MMA = Methylmethacrylat, bei denen auch Disproportionierungen als Abbruchreaktionen auftreten, ist diese Methode jedoch ungeeignet. Alternativ kann die Polymerisation in Gegenwart eines geeigneten Kettenübertragungsreagenzes durchgeführt werden (z. B. CCl_4 , CBr_4 , $CHCl_3$, $CHBr_3$, Disulfide, Schwefelsilane (z. B. $(RO)_3Si-(CH_2)_3-S_2-(CH_2)_3-Si(OR)_3$, DS MTMO, DS MTEO, usw.), usw.). In einem ersten Schritt werden Ketten durch katalytische Mengen von Peroxo- oder

- 13 -

Azoinitiatoren gestartet. Die wachsenden Ketten reagieren statistisch mit dem Kettenüberträger unter z. B. Halogenabstraktion und das resultierende Radikal ist wiederum in der Lage, eine neue Kette zu starten. Dieser Prozess heißt „Telomerisation“. Telechele können auch durch lebende ionische Polymerisation oder mittels ATRP hergestellt werden. Die zur Telechelherstellung anwendbare ATRP beruht auf dem reversiblen Austausch eines Halogenatoms zwischen Initiator oder wachsender Polymerkette und einem Übergangsmetallhaltigen Katalysatorsystem (z. B. Cu, Fe, Co, Ru, usw.). Hierdurch lassen sich Radikalkonzentrationen niedrig halten und somit die typischen Abbruchreaktionen der radikalischen Polymerisation zurückdrängen. Mittels ATRP lassen sich Telechele auf Acrylat- und Methacrylatbasis mit engerer Molekulargewichtsverteilung, als dies mit den klassischen Polymerisationsmethoden möglich ist, herstellen. Es können difunktionelle Initiatoren verwendet werden. Trägt der Initiator zwei Halogengruppen (z. B. Dichlortoluol), so entsteht durch mono- oder didirektionales Wachstum ein Halogentelechel. Durch kettenanaloge Umsetzung lassen sich aus den Halogenendgruppen eine Vielzahl funktioneller Gruppen, z. B. Alkoxysilanendgruppen, erzeugen.

Silanmodifizierte Acrylat-Polymere, die für diese Erfindung verwendet werden können, sind z.B. in US 4,333,867 und in US 1,096,898 beschrieben.

Bei der Herstellung der silanmodifizierten Acrylat-Polymere für diese Erfindung können silangruppenhaltige (vorzugsweise alkokysilangruppenhaltige) Monomere wie Vinyl-, Acryl- oder Methacrylsilane mit den Acrylatmonomeren gemäß einem der obengenannten Verfahren copolymerisiert werden. Das silanmodifizierte Acrylat-Polymer zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Bindemitteln ist erhältlich durch Copolymerisation eines Silans der Formel (I):

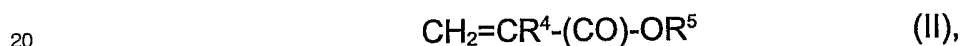


worin

- 14 -

- X -CH=CH₂, -O-CO-CHMe=CH₂, oder -O-CO-CH=CH₂ ist;
- R eine substituierte oder unsubstituierte, lineare oder zyklische Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Aralkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkoxygruppe; eine Oximgruppe, eine Acyloxygruppe, oder eine Benzamidogruppe ist;
- 5 R¹ -(CH₂-CH₂-O)_m-R² oder -(CH₂-CHR'-O)_m-R² ist;
- R² H, eine substituierte oder unsubstituierte, lineare oder zyklische Alkylgruppe, oder eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Aralkylgruppe ist;
- 10 R³ eine substituierte oder unsubstituierte, lineare oder zyklische Alkylgruppe, oder eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Aralkylgruppe ist;
- n 0 – 10, vorzugsweise 0, 1 oder 3;
- 15 m 1 – 50, vorzugsweise 5 – 20; und
- p und q sind 0, 1, oder 2; und p + q = 2;

mit einem Acrylat der Formel (II):



worin

- R⁴ Wasserstoff, Halogen, eine substituierte oder unsubstituierte, lineare oder zyklische Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Aralkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Carboxylgruppe, eine Acyloxygruppe, eine Alkoxy-carbonylgruppe, eine Nitrilgruppe, Pyridylgruppe, Amidogruppe oder Glycidoxygruppe ist; und
- 25 R⁵ Wasserstoff, Halogen, eine substituierte oder unsubstituierte, lineare oder zyklische Alkylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Aralkylgruppe ist.

30

Zusätzlich kann bei der Copolymerisation ein Olefin der Formel (III):



- 15 -

verwendet werden, worin

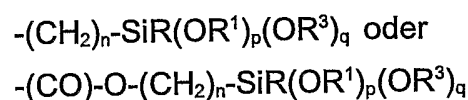
R⁶ Wasserstoff, Halogen, eine substituierte oder unsubstituierte, lineare oder zyklische Alkylgruppe, oder eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Aralkylgruppe ist; und

5 R⁷ Wasserstoff, Halogen, eine substituierte oder unsubstituierte, lineare oder zyklische Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Aralkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Carboxylgruppe, eine Acyloxygruppe, eine Alkoxy-carbonylgruppe, eine Nitrilgruppe, eine Pyridylgruppe, eine Amidgruppe, oder eine Glycidoxygruppe ist.

10

Das erhaltene silanmodifizierte Acrylat-Polymer enthält dann vorzugsweise Silangruppen gemäß einer der folgenden Formeln:

15



in Seitengruppen des Polymerrückgrats und R, R¹, R², R³, n, m, p und q wie oben definiert sind.

20

Die substituierte oder unsubstituierte, lineare oder zyklische Alkylgruppe des Restes R kann 1 bis 10 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten. Lineare und zyklische Alkylgruppen sind für R bevorzugt, wobei diese substituiert sein können. Beispiele für Substituenten der linearen oder zyklischen Alkylgruppe sind Alkyl- und Alkoxygruppen mit 25 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Dabei sind Mehrfachsubstitutionen möglich. Vorzugsweise sind die linearen oder zyklischen Alkylgruppen unsubstituiert oder einfachsubstituiert. Beispiele für die linearen Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, t-Butyl, Pentyl, Hexyl. Beispiele für zyklische Alkylgruppen sind Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und 30 Cyclohexyl.

Die Arylgruppe des Restes R kann z.B. Phenyl oder Naphthyl sein. Die Aralkylgruppe ist vorzugsweise eine Ar-C₁₋₆-alkylgruppe. Mögliche

- 16 -

Substituenten der Aryl- oder Aralkylgruppe entsprechen denjenigen der linearen oder zyklischen Alkylgruppen, wobei diese Substituenten auch die Arylgruppe substituieren können. Die Alkoxygruppe und die Acyloxygruppe kann 1 bis 10 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome
5 enthalten. Mögliche Substituenten der Alkoxygruppe und der Acyloxygruppe entsprechen denjenigen der linearen oder zyklischen Alkylgruppen.

Die substituierte oder unsubstituierte, lineare oder zyklische Alkylgruppe sowie die substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Aralkylgruppe von R^2 und R^3 entsprechen im allgemeinen denjenigen, die für den Rest R
10 angegeben wurden, mit der Ausnahme, dass die Anzahl der Kohlenstoffatome der substituierten oder unsubstituierten, linearen oder zyklischen Alkylgruppe 1 bis 20 betragen kann. Besonders bevorzugt für R^2 sind Methyl und n-Butyl. Besonders bevorzugt für R^3 ist Methyl.

15 Es können verschiedene Silane der Formel (I) in ein silanmodifiziertes Acrylatpolymer eingebaut werden. Bevorzugte Beispiele für die Silane der Formel (I) sind MEMO (3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan), Methyl-MEMO (Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan), ACOMO (Acryloxypropyl-trimethoxysilan), VTEO (Vinyltriethoxysilan), VTMOEO (Vinyltris(2-
20 methoxyethoxy)silan). Mehrere verschiedene Silane der Formel (I) können zur Copolymerisation verwendet werden.

In dem Acrylat der Formel (II) und dem Olefin der Formel (III) entspricht die
25 substituierte oder unsubstituierte, lineare oder zyklische Alkylgruppe, die substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Aralkylgruppe von R^4 , R^5 , R^6 und R^7 unabhängig voneinander denjenigen, die oben für R^2 und R^3 angegeben wurden. Die Alkenylgruppe, die Acyloxygruppe und die Alkoxy-carbonylgruppe von R^4 , R^5 , R^6 und R^7 sind voneinander unabhängig
30 und können 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 6, Kohlenstoffatome haben. Das Halogen von R^4 , R^5 , R^6 und R^7 kann, jeweils unabhängig voneinander, Fluor, Chlor, Brom oder Iod sein, wobei Chlor und Fluor bevorzugt sind.

- 17 -

Besonders bevorzugt für R⁴ ist Wasserstoff und Methyl, d.h. die Verbindung der Formel (II) ist vorzugsweise ein (Meth)acrylat. Besonders bevorzugt für R⁵ ist Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, i-Butyl, Decyl, Dodecyl, Cyclohexyl, Stearyl, Benzyl, 2-Hydroxyethyl und 2-Ethylhexyl.

5

Beispiele für das Acrylat der Formel (II) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, Methylacrylat, Ethylacrylat, n/iso-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Cyclohexylacrylat, Benzylacrylat, Glycidylacrylat, Stearylacrylat, Methylmethacrylat, n/iso-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Benzylmethacrylat, Stearylmethacrylat, Glycidylmethacrylat, Acrylamid. Diese und andere Acrylate können je nach den gewünschten Eigenschaften des zu erhaltenden silanmodifizierte Acrylat-Polymers ausgewählt und miteinander kombiniert werden.

