



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 024 099 A1** 2008.11.27

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 024 099.8**

(22) Anmeldetag: **22.05.2007**

(43) Offenlegungstag: **27.11.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C09J 11/04** (2006.01)

C09K 3/10 (2006.01)

H01B 3/30 (2006.01)

(71) Anmelder:

Evonik Degussa GmbH, 40474 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:

**Scholz, Mario, Dr., 63584 Gründau, DE; Meyer,
Jürgen, Dr., 63811 Stockstadt, DE; Heym, Jürgen,
63755 Alzenau, DE; Buckel, Pia, 63486
Bruchköbel, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE10 2005 012409 A1

DE10 2004 039212 A1

DE10 2004 014074 A1

US 43 07 023

EP 14 33 749 A1

EP 06 37 616 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Klebstoffe**

(57) Zusammenfassung: Klebstoff, enthaltend silanisierte, strukturmodifizierte, pyrogen hergestellte Kieselsäuren, die auf der Oberfläche fixierte Vinylgruppen beziehungsweise Vinylsilylgruppen, wobei zusätzlich hydrophobe Gruppen, wie Trimethylsilyl und/oder Dimethylsilyl und/oder Monomethylsilyl auf der Oberfläche fixiert sind, enthalten.

Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung sind Klebstoffe, die silanisierte, strukturmodifizierte hergestellte Kieselsäuren enthalten. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von silaniserten, strukturmodifizierten pyrogen hergestellten Kieselsäuren in Klebstoffen.

[0002] Ein Klebstoff wird definiert als nicht metallischer Werkstoff, der Füge­teile durch Flächenhaftung und innere Festigkeit verbinden kann. Im Stand der Technik sind zahlreiche verschiedene Klebstoffe bekannt, wobei die überwiegende Mehrzahl der eingesetzten Klebstoffe auf Basis organischer Verbindungen zusammengesetzt ist. Man unterscheidet im Wesentlichen physikalisch abbindende Klebstoffe und chemisch härtende Klebstoffe. Die physikalisch abbindenden Klebstoffe sind solche, bei denen bereits die fertige Klebstoffsubstanz, häufig ein Polymer, eingesetzt wird und dann durch einen physikalischen Vorgang eine Verfestigung des Klebstoffs eintritt.

[0003] So sind beispielsweise Schmelzklebstoffe, Dispersionsklebstoffe, Nassklebstoffe, die organische Lösemittel enthalten und Kontaktklebstoffe bekannt. All diesen Klebstoffarten ist gemeinsam, dass der Klebstoff zunächst in einer verarbeitbaren Form aufgebracht wird und dann beispielsweise durch Verdampfung des Lösemittels oder durch Abkühlung eine Verfestigung eintritt.

[0004] Bei chemisch härtenden Klebstoffen werden einzelne Bausteine aufgetragen und anschließend mittels einer chemischen Reaktion der einzelnen Bausteine ein neues Produkt gebildet, das sich verfestigt. Bei den Reaktionsklebstoffen unterscheidet man 2-Komponenten- und 1-Komponenten-Systeme. Bei den 2-Komponenten-Systemen werden die Klebstoffe aus getrennten Bestandteilen aufgebracht und verfestigen sich durch eine chemische Reaktion. Bei 1-Komponenten-Klebstoffen härtet der Klebstoff in einer chemischen Reaktion aus, durch Veränderung der Umgebungsbedingungen z. B. Temperaturerhöhung, Zutritt von Luft, Verdunstung, Feuchtigkeit oder Luftsauerstoff.

[0005] Zur Gruppe der chemisch härtenden Klebstoffe gehören bzw. Cyanacrylat-Klebstoffe, Methylmethacrylat-Klebstoffe, anaerob härtende Klebstoffe, strahlenhärtende Klebstoffe, Phenolformaldehydharz-Klebstoffe, Silikone, silan-vernetzte Polymer-Klebstoffe, Polyimid-Klebstoffe, Epoxidharz-Klebstoffe und Polyurethan-Klebstoffe. Eine Übersicht über die verschiedenen Klebstoffe ist zu entnehmen aus Ullmann's Enzyklopädie der Chemie, 4. Auflage, Band 14, Seite 227 ff (1997).