10

15

Beispiele für das Olefin der Formel (III) sind Ethylen, Propylen, Isopren, Butadien, Chloropren, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylacetat, Styrol, Chlorstyrol, Pyridin, 2-Methylstyrol, Divinylbenzol. Diese und andere Olefine können je nach den gewünschten Eigenschaften des zu erhaltenden silanmodifizierte Acrylat-Polymers ausgewählt und miteinander kombiniert werden.

20

Für die Copolymerisation zur Herstellung des silanmodifizierten Acrylat-Polymers können 0.1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0.2 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 10 Gew.-% und am bevorzugtesten 0.5 bis 2 Gew.-% an Silanen der Formel (I) in der Monomermischung eingesetzt und der Copolymerisation unterzogen werden. Das Acrylat der Formel (II) und das Olefin der Formel (III) machen zusammen vorzugsweise mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-% und am bevorzugtesten mindestens 90 Gew.-% der Mischung für die Copolymerisation aus. Der Monomereinmischung können ferner Acrylat/Methacrylatvernetzer mit mehr als einer polymerisierbaren ungesättigten Bindung wie TMPTMA = Trimethylolpropantrimethacrylat zugesetzt werden.

25

30

- 18 -

Wird ein Olefin der Formel (III) verwendet und copolymerisiert, so beträgt der Anteil des Acrylats der Formel (II) mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 75 Gew.-% und am bevorzugtesten mindestens 85 Gew.-% bezüglich der Gesamtmenge aus Monomeren der Formel (II) und Monomeren der Formel (III).

Ferner können allgemein bekannte Regler für die Copolymerisation verwendet werden wie Amine (z.B. Triethylamin, Tripropylamin oder Tributylamin), Halogenverbindungen (z.B. Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Tetrabromkohlenstoff), Mercaptane (wie 1-Butanthiol, 1-Hexanthiol, 1-Dodecanthiol, Ethyldisulfid, Phenyldisulfid oder Butyldisulfid), Alkohole (wie Ethanol, n-/iso-Propanol oder n-/iso-/tert-Butanol), Mercaptosilane oder Schwefelsilane (wie Si 69, bevorzugt MTMO, MTEO (3-Mercaptopropyltriethoxysilan) oder Methyl-MTMO). Diese können in einer Menge von 0.1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0.2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0.5 bis 5 Gew.-% in der Monomermischung eingesetzt werden.

Als Starter für die Copolymerisation können Peroxoverbindungen (z. B. Benzoylperoxid, Benzoylhydroperoxid, Ditertbutylperoxid, Ditertbutylhydroperoxid, Acetylperoxid, Laurylperoxid, Wasserstoffperoxid, Perschwefelsäure oder Diisopropylperoxydicarbonat) und/oder Azoverbindungen eingesetzt werden (z. B. AIBN oder substituiertes AIBN.).

Die Polymerisation kann in inerten Lösungsmitteln wie z. B. Diethylether, Methylethylether, Methylcellosolve, Pentan, Hexan, Heptan, Xylol, Benzol, Toluol, Methylacetat, Ethylacetat, Butylacetat, usw. erfolgen. Die Polymerisationstemperatur hängt vom verwendeten Starter ab und liegt bevorzugt zwischen 45°C und 180°C.

Die Monomermischung kann portionsweise oder kontinuierlich zugegeben werden. Dies erlaubt eine Kontrolle der Wärmetönung. Die ungesättigten Silane wie z. B. α - und γ -MEMO, Methyl-MEMO, usw. werden in das Acrylat/Methacrylatcopolymergrundgerüst mit eingebaut und wirken bei

- 19 -

Zutritt von Feuchtigkeit als Vernetzungsstellen. Die mechanischen Eigenschaften lassen sich z.B. über die Monomermischung, die Silanmenge und die sonstigen Reaktionsparameter (z. B. Reglermenge) steuern.

5 Herstellung und Eigenschaften des silanmodifizierten Polyurethans

Silanmodifizierte Polyurethane, die sich zur Verwendung in dieser Erfindung eignen, und Verfahren zu ihrer Herstellung sind im Stand der Technik bekannt (siehe Einleitung). Bevorzugte Polyurethane sind solche, die auf Polyalkylenglykolethern (Polyoxyalkylenen) oder Diorganosiloxanen
10 (vorzugsweise Dimethylsiloxan), als Diolkomponente beruhen. Solche Polyurethane können als Präpolymere hergestellt werden und anschließend silanmodifiziert werden. Die Silanmodifizierung findet in der Regel an den Enden der linearen Polyurethane statt, so dass die silanmodifizierten Polyurethane zur Verwendung in dieser Erfindung vorzugsweise
15 silanterminierte Polyurethane sind. Im folgenden werden mehrere silanmodifizierte Polyurethane und deren Herstellung beschrieben.

a) Herstellung eines Polyurethan-Präpolymers mit terminalen
Isocyanatgruppen und Silanmodifizierung mit einem Amino- oder
20 Mercaptosilan

Hierbei werden in einem ersten Schritt NCO-terminierte Polyurethan-Präpolymere hergestellt, indem das Isocyanat im Überschuss eingesetzt wird. Das Polyurethan-Präpolymer kann aus OH-terminierten linearen oder
25 verzweigten Diolen oder Triolen (bevorzugt lineare Diole) mit aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten (bevorzugt Diisocyanaten) hergestellt werden. Das Polyurethan-Präpolymer kann auch aus aliphatischen Alkoholen oder OH-terminierten linearen und/oder verzweigten Diolen oder
30 Triolen mit einer Mischung aus aliphatischen und/oder aromatischen Mono- oder Diisocyanaten hergestellt werden. Diese Reaktion wird im Temperaturbereich von 30°C bis 120°C, vorzugsweise 40°C bis 100°C, besonders vorzugsweise 40°C bis 80°C durchgeführt. Dabei kann ein NCO/OH-Äquivalentverhältnis von 1.1 : 1 bis 3 : 1, vorzugsweise 1.2 : 1 bis

- 20 -

1.7 : 1, besonders vorzugsweise 1.3 : 1 bis 1.6 : 1 eingehalten werden. Gegebenenfalls können bei der Herstellung die aus der Polyurethanchemie bekannten aminischen oder metallorganischen Katalysatoren mitverwendet werden (z. B. beschrieben in US 5554709, US 4857623 und US 6498210).

5

Mit dem erhaltenen Polyurethan-Präpolymer, das Isocyanat-Endgruppen aufweist, ist das silanmodifizierte Polyurethan durch Reaktion mit einem Silan der Formel (IV) erhältlich:



worin

Y -SH, -NHR¹⁴, -(NH-CH₂-CH₂)_r-NHR¹⁴;

15 A eine lineare Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, die mit einer oder mehreren Gruppen R' substituiert sein kann;

R' eine substituierte oder unsubstituierte, lineare oder zyklische Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Aralkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkoxygruppe; eine Oximgruppe, eine Acyloxygruppe oder eine Benzamidogruppe ist;

20

R¹¹ -(CH₂-CH₂-O)_m-R¹² oder -(CH₂-CHR'-O)_m-R¹² ist;

R¹² Wasserstoff, eine substituierte oder unsubstituierte, lineare oder zyklische Alkylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Aralkylgruppe ist;

25

R¹³ eine substituierte oder unsubstituierte, lineare oder zyklische Alkylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Aralkylgruppe ist;

R¹⁴ Wasserstoff, eine substituierte oder unsubstituierte, lineare oder zyklische Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Aralkylgruppe oder -A-SiR'(OR¹¹)_p(OR¹³)_q ist;

30

m 1 – 50, vorzugsweise 5 – 20;

- 21 -

p und q sind jeweils 0, 1, oder 2; und $p + q = 2$;

r 1 bis 5, vorzugsweise 2 ist.

Hierbei kann die Gruppe Y mit einer terminalen –NCO Gruppe reagieren,
 5 wobei z.B. Polyurethane erhalten werden können, die Endgruppen einer der
 folgenden Formeln enthalten:



Soweit nicht Anderes ausdrücklich gesagt wird, gelten für die durch die
 Reste R', R¹² und R¹³ definierten Gruppen dieselben bevorzugten
 Ausführungsformen wie oben hinsichtlich R, R² bzw. für R³ beschrieben. R¹²
 15 ist besonders bevorzugt Methyl. R¹³ ist besonders bevorzugt Methyl, Ethyl,
 n-Propyl, i-Propyl oder n-Butyl. Auch für die substituierte oder
 unsubstituierte, lineare oder zyklische Alkylgruppe und für die substituierte
 oder unsubstituierte Aryl- oder Aralkylgruppe von R¹⁴ gelten, soweit nichts
 anderes ausdrücklich gesagt wird, dieselben bevorzugten
 20 Ausführungsformen wie oben. R¹⁴ ist am bevorzugtesten Methyl oder n-
 Butyl.