[0006] Es ist auch bekannt, in Klebstoffen verschiedene Additive einzusetzen; unter anderem werden beispielsweise in Klebstoffen auf Basis von Epoxidharzen pyrogene Kieselsäuren eingesetzt, die wirksame Thixotropiermittel sind. (Degussa Schriftenreihe Pigmente (2001) Nr. 27 und Nr. 54).

[0007] Pyrogen hergestellte Kieselsäuren, die silanisierte Oberflächen besitzen, sind aus dem Stand der Technik bekannt. EP 0 672 731 A1 beschreibt silanisierte Kieselsäuren. Die dort beschriebenen Kieselsäuren sind nicht strukturmodifiziert.

[0008] Nachteilig ist bei dem Einsatz derartiger Kieselsäuren, dass diese nur in geringer Konzentration eingesetzt werden können, da ansonsten eine so starke Verdickung des Klebstoffs eintritt, dass eine Verarbeitbarkeit nicht mehr gewährleistet ist. Dies bedeutet, dass in den Klebstoffen nur geringe Mengen pyrogene Kieselsäuren eingesetzt werden können, und daher die gewünschte Thixotropiewirkung nicht in ausreichendem Umfang gewährleistet ist.

[0009] Dieser Nachteil ist dann besonders signifikant, wenn hohe Füllgrade in den Klebstoffen erzielt werden sollen, um Eigenschaften, wie Bruchzähigkeit, Schlagzähigkeit, Kratz- und Abriebbeständigkeit, Schrumpfverhalten, thermische Ausdehnung und thermische Beständigkeit des Klebstoffes, zu verbessern. Es können dann nur nicht ausreichende Mengen von pyrogenen Kieselsäuren zugegeben werden, da eine zu starke Verdickung des Klebstoffs eintritt und dieser damit nicht mehr verarbeitet werden kann.

[0010] Die technische Aufgabe der Erfindung ist es daher, Klebstoffe zur Verfügung zu stellen, in die zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften größere Mengen an pyrogenen Kieselsäure eingearbeitet werden können, ohne dass eine Verdickung des Klebstoffes eintritt und der Klebstoff verarbeitbar bleibt.

[0011] Diese technische Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch einen Klebstoff, der silanisierte, strukturmodifizierte pyrogen hergestellte Kieselsäuren enthält, die auf der Oberfläche fixierte Vinylgruppen beziehungsweise Vinylsilylgruppen, wobei zusätzlich hydrophobe Gruppen, wie Trimethylsilyl und/oder Dimethylsilyl

und/oder Monomethylsilyl, auf der Oberfläche fixiert sind, enthält.

[0012] Sie kann die folgenden physikalisch-chemischen Eigenschaften aufweisen:

BET-Oberfläche m ² /g:	25–400
Mittlere Größe der Primärteilchen nm:	5–50
pH-Wert:	3–10
Kohlenstoffgehalt %:	0,1–10
DBP-Zahl %:	< 200 bzw. nicht bestimmbar

[0013] Silanisierte Kieselsäuren sind aus dem Stand der Technik der DE 102 39 424 A1 bekannt und werden dort in Lacken zur Verbesserung der Kratzfestigkeit der Lackoberfläche eingesetzt. Aus der EP 0 672 731 A1 sind ebenfalls silanisierte pyrogene Kieselsäuren bekannt, die jedoch nicht strukturmodifiziert sind und als Verdickungsmittel für Lacke und Harze eingesetzt werden.

[0014] Es war überraschend festzustellen, dass die silanisierten, strukturmodifizierten pyrogen hergestellten Kieselsäuren gemäß der Erfindung in Klebstoffen, entgegen dem Stand der Technik, der in der EP 0 672 731 A1 beschrieben wird, keine Verdickung verursachen, sondern in größeren Mengen in Klebstoff eingebracht werden können, ohne dass ein stark verdickender Effekt eintritt. Es wurde gefunden, dass insbesondere die Strukturmodifikation im Zusammenhang mit den speziellen silanisierten Gruppen dafür verantwortlich ist, dass dieser Effekt erzielt wird.

[0015] Pyrogen hergestellte Kieselsäuren werden üblicherweise auf hochtemperaturhydrolytischem Wege aus Siliciumtetrachlorid, Wasserstoff und Sauerstoff hergestellt. Für die erfindungsgemäßen Klebstoffe können temperaturhydrolytisch hergestellte Kieselsäuren eingesetzt werden, die in hydrophilem Zustand vor der Silanisierung und Strukturmodifizierung die in Tabelle 1 gezeigten physikalisch/chemischen Daten aufweisen. Aus der Tabelle 1 sind die pyrogen hergestellten Kieselsäuren AEROSIL 200, AEROSIL 150 und AEROSIL 300 bevorzugt. Besonders bevorzugt ist die pyrogen hergestellte Kieselsäure AEROSIL 300.

Tabelle 1: Eigenschaften pyrogener Kieselsäuren vor der Silanisierung

	AEROSIL 90	AEROSIL 130	AEROSIL 150	AEROSIL 200	AEROSIL 300	AEROSIL 380	AEROSIL OX 50	AEROSIL TT 600
Verhalten gegenüber Wasser	Hydrophil							
Aussehen	lockeres weißes Pulver							
Oberfläche nach BET 1) m ² /g	90 ± 15	130 ± 25	150 ± 15	200 ± 25	300 ± 30	380 ± 30	50 ± 15	200 ± 50
Mittlere Größe der Primärteilchen nm	20	16	14	12	7	7	40	40
Stampfdichte 2) normale Ware g/l verdichtete Ware g/l (Zusatz "V")	ca. 80 -	ca. 50 ca. 120	ca. 50 ca. 120	ca. 50 ca. 120	ca. 50 ca. 120	ca. 50 ca. 120	ca. 130 -	ca. 60 -
Trocknungsverlust 3) (2 Stunden bei 1000 °C) bei Verlassen des Lieferwerkes %	< 1,0	< 1,5	< 0,5 9)	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 2,5
Glühverlust 4) 7) (2 Stunden bei 1000 °C) %	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	< 2,5	< 1	< 2,5
pH-Wert 5) (in 4 %iger wäßriger Dispersion)	3,6-4,5	3,6-4,3	3,6-4,3	3,6-4,3	3,6-4,3	3,6-4,3	3,8-4,8	3,6-4,5
SiO ₂ 8) %	> 99,8	> 99,8	> 99,8	> 99,8	> 99,8	> 99,8	> 99,8	> 99,8

Kieselsäuren werden auch beschrieben in Winnacker-Küchler, Chemische Technologie, Band 3 (1983), 4. Auflage, Seite 77 und Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage (1982), Band 21, Seite 462 ff.

[0017] Die Oberflächenmodifizierung mit Organosilanen kann man durchführen, indem man die Kieselsäuren, gegebenenfalls zunächst mit Wasser und anschließend mit dem Oberflächenmodifizierungsmittel besprüht. Das eingesetzte Wasser kann mit einer Säure, zum Beispiel Salzsäure, bis zu einem pH-Wert von 7 bis 1 angesäuert sein. Falls mehrere Oberflächenmodifizierungsmittel eingesetzt werden, können diese gemeinsam, aber getrennt, nacheinander oder als Gemisch aufgebracht werden. Die oder das Oberflächenmodifizierungsmittel können in geeigneten Lösungsmitteln gelöst sein. Nachdem das Sprühen beendet ist, kann noch 5 bis 30 min nachgemischt werden.

[0018] Das Gemisch wird anschließend bei einer Temperatur von 20 bis 400°C über einen Zeitraum von 0,1 bis 6 Stunden thermisch behandelt. Die thermische Behandlung kann unter Schutzgas, wie zum Beispiel Stickstoff, erfolgen.

[0019] Eine alternative Methode der Oberflächenmodifizierung der Kieselsäuren kann man durchführen, indem man die Kieselsäuren mit dem Oberflächenmodifizierungsmittel in Dampfform behandelt und das Gemisch anschließend bei einer Temperatur von 50 bis 800°C über einen Zeitraum von 0,1 bis 6 Stunden thermisch behandelt. Die thermische Behandlung kann unter Schutzgas, wie zum Beispiel Stickstoff, erfolgen.

[0020] Die Temperaturbehandlung kann auch mehrstufig bei unterschiedlichen Temperaturen erfolgen.

[0021] Die Aufbringung des oder der Oberflächenmodifizierungsmittel kann mit Einstoff-, Zweistoff- oder Ultraschalldüsen erfolgen.