Für Y sind sekundäre Aminogruppen –NHR¹⁴ bevorzugt. R¹⁴ ist dann
 vorzugsweise eine substituierte oder unsubstituierte, lineare oder zyklische
 25 Alkylgruppe mit 1 bis 20 (bevorzugt 1 bis 10, noch bevorzugter 1 bis 6)
 Kohlenstoffatomen, eine substituierte oder unsubstituierte Phenyl- oder
 Phenylalkylgruppe oder –A-SiR'(OR¹¹)_p(OR¹³)_q. Die Phenylalkylgruppe kann
 eine Phenyl-C₁₋₆-alkylgruppe, vorzugsweise eine Phenyl-C₁₋₃-alkylgruppe wie
 Benzyl sein. Wenn R¹⁴ –A-SiR'(OR¹¹)_p(OR¹³)_q ist, ist Y vorzugsweise
 30 –NHR¹⁴. Wenn die Verbindung der Formel (IV) zwei –A-SiR'(OR¹¹)_p(OR¹³)_q
 –Gruppen enthält, können die darin definierten Reste gleich oder
 voneinander verschieden sein.

- 22 -

Bevorzugte Klassen von Verbindungen der Formel (IV), bei denen R^{14} -A-SiR'(OR¹¹)_p(OR¹³)_q ist, sind solche, bei denen A eine lineare Alkylengruppe mit 1 bis 6, besonders bevorzugt 1 bis 3 Kohlenstoffatomen ist, wie z.B. die Klassen der Formeln HN[-CH₂-CH₂-CH₂- SiR'(OR¹¹)_p(OR¹³)_q]₂ und HN[-CH₂-
5 SiR'(OR¹¹)_p(OR¹³)_q]₂. Beispiele für solche Verbindungen sind γ - und α -Bis-AMMO (AMMO ist 3-Aminopropyltrimethoxysilan) und Bis-AMEO (AMEO ist 3-Aminopropyltriethoxysilan).

A ist vorzugsweise -(CH₂)_s- mit s = 1 bis 10, vorzugsweise 1 oder 3; oder -
10 (CH₂-CHR'-CH₂)-, wobei R' dieselbe Bedeutung wie oben hat.

Das silanmodifizierte Polyurethan ist vorzugsweise ein metallfreies silanmodifiziertes Polyurethan, d.h. die obenbeschriebene Silanmodifizierung wird vorzugsweise in Abwesenheit eines
15 Metallkatalysators durchgeführt, um Metallspuren im Produkt zu vermeiden. Solche metallfreien silanmodifizierten Polyurethane werden in EP 1 245 602 ausführlich beschrieben. Der Inhalt von EP 1 245 602 soll als hier eingefügt gelten.

Um z. B. für Dichtstoffe geeignet zu sein, sollte das silanmodifizierte Polyurethan ein Molekulargewicht von 250 bis 60000 haben, bevorzugt 300 bis 40000, besonders bevorzugt 1000 bis 30000. Hierfür können Polyetherdiole, hergestellt z.B. im KOH Prozess, mit einem Molekulargewicht von 1500 bis 2000 für die Herstellung der NCO-terminierten Polyurethan-Präpolymere verwendet werden. Derartige
25 Präpolymere sind jedoch durch relativ hohe Viskositäten gekennzeichnet. Die Formulierung ist mit Handhabungsschwierigkeiten verbunden und sollte z. B. durch Weichmacherzusatz und geringerem Füllstoffanteil kompensiert werden. Eine andere Methode ist die Verwendung von hochmolekularen
30 Polyetherdiolen (Acclaim[®]) mit niedrigem Unsättigungsgrad, hergestellt z.B. im Metallcyanidprozess (siehe US 5227434, WO 2004/060953 und DE 19849817). Bevorzugt werden Polyole auf der Basis von Propylenoxid mit Molekulargewichten von 100 bis 20000, bevorzugt 500 und 15000,

- 23 -

besonders bevorzugt 1000 bis 12000 eingesetzt. Geeignete Polyole sind z. B. Polyoxyalkylendiole (besonders Polyoxyethylen, Polyoxypropylen und Polyoxybutylen), Polyoxyalkylentriole, Polyteramethylenglykole, Polycaprolactondiole und -triole und vergleichbare Verbindungen. Weitere verwendbare Polyole sind z. B. Tetraole, Pentaole, Hexaole, alkoxylierte Bisphenole oder Polyphenole, Zucker und Zuckerderivate (z. B. Sorbitol, Mannitol, Pentaerythritol) oder auch Polybd[®] Polymere. Für diese Erfindung kann ein Polyurethanmolekül mehr als zwei oder mehrere verschiedene Diolkomponenten enthalten. Ferner können Mischungen aus verschiedenen Typen von Polyurethanen verwendet werden, wobei die verschiedenen Polyurethantypen auf verschiedenen Diolkomponenten beruhen.

Als das für die Herstellung der Polyurethan-Präpolymere verwendbare Isocyanat können aliphatische, zyklialiphatische und/oder aromatische Diisocyanate des Stands der Technik mit vorzugsweise einem Isocyanatgehalt von 20 bis 60 Gew.-% eingesetzt werden. Als Isocyanate können 2,4-Diisocyanatotoluol, dessen technische Gemische mit vorzugsweise bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, an 2,6-Diisocyanatotoluol, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI = Isophorondiisocyanat), Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methan, 1-Isocyanato-1-methyl-4(3)-isocyanatomethyl-cyclohexan, 1,3-Diisocyanato-6-methylcyclohexan, gegebenenfalls im Gemisch mit 1,3-Diisocyanato-2-methylcyclohexan. Selbstverständlich sind auch Mischungen der genannten Isocyanate einsetzbar. Es können auch die zahlreichen flüssigen Diphenylmethandiisocyanate, die 2,4- und 4,4'-Isomere enthalten (z. B. Desmodur[®] N) verwendet werden. Bevorzugt kann eine Mischung aus 2,4- und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) eingesetzt werden, z. B. Monodur[®] ML.

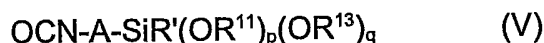
30

b) Herstellung eines Polyurethan-Präpolymers mit terminalen Hydroxygruppen und Silanmodifizierung mit einem Isocyanatosilan

- 24 -

Dabei werden in einem ersten Schritt OH-terminierte Polyurethan-Präpolymere hergestellt, indem das Isocyanat im Unterschuss eingesetzt wird. Wie in Verfahren a) können die Polyurethan-Präpolymere aus OH-terminierten linearen und/oder verzweigten Diolen und/oder Triolen (bevorzugt lineare Diole) mit aliphatischen und/oder aromatischen Diisocyanaten hergestellt werden. Die Polyurethan-Präpolymere können auch aus aliphatischen Alkoholen wie OH-terminierten linearen und/oder verzweigten Diolen und/oder Triolen mit einer Mischung aus aliphatischen und/oder aromatischen Mono- und Diisocyanaten hergestellt werden. Die Reaktion kann im Temperaturbereich von 30°C bis 120°C, vorzugsweise 40°C bis 100°C, besonders vorzugsweise 50°C bis 80°C durchgeführt werden. Dabei sollte ein OH/NCO-Äquivalentverhältnis von 1.1 : 1 bis 3 : 1, vorzugsweise 1.2 : 1 bis 1.7 : 1 und besonders vorzugsweise 1.3 : 1 bis 1.6 : 1 eingehalten werden. Gegebenenfalls können bei der Herstellung die aus der Polyurethanchemie an sich bekannten aminischen oder metallorganischen Katalysatoren mitverwendet werden (z. B. beschrieben in US 4345054, WO 2002/068501, WO 2004/060953 und US 2004/0181025).

In einem zweiten Schritt wird dann das erhaltene OH-terminierte Polyurethan-Präpolymer mit einem Isocyanatosilan der folgenden Formel (V) silanmodifiziert:



worin

- 25 A eine lineare Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, die mit einer oder mehrerer Gruppen R substituiert sein kann;
- R' eine substituierte oder unsubstituierte lineare oder zyklische Alkylgruppe,
 eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Alkylgruppe,
 eine substituierte oder unsubstituierte Alkoxygruppe; eine
 30 Oximgruppe, eine Acyloxygruppe, oder eine Benzamidogruppe ist;
- R¹¹ -(CH₂-CH₂-O)_m-R¹² oder -(CH₂-CHR'-O)_m-R¹² ist;

- 25 -

R¹² Wasserstoff, eine substituierte oder unsubstituierte lineare oder zyklische Alkylgruppe, oder eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Aralkylgruppe ist;

R¹³ eine substituierte oder unsubstituierte lineare oder zyklische Alkylgruppe, oder eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Aralkylgruppe ist;

R¹⁴ Wasserstoff, eine substituierte oder unsubstituierte, lineare oder zyklische Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Aralkylgruppe, oder -A-SiR'(OR¹¹)_p(OR¹³)_q ist;

m 1 – 50, vorzugsweise 5 – 20;

p und q sind jeweils 0, 1, oder 2; und p + q = 2;

r 1 bis 5, vorzugsweise 2, ist.

Dabei können silanmodifizierte Polyurethane erhalten werden, die Endgruppen der folgenden Formel aufweisen:



Soweit nichts Anderes ausdrücklich gesagt wird, gelten für die Reste R', R¹² und R¹³ dieselben bevorzugten Ausführungsformen wie oben unter a) definiert. Auch für die substituierte oder unsubstituierte, lineare oder zyklische Alkylgruppe gelten dieselben bevorzugten Ausführungsformen wie oben.

A ist vorzugsweise -(CH₂)_s- mit s = 1 bis 10, vorzugsweise 1 oder 3; oder -(CH₂-CHR'-CH₂)-, wobei R' dieselbe Bedeutung wie oben hat.