[0022] Die Oberflächenmodifizierung kann man in beheizbaren Mischern und Trocknern mit Sprüheinrichtungen kontinuierlich oder ansatzweise durchführen. Geeignete Vorrichtungen können zum Beispiel sein: Pflugscharmischer, Teller-, Wirbelschicht- oder Fließbettrockner.

[0023] Als Oberflächenmodifizierungsmittel können alle Verbindungen eingesetzt werden, die zur Fixierung von Vinyl- beziehungsweise Vinylsilyl- und Trimethylsilyl- und/oder Dimethylsilyl- und/oder Monomethylsilylgruppen auf der Kieselsäuroberfläche geeignet sind. Insbesondere können die Vinylsilyl- und Methylsilylgruppen über eine Verbindung wie beispielsweise 1,3-Divinyl-1,1,3,3-Tetramethyldisilazan oder Dimethyl-vinylsilanol oder mehreren Verbindungen wie beispielsweise Vinyltriethoxysilan und Hexamethyldisilazan beziehungsweise Trimethylsilanol auf die Kieselsäure aufgebracht werden.

[0024] Die Strukturmodifizierung der so hergestellten Kieselsäuren erfolgt anschließend durch mechanische Einwirkung. Nach der Strukturmodifizierung kann eventuell eine Nachvermahlung erfolgen. Eventuell kann nach der Strukturmodifizierung und/oder Nachvermahlung eine Temperung erfolgen.

[0025] Die Strukturmodifizierung kann zum Beispiel mit einer Kugelmühle oder einer kontinuierlich arbeitenden Kugelmühle erfolgen. Die Nachvermahlung kann zum Beispiel mittels einer Luftstrahlmühle, Zahnscheibenmühle oder Stiftmühle erfolgen. Die Temperung kann batchweise zum Beispiel in einem Trockenschrank oder kontinuierlich zum Beispiel in einem Fließ- oder Wirbelbett erfolgen. Die Temperung kann unter Schutzgas, zum Beispiel Stickstoff erfolgen.

[0026] Die Klebstoffe enthalten bevorzugt 1 bis 40 Gew-%, vorzugsweise 2 bis 30 Gew-%, besonders bevorzugt 4 bis 10 Gew-% der strukturmodifizierten pyrogen hergestellte Kieselsäuren.

[0027] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der Klebstoff als Grundpolymer Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe Epoxidharze, ungesättigter Polyesterharze, Polyurethan, silanterminierte Polymere, Vinylesterharze, Acrylate, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylether, Ethylen-Vinylacetat, Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, Polyvinylacetate, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Styrol-Butadien-Kautschuk, Chloroprenkautschuk, Nitrilkautschuk, Butylkautschuk, Polysulfid, Polyethylen, Polypropylen, fluorierte Kohlenwasserstoffe, Polyamide, gesättigte Polyester und Copolyester, Phenol-Formaldehydharze, Kresol-/Resorcin-Formaldehydharze, Harnstoff-Formaldehydharze, Melamin-Formaldehydharze, Polyimide, Polybenzimidazole, Polysulfone oder Mischungen derselben.

[0028] In einer bevorzugten Ausführungsform kann die strukturmodifizierte pyrogen hergestellte Kieselsäure auch in ein Epoxidharz eingebracht werden, wobei dann dieses Harz dem Klebstoff beigemischt wird.

[0029] Klebstoffe sind Produkte, die gemäß ihrer jeweiligen chemischen Zusammensetzung und dem vorliegenden physikalischen Zustand zum Zeitpunkt des Auftragens auf die zu verbindenden Füge­teile eine Benetzung der Oberflächen ermöglichen und in ihrer Klebfuge die für die Kraftübertragung zwischen den Füge­teilen erforderliche Klebschicht ausbilden. Klebstoffe enthalten wie Dichtstoffe ähnliche Komponenten neben dem Grundpolymer, wie zum Beispiel Lösemittel (zum Beispiel Ketone), Wasser, Füllstoffe (zum Beispiel Kreide), Thixotropiermittel (zum Beispiel pyrogene Kieselsäure), Haftvermittler (zum Beispiel Silane), Farbpasten (zum Beispiel Pigmentruß) sowie weitere Additive (zum Beispiel Katalysatoren, Alterungsschutzmittel).