Um z. B. für Dichtstoffe geeignet zu sein, sollte das silanterminierte Polyurethan ein Molekulargewicht von 250 bis 60000 haben, bevorzugt 300 bis 40000, besonders bevorzugt 1000 bis 30000. Dafür können Polyetherdiole, hergestellt z.B. im KOH Prozess, mit einem Molekulargewicht von 1500 bis 2000 für die Herstellung der NCO-

- 26 -

terminierten Polyurethan-Präpolymere verwendet werden. Derartige Präpolymere sind jedoch durch relativ hohe Viskositäten gekennzeichnet. Die Formulierung ist mit Handhabungsschwierigkeiten verbunden und sollte z. B. durch Weichmacherzusatz und geringeren Füllstoffanteil kompensiert werden. Eine andere Methode ist die Verwendung von hochmolekularen Polyetherdiolen (Acclaim®) mit niedrigem Unsättigungsgrad, hergestellt z.B. im Metallcyanidprozess (siehe US 5227434, WO 2004/060953 und DE 19849817). Bevorzugt werden Polyole auf der Basis von Propylenoxid mit Molekulargewichten von 100 bis 20000, bevorzugt 500 und 15000, besonders bevorzugt 1000 bis 12000 eingesetzt. Geeignete Polyole sind z. B. Polyoxyalkylendiole (besonders Polyoxyethylen, Polyoxypropylen und Polyoxybutylen), Polyoxyalkylentriole, Polyteramethylenglykole, Polycaprolactondiole und -triole und vergleichbare Verbindungen. Weitere verwendbare Polyole sind z. B. Tetraole, Pentaole, Hexaole, alkoxylierte Bisphenole oder Polyphenole, Zucker und Zuckerderivate (z. B. Sorbitol, Mannitol, Pentaerythritol) oder auch Polybd® Polymere.

Als das für die Herstellung der Polyurethan-Präpolymere verwendbare Isocyanat können diejenigen verwendet werden, die oben zu Verfahren a) genannt wurden.

Es ist bekannt, daß α -Silane (z. B. $\text{OCN-CH}_2\text{-Si(OR)}_3$) reaktiver als γ -Silane (z. B. $\text{OCN-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(OR)}_3$) sind und damit schneller reagieren und vernetzen. Die erhöhte Reaktivität der alpha-Silane bedingt aber auch eine erniedrigte Lagerstabilität (Dimer- bzw. Trimerbildung) des Silans bzw. des so hergestellten silanmodifizierten bzw. silanterminierten Polyurethans.

c) Herstellung eines Polyurethan-Präpolymers mit terminalen Isocyanatgruppen mit anschließender Silanmodifizierung nach der „BAYER Variante“

Die Herstellung des Polyurethan-Präpolymers mit terminalen Isocyanatgruppen kann wie in Verfahren a) erfolgen. Die anschließende

- 27 -

Umsetzung der so hergestellten NCO-terminierten Präpolymere mit einem nichtzyklischen Harnstoffderivat, herstellbar aus Malein- und/oder Fumarsäureestern und Aminosilanen mit primären Aminogruppen durch Michaeladdition, liefert die silanmodifizierten Polyurethane. Die „BAYER Variante“ ist u.a. in EP596360 und US 6,599,354 beschrieben. WO 2004/060953 und US 2004/0122200 führen aus, daß für eine gute thermische Stabilität der so hergestellten silanterminierten Polyurethane zyklische silangruppenhaltige Harnstoffderivate an den Enden notwendig sind. Diese können durch Behandlung der nichtzyklischen Harnstoffderivate mit Wärme und sauren Katalysatoren erhalten werden.

Bezüglich der Diole und Isocyanate zur Herstellung der Polyurethan-Präpolymere wird auf das zu Verfahren a) und b) Gesagte verwiesen.

Die nach den Methoden a) bis c) hergestellten silanmodifizierten Polyurethane werden z. B. als Desmoseal[®] LS 2237 (Bayer AG), Polymer ST50 (Hanse Chemie GmbH), Permapol[®] MS (Courtaulds Coatings Incorporated) oder WSP 725-80 (Witton Chemical Company) auf dem Markt angeboten. Sie komplettieren das Angebot an silanterminierten Polyoxyalkylenen. Anbieter hierfür sind z. B. die Kaneka Corporation (MS Polymer[®] S203H und S303H) und Asahi Glass (Excestar[®] S2410 un S2420).

d) Herstellung eines silanmodifizierten Diorganosiloxan-Urethan-Polymers

Silikone und Polyurethane sind in weiten Bereichen komplementär. Polyurethane haben im allgemeinen eine sehr gute Mechanik, Silikone behalten insbesondere bei tiefen Temperaturen ihre Elastizität. Zudem sind Silikone wasserabweisend. Unter wird die Umsetzung eines NCO-terminierten Polyurethansilikonpräpolymers mit Aminosilanen beschrieben.

Polyurethan-Präpolymere mit terminalen Isocyanatgruppen können durch

- 28 -

Umsetzen eines Überschusses eines Isocyanates mit α,ω -OH-Polydiorganosiloxanen erhalten werden. Die Organogruppen in den α,ω -OH-Polydiorganosiloxanen sind vorzugsweise lineare Alkylgruppen mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 3, Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt sind α,ω -Bishydroxypolydimethylsiloxane. Zusätzlich können Polyole eingesetzt werden. Diese Polyurethan-Präpolymere können mit einem Amino- oder Mercaptosilan, vorzugsweise mit einem sekundären γ - oder α -Aminosilan oder einem γ - oder α -Mercaptosilan silanmodifiziert werden.

Polyurethan-Präpolymere mit terminalen Hydroxygruppen können durch Umsetzen eines Unterschusses eines Isocyanates mit α,ω -OH-Polydiorganosiloxanen erhalten werden. Zusätzlich können Polyole eingesetzt werden. Diese Polyurethan-Präpolymere können mit einem Isocyanatosilan, vorzugsweise mit einem γ - oder α -Isocyanatosilan, silanmodifiziert werden.

Diese Verfahren sind z.B. in US 2004/0087752 und WO 1995/21206 beschrieben.

Herstellung der erfindungsgemäßen feuchtigkeitshärtenden Bindemittel

Die erfindungsgemäßen feuchtigkeitshärtenden Bindemittel lassen sich durch einfaches physikalisches Mischen eines silanmodifiziertes Polyurethans (i) und eines silanmodifizierten Acrylat-Polymers (ii) herstellen, z. B. auf Basis eines Feststoffgehalts von 50 Gew.-% eines silanmodifizierten Polyurethans (i) zu 50 Gew.-% eines silanmodifizierten Acrylat-Polymers (ii). Möglich sind Mischverhältnisse des silanmodifiziertes Polyurethans (i) zu einem silanmodifizierten Acrylat-Polymer (ii) von 99:1 Gewichts-% bis zu 1:99 Gewichts-%. Bevorzugt sind Mischverhältnisse von 10:90 bis 90:10 Gewichts-%, besonders bevorzugt 20:80 bis 90:10 Gewichts-%. Am bevorzugtesten sind Mischungsverhältnisse von (i) zu (ii) von 65:35 bis 90:10 Gewichts-%.

Zur Verringerung der Viskosität des feuchtigkeitshärtenden Bindemittels können Weichmacher, z. B. auf Basis von Mesamoll®, aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, Phthalaten (z. B. DIUP, DIDP, DIOP, usw.), Polyoxyalkylenen, Carbonsäureestern (z. B. Adipinsäureester, Sebazinsäureester, usw.), usw. zugesetzt werden. Bevorzugt ist die Zugabe von 1 bis 60 Gew.-% Weichmacher, besonders bevorzugt von 5 bis 20 Gew.-% Weichmacher bezogen auf die Gesamtmischung. Um Vorvernetzung durch Hydrolyse und Kondensation zu vermeiden, können zudem noch Wasserfänger zugegeben werden, z. B. auf Silanbasis (wie z. B. VTMO (Vinyltrimethoxysilan), VTEO (Vinyltriethoxysilan), 6490, Si(OEt)₄, HMDS, usw.), Oxidbasis (z. B. CaO), Isocyanatbasis, usw. Bevorzugt ist die Zugabe von 0.1 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserfänger, besonders bevorzugt die Zugabe von 0.2 Gew.-% bis 1.5 Gew.-% Wasserfänger bezogen auf die Gesamtmischung des feuchtigkeitshärtenden Bindemittels.

Mit den neuen Bindemitteln lassen sich einkomponentige und zweikomponentige Elastomere, Dichtstoffe, Klebstoffe, elastische Klebstoffe, harte und weiche Schäume, die unterschiedlichsten Beschichtungssysteme (Farben und Lacke), Abformmassen (z. B. für Dentalanwendungen), Vergussmassen (z. B. im Automobilbereich) und Nivelliermassen (z. B. für bauliche Anwendungen), Bodenbeläge, usw. formulieren. Diese Produkte lassen sich in vielfältiger Art und Weise applizieren, wie z. B. streichen, sprühen, gießen, pressen, usw. Bevorzugt lassen sich mit den neuen Bindemitteln Kleb- und Dichtstoffe sowie elastische Klebstoffe herstellen.

Übliche weitere Bestandteile einer Formulierung des erfindungsgemäßen Bindemittels sind Lösungsmittel, Füllstoffe, Pigmente, Weichmacher, Stabilisierungsadditive, Wasserfänger, Haftvermittler, Thixotropiermittel, Vernetzungskatalysatoren, Klebrigmacher (Tackifier), usw.

Zur Verringerung der Viskosität können Lösungsmittel eingesetzt werden, z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe (z. B. Toluol, Xylol, usw.), Ester (z. B.

- 30 -

Ethylacetat, Butylacetat, Amylacetat, Cellosolveacetat, usw.), Ketone (z. B. Methylethylketon, Methylisobutylketon, Diisobutylketon, usw.), usw. Das Lösungsmittel kann bereits im Verlauf der radikalischen Polymerisation zugegeben werden.