[0030] Klebstoffe haben im Vergleich zu Dichtstoffen höhere Zugscherfestigkeiten und geringere Dehnwerte, das heißt Klebstoffe sind hart bis elastisch und Dichtstoffe elastisch bis plastisch.

[0031] Epoxidharze werden bevorzugt als Grundpolymere für Klebstoffe verwendet. Epoxidharze werden beispielsweise durch Kondensation von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan und Epichlorhydrin in basischem Milieu hergestellt. Es entstehen je nach den eingesetzten Äquivalenten beider Edukte Glycidylether mit unterschiedlicher Molmasse. In den letzten Jahren haben auch Epoxidharze aus Bisphenol F, Novolak-Epoxidharze sowie cycloaliphatische und heterocyclische Epoxidharze Bedeutung erlangt.

[0032] Da Epoxidharze allein schlechte Filmbildner sind, bedarf es einer Molekülvergrößerung durch geeignete Vernetzungsmittel. Als Vernetzungsmittel für Epoxidharze werden beispielsweise Polyamine, Polyaminoamide, Carbonsäureanhydride und Dicyandiamide eingesetzt. Bei den Aminhärtern unterscheidet man zwischen aliphatischen-, cycloaliphatischen-, aromatischen- und araliphatischen Polyaminen. Die Aushärtung findet ohne Abspaltung von Reaktionsprodukten statt. Dabei erfolgt in der Regel die Addition eines reaktionsfähigen Wasserstoffatoms an die Epoxidgruppe, wobei eine Hydroxylgruppe entsteht.

[0033] Ungesättigte Polyesterharze werden bevorzugt als Grundpolymere für Klebstoffe verwendet. Sie werden durch eine Polykondensation von ungesättigten und gesättigten Di- oder Polycarbonsäuren mit Alkoholen erhalten. Bei geeigneter Reaktionsführung bleiben die Doppelbindungen in der Säure und/oder dem Alkohol erhalten und ermöglichen Polymerisationsreaktionen mit ungesättigten Monomeren, wie zum Beispiel Styrol. Folgende ungesättigte Dicarbonsäuren werden bevorzugt eingesetzt: Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure, Fumarsäure.

[0034] Bevorzugt verwendete gesättigte Dicarbonsäuren sind: Ortho-Phthalsäure bzw. Ortho-Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Hexachlorendomethylentetrahydrophthalsäure, Tetrabromphthalsäure.

[0035] Folgende Glykole werden bevorzugt eingesetzt: Propylenglykol-1,2, Ethylenglykol, Butylenglykol, Neopentylglykol, 2,2,4-Trimethyl-pentandiol-1,3, Dibromneopentylglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Pentaerythritdiallylether, Dicyclopentadien.

[0036] Als Monomere für die Vernetzung werden bevorzugt eingesetzt: Styrol, Alpha-Methylstyrol, Meta- und para-Methylstyrol, Methylmethacrylat, Diallylphthalat, Triallylcyanurat.

[0037] Die Zahl der möglichen Ausgangsstoffe ist mit dieser Aufzählung noch nicht erschöpft. Der Fachmann wird, je nach Rohstofflage, noch andere Verbindungen einsetzen können. Des weiteren ist die Anlagerung von Dicyclopentadien gebräuchlich, wodurch die Reaktivität der Harze modifiziert wird. Die entstandenen sogenannten "ungesättigten Polyesterharze" können als solche oder in Verdünnung mit reaktiven Monomeren Verwendung finden. Reaktive Monomere sind Styrol, Stilben, Ester der Acrylsäure, Ester der Methacrylsäure, Diallylphthalat und andere ungesättigte Verbindungen, sofern sie eine hinreichend niedrige Viskosität und ausreichende Mischbarkeit mit dem ungesättigten Polyesterharz aufweisen.