5

Die erfindungsgemäßen Bindemittel können gefüllt oder ungefüllt formuliert werden. Als Füllstoffe können sowohl Extenderfüllstoffe wie auch Verstärkerfüllstoffe eingesetzt werden. Extenderfüllstoffe können mehr als 50 Gew.-% der Gesamtformulierung ausmachen. Bevorzugt sind 350 Gewichteile Füllstoff auf 100 Gewichteile Bindemittel, besonders bevorzugt sind 50 bis 150 Gewichteile Füllstoff auf 100 Gewichteile Bindemittel. Extender- und Verstärkerfüllstoffe, oberflächenbehandelt und/oder nicht oberflächenbehandelt, sind z. B. natürliche und gefällte Kreiden (wie z. B. Imerseal[®], Carbital[®], Omyabond[®], Omya BLR3, Reverté[®], Winnofil[®], Socal[®], Hubercarb[®], Ultra Pflex[®], Hi Pflex[®], usw.), Ruße (wie z. B. Corax[®], Black Pearls[®], usw.), Kieselsäuren (fused und/oder gefällt und/oder flamm), z. B. Cab-O-Sil[®], Aerosil[®], usw., Aluminiumoxid (auch Flammaluminiumoxid), Flammischoxide (z. B. SiO₂/Al₂O₃/Fe₂O₃), Glasfasern, Aluminiumsilikate (wie z. B. Kaolin, kalzinierter Kaolin, Ton, Talkum, Wollastonit, usw.), Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Quarz, Cristobalit, Bariumsulfat, Glaskugeln, Zeolithe, Zinkoxid, Nephelinsyenit, Schichtsilikate (wie z. B. Bentonit/Tonerde, usw.), Feldspat, Dolomit, Magnesiumcarbonat, Metallpulver (z. B. Zink, Eisen, Aluminum, usw.) und vergleichbare Füllstoffe. Eine Formulierung mit Flammoxiden (z. B. Aerosil[□]) kann zu transparenten Produkten führen.

10

15

20

25

Die Pigmente können organischen oder auch anorganischen Ursprungs sein (z. B. Titandioxid, auch Flammtitandioxid, Effektpigmente auf Aluminiumbasis, z. B. von Eckart oder Silberline, Azofarbstoffe, usw.). Der Anteil der Pigmente in der Formulierung beträgt bevorzugt 0 bis 80 Teile bezogen auf 100 Gewichteile Bindemittel, besonders bevorzugt 0 bis 20 Gewichteile.

30

Als Weichmacher, z. B. um die End Eigenschaften des Produkts positiv zu beeinflussen oder um die Verträglichkeit des Füllstoffs mit dem Bindemittel zu verbessern (um z. B. höhere Füllgrade zu realisieren), lassen sich gängige Phthalate (z. B. Jayflex[®], Palatinol[®], usw., Dibutylphthalat, Diheptylphthalat, Di-2-ethylhexylphthalat, Diisooctylphthalat, Diisodecylphthalat, Diisoundecylphthalat, usw.), aliphatische Dicarbonsäureester (z. B. Dioctyladipat, Dioctylsebazat, usw.), Polyalkylenglykolester (z. B. Bezoflex[®] 50 und 400, usw., Diethylenglykoldibenzoat, Triethylenglykoldibenzoat, usw.), chlorierte Kohlenwasserstoffe, Kohlenwasserstofföle (z. B. Alkyldiphenyl, partiell hydriertes Terphenyl, usw.), Mesamoll[®], Novares[®], epoxydiertes Sojaöl (z. B. Flexol[®] EPO), oder deren Mischungen verwenden. Der Weichmacher kann bereits im Verlauf der radikalischen Polymerisation zugegeben werden. Um die Verträglichkeit Füllstoff/Weichmacher zu verbessern und handhabbare Viskositäten zu erreichen, können im Verlauf der Formulierung Dispergierhilfen eingesetzt werden (z. B. Dispex[®], niederviskose Polyacrylate, usw.). Der Weichmacheranteil in der Formulierung ist bevorzugt 5 bis 150 Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile Bindemittel, besonders bevorzugt 30 bis 100 Gewichtsteile.

Stabilisierungsadditive wie Ultraviolettlichtstabilisatoren und/oder Antioxidantien können ebenfalls mitformuliert werden. Üblich und bevorzugt sind 0 bis 30 Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile Bindemittel, besonders bevorzugt 0 bis 10 Gewichtsteile. Die Stabilisierungsadditive sind z. B. erhältlich von Great Lakes und Ciba Specialty Chemicals unter den Markennamen Anox[®] 20 und Uvasil[®] 299 HM/LM bzw. Irganox[®] 1010 und 1076 und Tinuvin[®] 327, 213 und 622 LD, usw.

Wasserrfänger/Trockenmittel können anorganische Oxide wie z. B. CaO, usw., Zeolithe und/oder monomere, oligomere und/oder cooligomere Silane, z. B. DYNASYLAN[®], Silquest[®], DYNASIL[®] usw. sein. Bevorzugt werden

- 32 -

VTMO, MTMS, 6490 und/oder DYNASIL® A eingesetzt. Die Formulierung lagerstabiler Produkte ohne Wasserfänger/Trockenmittel bedingt eine Vortrocknung der Füllstoffe und Pigmente. Üblich und bevorzugt sind 0 bis 20 Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile Bindemittel, besonders bevorzugt 0 bis 10 Gewichtsteile.

Als Haftvermittler können gängige monomere und oligomere Organosilane eingesetzt werden wie z. B. DYNASYLAN®, Geniosil®, Silquest® und DYNASIL® (Degussa AG) verwendet, bevorzugt alpha- und gamma-AMEO, -AMMO, -DAMO, -1411, -TRIAMO, -1505, usw., besonders bevorzugt alpha- und gamma-AMMO, 1146, alpha- und gamma-GLYMO, usw. oder deren Abmischungen. Der Haftvermittler beeinflusst die Härte die vernetzten Produkts. Es kann auch kein Haftvermittler formuliert werden. Vor einer Applikation des Produkts empfiehlt sich dann die Primerung des Substrats. Als Haftvermittler können auch Epoxide, Phenolharze, Titanate, Zirkonate, aromatische Polyisocyanate, usw. eingesetzt werden. Üblich und bevorzugt sind 0 bis 20 Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile Bindemittel, besonders bevorzugt 0 bis 5 Gewichtsteile.

Als Thixotropiermittel („anti-sagging“) lassen sich mikrokristalline Polyamidwachse (z. B. Disparlon®, Crayvallac®, Thixatrol®, usw.), Kieselsäuren (z. B. Aerosil®, Cab-O-Sil®, HDK®, usw.), hydriertes Casteröl (z.B. Casterwax von CasChem, Thixcin® von Rheox, usw.), Metallseifen (z.B. Calciumstearat, Aluminiumstearat, Bariumstearat, usw.), oberflächenbehandelte Tone und Kaoline, usw. verwenden. In Abhängigkeit von den verwendeten Füllstoffen kann auch kein Thixotropiermittel formuliert werden. Der Anteil des Thixotropiermittels in der Formulierung beträgt bevorzugt 0 bis 50 Gewichtsteile bezogen auf 100 Teile Gewichtsteile, besonders bevorzugt 0 bis 15 Gewichtsteile.

Vernetzungskatalysatoren sind die gängigen organischen Zinn-, Blei-, Quecksilber- und Wismutkatalysatoren, z. B. Dibutylzinn-dilaurat (z. B. von

- 33 -

BNT Chemicals GmbH), Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndiketonat (z. B. Metatin[®] 740 von Acima/Rohm + Haas), Dibutylzinndimaleat, Zinnaphthenat, usw. Es können auch Umsetzungsprodukte von organischen Zinnverbindungen, z. B. Dibutylzinndilaurat mit
5 Kieselsäureestern (z. B. DYNASIL[®] A und 40), als Vernetzungskatalysatoren verwendet werden. Daneben auch Titanate (z. B. Tetrabutyltitanat, Tetrapropyltitanat, usw.), Zirkonate (z. B. Tetrabutylzirkonat, usw.), Amine (z. B. Butylamin, Diethanolamin, Octylamin, Morpholin, 1,3-Diazabicyclo [5.4.6]undezen-7 (DBU), usw.) bzw. deren Carbonsäuresalze,
10 niedermolekulare Polyamide, Aminoorganosilane, Sulfonsäurederivate, und deren Mischungen. Der Anteil des Vernetzungskatalysators in der Formulierung beträgt bevorzugt 0.01 bis 20 Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile Bindemittel, besonders bevorzugt 0.01 bis 10 Gewichtsteile.

15 Als Klebrigmacher (Tackifier) können für z. B. druckempfindliche Klebstoffe zugesetzt werden. Das können z. B. Harzsäureester (Kolophonium, Terpentin, usw.), Phenolharze, aromatische Kohlenwasserstoffharze, Xylolphenolharze, Cumarinharze, Petroleumharze, niedermolekulares Polystyrol, 1,2-Polybutadiene mit einem Molekulargewicht von ca. 1000 bis
20 3000, auch hydroxyterminiert, Polyvest[®], Polyoil[®] LCB 110 und LCB 130, usw. sein. Als Substrate für druckempfindliche Klebstoffe können z. B. Bänder, Blätter, Folien, Etiketten, usw. in Frage kommen. Dabei kann der druckempfindliche Klebstoff in situ, als Lösung (z. B. Dispersion, Emulsion, usw.), als Hotmelt, usw. auf Materialien wie Papier, Gewebe, Textilien,
25 Metallfolien, Plastikfolien, glasfaserverstärkte Kunststoffe, usw. bei Raumtemperatur oder auch erhöhter Temperatur, z. B. in Gegenwart von Wasser oder Luftfeuchtigkeit, aufgetragen werden. Der Anteil des Klebrigmachers in der Formulierung beträgt bevorzugt 0 bis 100 Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile Bindemittel, besonders
30 bevorzugt 0 bis 50 Gewichtsteile.

BEISPIELE

Beispiel 1:

Silanmodifiziertes Polyurethan gemäß Verfahren a): Polymer 1

5

1. Herstellung des NCO-Polyurethanpräpolymers

In einem 1 l Doppelmanteldreihalskolben mit Rührer, Thermometer und Rückflusskühler werden unter Stickstoff 69.1 g (0.28 Mol) flüssiges 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 736.9 g (0.18 Mol) Polypropylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 4000 (Verhältnis NCO/OH ca. 1.5) vorgelegt. Es wird auf 50°C erwärmt und 50 ppm Dibutylzinn-dilaurat (Gewichtsteile bezüglich Gesamtgewicht) als Katalysator zugegeben. Er wird auf 75°C erwärmt und die Mischung wird unter Rühren so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis die berechneten 0.9% (Gewichtsteile bezüglich Gesamtgewicht) freien NCO-Gruppen erreicht werden. Die % freien NCO-Gruppen können z. B. durch Titration (ASTM D 2572) oder IR Spektroskopie bestimmt werden.

10

15

20

2. Silanmodifikation mit einem sekundären γ -Aminosilan (z. B. DYNASYLAN® 1189)

Zu dem unter 1. hergestellten NCO-Polyurethan-Präpolymer werden bei 75°C 45.2 g (0.19 Mol) des sekundären γ -Aminosilans n-Butylaminopropyltrimethoxysilan, DYNASYLAN® 1189 (MG 235 g/Mol) zugegeben. Im Anschluss wird innerhalb von 2 h auf Raumtemperatur abgekühlt und das silanterminierte Polyurethan (Polymer 1) erhalten. Der NCO-Gehalt beträgt 0% (IR Spektroskopie).

25

30

Beispiel 2

Silanmodifiziertes Polyurethan gemäß Verfahren b): Polymer 2

1. Herstellung eines OH-terminierten Polyurethan-Präpolymers

- 35 -

In einem 1 l Doppelmanteldreihalskolben mit Rührer, Thermometer und Rückflusskühler werden unter Stickstoff 15.6 g (0.07 Mol) flüssiges Isophorondiisocyanant (MG 222 g/Mol) und 500 g (0.06 Mol) Polypropylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 8000 (Verhältnis NCO/OH ca. 1.2) vorgelegt. Es wird auf 50°C erwärmt und Dibutylzinndilaurat (50 ppm) als Katalysator zugegeben. Er wird auf 100°C erwärmt, und die Mischung wird unter Rühren 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Dann wird auf 60°C abgekühlt.

10

2. Silanmodifikation mit einem α -Isocyanatosilan

Zu dem unter 1. hergestellten OH-terminierten Polyurethan-Präpolymer werden bei 60°C 24.6 g (0.14 Mol) des α -Isocyanatsilans Isocyanatomethyltrimethoxysilan (MG 177 g/Mol) zugegeben und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss wird innerhalb von 2 h auf Raumtemperatur abgekühlt, und das silanterminierte Polyurethan (Polymer 1) erhalten. Der NCO-Gehalt beträgt 0% (IR Spektroskopie).

20

Beispiel 3

Silanmodifiziertes Polyurethan gemäß Verfahren c): Polymer 3

Als Vergleichsbeispiel sei hier auf das von der Bayer AG kommerziell erhältliche Produkt Desmoseal[®] LS 2237 verwiesen.

25

Beispiel 4

Silanmodifiziertes Polyurethan gemäß Verfahren d): silanmodifiziertes Polydiorganosiloxanurethan: Polymer 4

30 1. Herstellung eines OH-terminierten Polydiorganosiloxanurethan-Präpolymers

In einem 1 l Doppelmanteldreihalskolben mit Rührer, Thermometer und

- 36 -

Rückflusskühler werden unter Stickstoff 42.6 g (0.10 Mol) Polypropylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 425 und 423.6 g (0.21 Mol) α,ω -Bishydroxypolydimethylsiloxan mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000 vorgelegt. Es wird auf 60°C erwärmt und Dibutylzinndilaurat (50 ppm) als Katalysator zugegeben. Im Anschluss wird auf 90°C erwärmt und tropfenweise unter Rühren 33.4 g (0.15 Mol) flüssiges Isophorondiisocyanant (MG 222 g/Mol) zugegeben. Nach 2 h Rühren wird auf Raumtemperatur abgekühlt, und das OH-terminierte Polydiorganosiloxanurethan erhalten.

2. Silanmodifizierung mit einem γ -Isocyanatosilan

Zu dem unter 1. hergestellten OH-terminierten Polydiorganosiloxanurethan-Präpolymer werden bei 60°C 74.2 g (0.36 Mol) des γ -Isocyanatsilans Isocyanatopropyltrimethoxysilan (MG 205 g/Mol) zugegeben und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss wird innerhalb von 2 h auf Raumtemperatur abgekühlt und das silanterminierte Polydiorganosiloxanurethan (Polymer 4) erhalten.

Beispiel 5

Silanmodifiziertes Acrylat-Polymer: Polymer 5

256 g (2.0 Mol) n-Butylacrylat (MG 128 g/Mol), 13.3 g (0.13 Mol) Methylmethacrylat (MG 100 g/Mol), 68.8 g (0.2 Mol) Octadecylmethacrylat (MG 339 g/Mol), 7.0 g (0.03 Mol) DYNASYLAN® MEMO (3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, MG 248 g/Mol), 7.4 g (0.04 Mol) DYNASYLAN® MTMO (3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, MG 196 g/Mol) und 0.5 g AIBN (α,α' -Azodiisobutyronitril) werden bei Raumtemperatur gemischt. 60 g dieser Mischung werden in einem 1 l Doppelmanteldreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler unter Stickstoff vorgelegt und auf 70°C erwärmt. Nach

- 37 -

5 Polymerisationsbeginn steigen die Viskosität und die Temperatur. Die verbliebene Rest der Mischung wird nun innerhalb von 3 Stunden zudosiert und noch 1 h bei 70°C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird eine viskose, farblose Flüssigkeit erhalten (ca. 45000 mPas). Die Polymerisationsausbeute beträgt $\geq 98\%$.

Beispiel 6

Herstellung feuchtigkeitshärtender Bindemittel

10 Die in den Beispielen 1 bis 4 hergestellten Polymere 1, 2, 3 und 4 werden jeweils mit dem silanmodifizierten Acrylat-Polymer (Polymer 5) im Mengenverhältnis 70 Gew.-% zu 30 Gew.-% und 90 Gew.-% zu 10 Gew.-% innig unter Feuchteausschluss bei 50°C 1 h gemischt und anschließend auf
15 Raumtemperatur abgekühlt. Es wird die Verträglichkeit nach Lagerung unter Feuchteausschluss untersucht.

Mischverhältnis	Bindemittel: Polymere	Aussehen nach Lagerung		
		1 h/50°C	24 h/50°	nach14d/50°C
70 : 30	1 + 5	klar	klar	<10% Trübung
20 70 : 30	2 + 5	klar	klar	<10% Trübung
70 : 30	3 + 5	klar	klar	<10% Trübung
70 : 30	4 + 5	klar	opak	ca. 15% Trübung
90 : 10	1 + 5	klar	klar	<5% Trübung
25 90 : 10	2 + 5	klar	klar	<5% Trübung
90 : 10	3 + 5	klar	klar	<5% Trübung
90 : 10	4 + 5	klar	klar	<10% Trübung

30 Die Ergebnisse zeigen die gute Verträglichkeit und Kompatibilität der Polymere 1, 2, 3 und 4 mit dem Acrylat-Polymer Polymer 5. Es werden lagerstabile feuchtigkeitshärtende Bindemittel erhalten.

Beispiel 7

Formulierung und Eigenschaften der feuchtigkeitshärtenden Bindemittel

Das Polymer 3 wird mit dem Polymer 5 im Mengenverhältnis 90 Gew.-% zu 10 Gew.-% innig unter Feuchteausschluss bei 50°C 1 h gemischt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. 100 Gewichtsteile dieses

5 Bindemittelgemischs werden mit 100 Gewichtsteilen Kreide (Carbital® 110S), 6 Gewichtsteilen Flammkieselsäure, 40 Gewichtsteilen Weichmacher (DIDP) und wenigen Gewichtsteilen Vinylsilantrockenmittel (DYNASYLAN® VTMO = Vinyltrimethoxysilan) in einem Planetenmischer (Molteni Labmax®) vorgelegt. Die Mischung wird auf 80°C erwärmt und unter

10 Vakuum 2 h innig durchmischt. Im Anschluss wird auf 40°C abgekühlt und 1.5 Gewichtsteile Aminosilanhaftvermittler (DYNASYLAN® AMMO = 3-Aminopropyltrimethoxysilan), 2 Gewichtsteile Vinylsilantrockenmittel und 0.06 Gewichtsteile Vernetzungskatalysator (Metatin® 740) zugesetzt. Es wird bei 40° 1 h ohne Vakuum gemischt und anschließend bei < 5 mm Hg für 5

15 Minuten entgast. Im Anschluss wird in Kartuschen abgefüllt.

Die physikalischen Eigenschaften dieser Formulierung werden nach ASTM D 412 und D 624 bestimmt.