[0038] Polyurethanharze werden bevorzugt als Grundpolymere für Klebstoffe verwendet. Die Polyurethane werden von der Isocyan säure abgeleitet. Als eine äußerst reaktionsfreudige Verbindung addiert sie sehr leicht Verbindungen, die über ein aktives Wasserstoffatom verfügen. Bei dieser Reaktion wird die Doppelbindung zwischen dem Stickstoff und dem Kohlenstoff aufgespalten, wobei der aktive Wasserstoff an den Stickstoff und der sauerstoffhaltige Rest an den Kohlenstoff zu einer Urethangruppe gebunden wird. Um zu höhermolekularen vernetzten Polyurethanen zu gelangen, wie sie für Kleb- und Dichtstoffschichten erforderlich sind, sind als Reaktionspartner Ausgangsprodukte mit mindestens zwei funktionellen Gruppen wie Di- oder Triisocyanate, zum Beispiel Diphenylmethan-4,4-diisocyanat (MDI) mit polymeren Anteilen oder Reaktionsprodukt von Toluylendiisocyanat (TDI) und Polyolen), und höherwertige Alkohole (Diole bzw. Polyole, Verbindungen mit mehreren Hydroxylfunktionen im Molekül) vorzusehen. Derartige Alkohole können zum Beispiel auch in Form gesät-

tiger Polyester vorliegen, die mit einem Überschuß von Polyalkoholen hergestellt werden.

[0039] Zweikomponenten-Reaktionsklebstoffe bestehen aus einem niedrigmolekularen Polyisocyanat und einem gleichfalls verhältnismäßig niedrigmolekularen Polyesterpolyol, zum Beispiel Polyalkylenpolyadipat. Nach der Vereinigung beider Komponenten bilden sich im Klebstoff beziehungsweise in der Klebschicht Urethangruppen.

[0040] Einkomponenten-Reaktions-Klebstoffe bestehen aus einem höhermolekularen Polyurethan, das mit Luftfeuchte reagiert und so abbindet. Im Grunde handelt es sich zwar auch hier um zwei miteinander reagierende chemische Komponenten, der Klebstoffverarbeitung wird aber nur eine physikalische Komponente zugeführt. Da die einfachen niedrigmolekularen Polyisocyanate bei einer Reaktion mit Feuchtigkeit relativ harte und spröde Klebschichten mit niedrigen Festigkeitswerten bilden, geht man bei den Einkomponentensystemen von vorvernetzten Polymeren, sogenannten Prepolymeren, aus. Diese Verbindungen werden aus höhermolekularen Polyolen mit einem stöchiometrischen Überschuß an Isocyanat hergestellt. Auf diese Weise liegen Verbindungen vor, die bereits über Urethanbindungen verfügen, die aber andererseits noch reaktionsfähige Isocyanatgruppen besitzen, die der Reaktion mit Feuchtigkeit zugänglich sind. Die Reaktion mit Wasser verläuft unter Ausbildung einer Harnstoffbindung ab. Die bei der Zerfallsreaktion entstehenden primären Amine setzen sich unmittelbar mit weiteren Isocyanatgruppen zu Polyharnstoffen um. Bei den Einkomponentensystemen liegen im ausgehärteten Polymer demnach sowohl Urethan- als auch Harnstoffverbindungen vor.

[0041] Lösemittelhaltige Polyurethanklebstoffe gibt es als physikalische abbindende und chemisch reagierende Systeme. Bei den physikalische abbindenden Systemen liegt das Polymer als hochmolekulares Hydroxylpolyurethan vor, als Lösemittel dient zum Beispiel Methylethylketon. Die chemisch reagierenden Systeme beinhalten außerdem Hydroxylpolyurethan und ein weiteres Polyisocyanat als Vernetzer und als zweite Komponente.

[0042] Dispersionsklebstoffe enthalten ein hochmolekulares Polyurethan in Wasser dispergiert.

[0043] Bei thermisch aktivierbaren Polyurethanklebstoffen liegt die Isocyanatkomponente "verkappt" bzw. "blockiert" in einer Verbindung vor, die die Isocyanatkomponente erst bei höherer Temperatur abspaltet.

[0044] Reaktive Polyurethan-Schmelzklebstoffe werden durch Verwendung von höhermolekularen, kristallisierenden und schmelzbaren Diol- und Isocyanatkomponenten hergestellt. Diese werden bei Temperaturen von ca. 70°C bis 120°C auf die Füge-teile als Schmelzklebstoffe aufgetragen. Nach der Abkühlung erhält die Klebung eine ausreichende Anfangsfestigkeit, die eine schnelle Weiterverarbeitung ermöglicht. Anschließend erfolgt dann durch zusätzliche Feuchtigkeitseinwirkung auf die noch vorhandenen reaktionsfähigen Isocyanatgruppen die Vernetzung über Harnstoffbindungen zu dem Klebschichtpolymer.

[0045] Silanterminierte Polymere werden bevorzugt als Grundpolymere für Klebstoffe verwendet.

[0046] Unter den Begriff silanterminierte oder auch silanmodifizierte Polymere fallen alle diejenigen Prepolymere, die an den Kettenenden – oder auch seitenständig – Silylgruppen mit mindestens einer hydrolysierbaren Bindung tragen, im Polymergerüst jedoch nicht die für die Siloxane typische Siloxanbindung aufweisen.

[0047] Im allgemeinen kann man davon ausgehen, daß jegliches silanmodifiziertes Polymer unabhängig von seiner chemischen Struktur die Eigenschaften eines Hybrids aufweist: die Härtung erfolgt ähnlich wie bei den Silikonen und die weiteren Eigenschaften werden durch die verschiedenen möglichen Polymergrundgerüste zwischen den Silylgruppen geprägt. Silanterminierte beziehungsweise silanmodifizierte Polymere lassen sich in ihrem Aufbau zwischen den Polyurethanen und Silikonen einordnen.

[0048] Die Synthese des silanmodifizierten Polymers umfaßt mehrere Stufen. Ausgangsbasis ist zwei- oder dreiwertiges Polyoxypropylenglykol, welches in die entsprechende Bis-Allylverbindung überführt wird. Dieses wird zum gewünschten Endprodukt Bis-(3-(methyldimethoxysilyl)propyl)polyoxypropylen umgesetzt.

[0049] Die hierdurch in die Ketten eingeführten Silylgruppen vernetzen miteinander über Mechanismen, wie sie in der Silikonchemie bekannt sind, das heißt, unter Abspaltung geringer Mengen von Wasser oder Methanol und geben so ein elastisches und unlösliches Netzwerk.

[0050] Es gibt noch weitere Methoden wie man zu Dicht- und Klebstoffen auf der Basis silikonmodifizierter Polymere gelangen kann, zum Beispiel die Umsetzung von NCO-terminierten Prepolymeren mit entsprechend

reaktiven Amino- oder Mercaptosilanen. Im Polymergerüst können alle nur erdenklichen, sinnvollen Strukturelemente wie Ether-, Ester-, Thioether-, oder Disulfidbrücken enthalten sein. Der umgekehrte Fall, bei dem ein NH₂-, SH-, oder OH-terminiertes Prepolymer mit einem Isocyanat-Silan umgesetzt werden kann, ist ebenfalls denkbar. Die Addition von endständigen Mercaptogruppen entweder im Prepolymer oder im Silan an C-C-Doppelbindungen bietet einen weiteren, technisch interessanten Weg.

[0051] Vinylesterharze werden bevorzugt als Grundpolymere für Klebstoffe verwendet. Vinylesterharze besitzen von der chemischen Seite eine gewisse Artverwandtschaft zu den UP-Harzen, insbesondere was Härtingsreaktion, Verarbeitungstechnik und Einsatzgebiet betrifft. Es handelt sich hierbei um Polyaddukte aus flüssigen Epoxidharzen und Acrylsäure. Durch Reduzierung von Estergruppen in der Molekülkette sind diese Harze besser hydrolysebeständig bei gleichzeitig guter Elastizität und Schlagzähigkeit. Als Monomere für die Vernetzung werden die gleichen wie bei den ungesättigten Polyesterharzen verwendet, insbesondere Styrol.

[0052] Acrylate werden bevorzugt als Grundpolymere für Klebstoffe verwendet. Unter dem Sammelbegriff Klebstoffe auf Acrylatbasis fallen alle Reaktionsklebstoffe, deren Aushärtung über die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung der Acryl-Gruppe erfolgt.