20	Zugfestigkeit:	239 psi = 1.6 MPa
	Modul nach Young:	198 psi = 1.4 MPa
	Bruchdehnung:	140%
	Weiterreissfestigkeit:	22 lbs/in
	Härte Shore A:	51
25	Nasshaftung auf Aluminium:	11 lbs/in, 100% Kohäsionsverlust
	Nasshaftung auf Glas:	13 lbs/in, 80% Kohäsionsverlust

30 **Beispiel 8**

Wärmestabilität

- 39 -

Das silanmodifizierte Polymer 1 wird mit dem silanmodifizierten Polymer 5 im Mengenverhältnis 80 Gew.-% zu 20 Gew.-% innig unter Feuchteausschluss bei 50°C 1 h gemischt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die so hergestellte Mischung und, getrennt davon, das silanmodifizierte Polyurethan 1 werden dann mit 1.5 Gewichtsteilen Aminosilanhaftvermittler (DYNASYLAN® AMMO) und 0.06 Gewichtsteilen Vernetzungskatalysator (Metatin® 740) versetzt und bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit 14 Tage vernetzt. Die vernetzten Bindemittel werden in einem Umlufttrockenschrank bei 80°C für eine Woche gelagert und die Farbveränderung vor und nach Lagerung mit einem Chromameter® CR 300 von Minolta bestimmt.

Gelbfärbungsindex der vernetzten Bindemittel (Kontrollwert 1.97):

15

Bindemittelformulierung mit Polymer 1 und Polymer 5 (Gewichtsverhältnis 80 : 20):

Vor Lagerung:	2.5
Nach Lagerung:	4.9

20

Bindemittelformulierung mit Polymer 1:

Vor Lagerung:	4.0
Nach Lagerung:	8.6

Die Temperaturbeständigkeit (hier Gelbfärbungstendenz) des vernetzten Bindemittels auf der Basis von Polymer 1 kann durch Zusatz von Polymer 5 verbessert werden.

Beispiel 9

Ultraviolettstabilität

30

Der Zugschälversuch wurde nach ASTM C 794 durchgeführt („adhesion-in-peel“). Das gewählte Substrat Glas wurde mit Isopropanol, Detergens und

- 40 -

demineralisiertem Wasser gereinigt und an der Luft getrocknet. Das Bindemittel 1 wird mit dem Bindemittel 5 im Mengenverhältnis 80 Gew.-% zu 20 Gew.-% innig unter Feuchteausschluss bei 50°C 1 h gemischt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die so hergestellte Mischung und, separat davon, Polymer 1 werden dann mit 1.5 Gewichtsteilen Aminosilanhaftvermittler (DYNASYLAN® AMMO) und 0.06 Gewichtsteilen Vernetzungskatalysator (Metatin® 740) versetzt. Die so hergestellten formulierten Bindemittel werden mit einer Dicke von ca. 1.5 mm auf Glas aufgerakelt und anschließend mit einem Aluminiumschild (Lochgröße ca. 120 µm) bedeckt. Auf das Aluminiumschild werden nochmals ca. 1.5 mm Dichtstoff (Bindemittel) aufgerakelt. Die so hergestellten Probekörper werden bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit 14 Tage vernetzt. Die vernetzten Probekörper werden in einem QUV Ofen 350 h Ultraviolettlicht ausgesetzt. Dabei zeigt die Glasseite zur Ultraviolettlichtquelle. Der QUV Test wurde mit einem Zyklus von 4 h/60°C/hohe Luftfeuchtigkeit/Licht an und 4 h/20°C/hohe Luftfeuchtigkeit/Licht aus durchgeführt.

Haftung der vernetzten Bindemittel nach Ultraviolettlichtalterung:

Mischung mit Polymer 1 und Polymer 5 (Verhältnis 80 : 20)

Trockenhaftung vor UV Alterung:	39 lbs/in
Trockenhaftung nach UV Alterung:	31 lbs/in

Mischung mit Polymer 1

Trockenhaftung vor UV Alterung:	33 lbs/in
Trockenhaftung nach UV Alterung:	15 lbs/in

Die Haftung nach Ultraviolettlichtalterung des vernetzten Bindemittels mit Polymer 1 kann durch Zusatz von Polymer 5 verbessert werden.

30

Ansprüche

1. Feuchtigkeitshärtendes Bindemittel, umfassend
- 5 (i) ein silanmodifiziertes Polyurethan und
 (ii) ein silanmodifiziertes Acrylat-Polymer,
 wobei das Bindemittel in Gegenwart von Feuchtigkeit erhärten kann.
2. Das feuchtigkeitshärtende Bindemittel gemäß Anspruch 1, wobei das
 10 silanmodifizierte Acrylat-Polymer Silangruppen gemäß einer der
 folgenden Formeln:



als Seitengruppen des Polymerrückgrats enthält, wobei

- R eine substituierte oder unsubstituierte, lineare oder zyklische
 Alkylgruppe,
 20 eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Aralkylgruppe,
 eine substituierte oder unsubstituierte Alkoxygruppe; eine
 Oximgruppe, eine Acyloxygruppe, oder eine Benzamidogruppe
 ist;

R¹ $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m-\text{R}^2$ oder $-(\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{O})_m-\text{R}^2$ ist;

25 R² Wasserstoff, eine substituierte oder unsubstituierte, lineare
 oder zyklische Alkylgruppe oder eine substituierte oder
 unsubstituierte Aryl- oder Aralkylgruppe ist;

R³ eine substituierte oder unsubstituierte lineare oder zyklische
 Alkylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Aryl-
 30 oder Aralkylgruppe ist;

n 0 – 10, vorzugsweise 0, 1 oder 3;

m 1 – 50, vorzugsweise 5 – 20; und

p und q jeweils 0, 1 oder 2 ist, wobei $p + q = 2$ ist.

- 42 -

3. Das feuchtigkeitshärtende Bindemittel gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei das silanmodifizierte Polyurethan ein Polyurethan ist, das eine oder mehrere Alkoxysilan-Endgruppen aufweist.

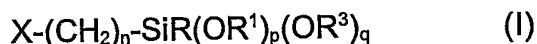
5

4. Das feuchtigkeitshärtende Bindemittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das silanmodifizierte Polyurethan ein silanmodifiziertes Polyalkylenglykol-Urethan-Polymer oder ein Diorganosiloxan-Urethan-Polymer ist.

10

5. Das feuchtigkeitshärtende Bindemittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das silanmodifizierte Acrylat-Polymer erhältlich ist durch Copolymerisation eines Silans der Formel (I):

15



worin

X $-CH=CH_2$, $-O-CO-CHMe=CH_2$, oder $-O-CO-CH=CH_2$ ist;

R eine substituierte oder unsubstituierte, lineare oder zyklische Alkylgruppe,

20

eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Aralkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkoxygruppe; eine Oximgruppe, eine Acyloxygruppe, oder eine Benzamidogruppe ist;

R¹ $-(CH_2-CH_2-O)_m-R^2$ oder $-(CH_2-CHR-O)_m-R^2$ ist;

25

R² Wasserstoff, eine substituierte oder unsubstituierte, lineare oder zyklische Alkylgruppe, oder eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Aralkylgruppe ist;

R³ eine substituierte oder unsubstituierte, lineare oder zyklische Alkylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Aralkylgruppe ist;

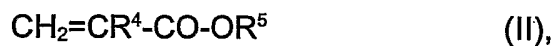
30

n 0 – 10, vorzugsweise 0, 1 oder 3;

m 1 – 50, vorzugsweise 5 – 20; und

p und q sind 0, 1, oder 2, wobei $p + q = 2$;

mit einem Acrylat der Formel (II):



5 worin

10 R^4 Wasserstoff, Halogen, eine substituierte oder unsubstituierte, lineare oder zyklische Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder eine Aralkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Carboxylgruppe, eine Acyloxygruppe, eine Alkoxy-carbonylgruppe, eine Nitrilgruppe, Pyridylgruppe, Amidogruppe oder Glycidoxygruppe ist; und

15 R^5 Wasserstoff, Halogen, eine substituierte oder unsubstituierte, lineare oder zyklische Alkylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Aralkylgruppe ist;

und, optional, mit einem Olefin der Formel (III):



worin

20 R^6 Wasserstoff, Halogen, eine substituierte oder unsubstituierte, lineare oder zyklische Alkylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Aralkylgruppe ist; und

25 R^7 Wasserstoff, Halogen, eine substituierte oder unsubstituierte, lineare oder zyklische Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Aralkylgruppe, eine Alkenylgruppe, Carboxylgruppe, Acyloxygruppe, Alkoxy-carbonylgruppe, Nitrilgruppe, Pyridylgruppe, Amidogruppe oder eine Glycidoxygruppe ist.

30 6. Das feuchtigkeitshärtende Bindemittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das silanmodifizierte Polyurethan erhältlich ist durch Reaktion eines Polyurethan-Präpolymers, das Isocyanat-Endgruppen aufweist, mit einem Silan der Formel (IV):



worin

Y -SH, -NHR¹⁴, -(NH-CH₂-CH₂)_r-NHR¹⁴;

5 A eine lineare Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, die mit einer oder mehreren Gruppen R' substituiert sein kann;

R' eine substituierte oder unsubstituierte, lineare oder zyklische Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Aralkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkoxygruppe; eine Oximgruppe, eine Acyloxygruppe oder eine Benzamidogruppe ist;

R¹¹ -(CH₂-CH₂-O)_m-R¹² oder -(CH₂-CHR'-O)_m-R¹² ist;

15 R¹² Wasserstoff, eine substituierte oder unsubstituierte, lineare oder zyklische Alkylgruppe, oder eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Aralkylgruppe ist;

R¹³ eine substituierte oder unsubstituierte, lineare oder zyklische Alkylgruppe, oder eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Aralkylgruppe ist;

20 R¹⁴ Wasserstoff, eine substituierte oder unsubstituierte, lineare oder zyklische Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Aralkylgruppe oder -A-SiR'(OR¹¹)_p(OR¹³)_q ist;

m 1 – 50, vorzugsweise 5 – 20 ist;

25 p und q sind jeweils 0, 1 oder 2 sind und p + q = 2 ist;

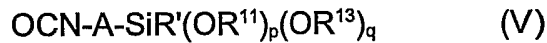
r 1 bis 5, vorzugsweise 2 ist.

7. Das feuchtigkeitshärtende Bindemittel gemäß Anspruche 6, wobei R¹⁴ eine substituierte oder unsubstituierte, lineare oder zyklische Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine substituierte oder unsubstituierte Phenyl- oder Phenylalkylgruppe oder -A-SiR'(OR¹¹)_p(OR¹³)_q ist.

- 45 -

8. Das feuchtigkeitshärtende Bindemittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das silanmodifiziertes Polyurethan erhältlich ist durch Reaktion eines Polyurethan-Präpolymers, das Hydroxyl-Endgruppen aufweist, mit einem Isocyanatoysilan der Formel (V):

5



worin A, R', R¹¹, R¹³, p und q den Definitionen der Ansprüche 6 oder 7 entsprechen.

10

9. Das feuchtigkeitshärtende Bindemittel gemäß einem der Ansprüche 6 bis 8, wobei A
 -(CH₂)_s- mit s = 1 bis 10, vorzugsweise 1 oder 3; oder
 -(CH₂-CHR'-CH₂)- ist, wobei R' dieselbe Bedeutung wie in Anspruch 6 hat.

15

10. Das feuchtigkeitshärtende Bindemittel gemäß einem der Ansprüche 6 oder 7, wobei R¹⁴ eine substituierte oder unsubstituierte, lineare oder zyklische Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, eine substituierte oder unsubstituierte Phenyl- oder Phenylalkylgruppe oder -A-SiR'(OR¹¹)_p(OR¹³)_q ist.

20

11. Das feuchtigkeitshärtende Bindemittel gemäß Anspruch 7, wobei A eine lineare Alkylengruppe mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 oder 3 Kohlenstoffatomen ist.

25

12. Das feuchtigkeitshärtende Bindemittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei das silanmodifiziertes Polyurethan ein metallfreies silanmodifiziertes Polyurethan ist.

30

13. Das feuchtigkeitshärtende Bindemittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, ferner enthaltend ein Lösungsmittel, Füllstoffe, Pigmente, Weichmacher, Stabilisierungsadditive, Wasserfänger, Haftvermittler,

- 46 -

Thixotropiermittel, Vernetzungskatalysatoren und/oder Klebrigmacher (Tackifier).

- 5
14. Kit zur Herstellung eines feuchtigkeitshärtenden Bindemittels, umfassend
- ein silanmodifiziertes Polyurethan wie in einem der Ansprüche 1 bis 13 definiert und
 - ein silanmodifiziertes Acrylat-Polymer wie in einem der Ansprüche 1 bis 13 definiert.
- 10
15. Verfahren zur Herstellung eines feuchtigkeitshärtenden Bindemittels, umfassend das Mischen eines silanmodifizierten Polyurethans wie in einem der Ansprüche 1 bis 13 definiert mit einem silanmodifizierten PolyAcrylat-Polymer wie in einem der Ansprüche 1 bis 12 definiert.
- 15
16. Verwendung eines silanmodifizierten Polyurethans wie in einem der Ansprüche 1 bis 13 definiert und eines silanmodifizierten PolyAcrylat-Polymers wie in einem der Ansprüche 1 bis 13 definiert zur Herstellung von einkomponentigen oder zweikomponentigen
- 20
- Elastomeren, Dichtstoffen, Klebstoffen, elastischen Klebstoffen, harten und weichen Schäumen, den Beschichtungssystemen wie Farben oder Lacke, Abformmassen Vergussmassen und Nivelliermassen oder Bodenbelägen.
- 25
17. Feuchtigkeitsgehärtetes Bindemittel, erhältlich durch Härten des feuchtigkeitshärtenden Bindemittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 in einer feuchtigkeitshaltigen Atmosphäre.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/012258

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09J175/04 C08G18/10 C08F8/42 C09K3/10

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

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G C08F C09K C09J C08L

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 245 601 A (DEGUSSA) 2 October 2002 (2002-10-02) page 2, line 28 - page 4, line 18; claims 1-8	1, 4
A	WO 03/018658 A (CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE) 6 March 2003 (2003-03-06) page 3, line 15 - page 10, line 19; claims 1-3,10	1, 4
A	EP 0 630 953 A (KANEGAFUCHI KAGAKU) 28 December 1994 (1994-12-28) page 2, line 29 - page 5, line 6; claims 1-12	1, 2
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
E earlier document but published on or after the international filing date	*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	* & * document member of the same patent family
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 23 January 2006	Date of mailing of the international search report 03/02/2006
--	--

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Bourgonje, A
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/012258

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 736 050 B (TREMCO) 7 October 1998 (1998-10-07) page 3, line 41 - page 5, line 30; claims 1-19 -----	1,2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/012258

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1245601	A	02-10-2002	DE 10115698 A1	10-10-2002
			JP 2002363249 A	18-12-2002
			US 2002188068 A1	12-12-2002
WO 03018658	A	06-03-2003	CN 1639219 A	13-07-2005
			EP 1421129 A1	26-05-2004
			JP 2005501146 T	13-01-2005
			PL 366789 A1	07-02-2005
			US 2004204539 A1	14-10-2004
EP 0630953	A	28-12-1994	DE 69415589 D1	11-02-1999
			DE 69415589 T2	17-06-1999
			JP 3513184 B2	31-03-2004
			JP 7011199 A	13-01-1995
EP 0736050	B	07-10-1998	AT 171959 T	15-10-1998
			AU 704705 B2	29-04-1999
			AU 1326295 A	10-07-1995
			BR 9408477 A	04-03-1997
			CA 2179637 A1	29-06-1995
			CN 1150810 A	28-05-1997
			DE 69413849 D1	12-11-1998
			DE 69413849 T2	29-04-1999
			DK 736050 T3	21-06-1999
			EP 0736050 A1	09-10-1996
			ES 2127507 T3	16-04-1999
			FI 962600 A	20-08-1996
			WO 9517443 A1	29-06-1995
			JP 9511264 T	11-11-1997
			JP 3335359 B2	15-10-2002
			NO 962639 A	30-07-1996
			NZ 277875 A	25-03-1998
			RU 2144045 C1	10-01-2000
			US 5705561 A	06-01-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/012258

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
C09J175/04 C08G18/10 C08F8/42 C09K3/10

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08G C08F C09K C09J C08L

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 245 601 A (DEGUSSA) 2. Oktober 2002 (2002-10-02) Seite 2, Zeile 28 - Seite 4, Zeile 18; Ansprüche 1-8	1,4
A	WO 03/018658 A (CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE) 6. März 2003 (2003-03-06) Seite 3, Zeile 15 - Seite 10, Zeile 19; Ansprüche 1-3,10	1,4
A	EP 0 630 953 A (KANEGAFUCHI KAGAKU) 28. Dezember 1994 (1994-12-28) Seite 2, Zeile 29 - Seite 5, Zeile 6; Ansprüche 1-12	1,2
	----- -/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

23. Januar 2006

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/02/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bourgonje, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/012258

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 736 050 B (TREMCO) 7. Oktober 1998 (1998-10-07) Seite 3, Zeile 41 - Seite 5, Zeile 30; Ansprüche 1-19 -----	1,2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/012258

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1245601	A	02-10-2002	DE 10115698 A1	10-10-2002
			JP 2002363249 A	18-12-2002
			US 2002188068 A1	12-12-2002
WO 03018658	A	06-03-2003	CN 1639219 A	13-07-2005
			EP 1421129 A1	26-05-2004
			JP 2005501146 T	13-01-2005
			PL 366789 A1	07-02-2005
			US 2004204539 A1	14-10-2004
EP 0630953	A	28-12-1994	DE 69415589 D1	11-02-1999
			DE 69415589 T2	17-06-1999
			JP 3513184 B2	31-03-2004
			JP 7011199 A	13-01-1995
EP 0736050	B	07-10-1998	AT 171959 T	15-10-1998
			AU 704705 B2	29-04-1999
			AU 1326295 A	10-07-1995
			BR 9408477 A	04-03-1997
			CA 2179637 A1	29-06-1995
			CN 1150810 A	28-05-1997
			DE 69413849 D1	12-11-1998
			DE 69413849 T2	29-04-1999
			DK 736050 T3	21-06-1999
			EP 0736050 A1	09-10-1996
			ES 2127507 T3	16-04-1999
			FI 962600 A	20-08-1996
			WO 9517443 A1	29-06-1995
			JP 9511264 T	11-11-1997
			JP 3335359 B2	15-10-2002
			NO 962639 A	30-07-1996
			NZ 277875 A	25-03-1998
RU 2144045 C1	10-01-2000			
US 5705561 A	06-01-1998			