[0053] Besondere Bedeutung in Klebstoff-Formulierungen haben die Methacrylsäureester und die alpha-Cyanoacrylsäureester erlangt. Die Aushärtung der Acrylat-Klebstoffe erfolgt durch Polymerisation, bei der durch einen Initiator eine Kettenreaktion ausgelöst wird, die zu einer kontinuierlichen Aushärtung des Klebstoffs führt. Die Polymerisation der "Acrylat"-Klebstoffe kann durch Radikale ausgelöst werden, bei den alpha-Cyanoacrylaten aber außerdem auch durch Anionen. Je nachdem welcher Polymerisationsmechanismus für die Härtung benutzt wird werden die Acrylat-Klebstoffe auch in folgende Gruppen unterteilt:
 anionisch härtende Klebstoffe: alpha-Cyanoacrylate 1-Komponenten-Klebstoffe, radikalisch härtende Klebstoffe: anaerobe 1-Komponenten-Klebstoffe,
 radikalisch härtende Klebstoffe: 2-Komponenten-Klebstoffe

[0054] Bei den Dichtstoffen auf der Grundlage von Polyacrylsäureestern beziehungsweise Acrylsäureestercopolymeren und Polymethacrylsäureestern unterscheidet man zwischen lösemittelhaltigen und wässrigen Systemen. Polyacrylat-Dichtstoffe härten physikalisch durch Verdunsten des Lösemittels oder des Dispersionswassers.

[0055] Polyvinylacetate werden bevorzugt als Grundpolymere für Klebstoffe verwendet. Polyvinylacetat ist das Polymerisationsprodukt des Vinylacetats. Aufgrund der in dem Molekül vorhandenen stark polaren Acetatgruppe besitzt das Polyvinylacetat sehr gute Haftungseigenschaften auf vielen Fügeiteiloberflächen. Ein Verwendung erfolgt vorwiegend als Dispersionsklebstoff mit ca. 50 bis 60% Festkörpergehalt, zum Teil auch auf Basis von Vinylacetat-Copolymerisaten (zum Beispiel mit Vinylchlorid).

[0056] Polyvinylalkohole werden bevorzugt als Grundpolymere für Klebstoffe verwendet.

[0057] Polyvinylalkohol entsteht als Verseifungsprodukt des Polyvinylacetats und analoger anderer Polyester. Je nach Molekulargewicht liegt der Polyvinylalkohol als mehr oder weniger hochviskose Flüssigkeit vor. Verwendet wird er zum Beispiel zum Kleben cellulosehaltiger Werkstoffe, wie zum Beispiel Papier, Pappe, Holz etc., sowie als Schutzkolloid zur Stabilisierung und Erhöhung der Abbindegeschwindigkeit von Dispersionsklebstoffen.

[0058] Polyvinylether werden bevorzugt als Grundpolymere für Klebstoffe verwendet. Von den Polyvinylethern sind insbesondere die folgenden drei Polymere als Klebstoffgrundstoffe von Interesse: Polyvinylmethylether, Polyvinylethylether, Polyvinylisobutylether. Bei den Polyvinylethern mittlerer Polymerisationsgrade handelt es sich um klebrige Weichharze, die sehr gute Haftungseigenschaften an porösen und glatten Oberflächen besitzen. Der Polyvinylmethylether zeichnet sich besonders dadurch aus, daß er aufgrund seiner Wasserlöslichkeit auch wieder anfeuchtbar ist und somit zum Beispiel im Gemisch mit Dextrin oder tierischen Leimen als Gummierung auf Etikettenpapieren diesen eine verbesserte Haftung verleiht. Wegen ihrer permanenten Klebrigkeit sind Polyvinylether auch in druckempfindlichen Klebstoffen im Einsatz.

[0059] Ethylenvinylacetate, ein Copolymerisat aus Ethylen und Vinylacetat, werden bevorzugt als Grundpolymere für Klebstoffe verwendet. In dem Molekülaufbau sind die Vinylacetatmoleküle statistisch in die Ethylenkette eingebaut. Während das Polyvinylacetat gegenüber Temperaturbeanspruchung aufgrund von Essigsäureabspaltung relativ instabil ist, sind die Copolymerisate mit Ethylen im Hinblick auf Oxidation und thermischen Abbau wesentlich beständiger. Aus diesem Grunde gehören EVA-Copolymere mit ca. 40% Vinylacetatanteil

zu einer wichtigen Gruppe von Schmelzklebstoffen.

[0060] Ethylen-Acrylsäure-Copolymere werden bevorzugt als Grundpolymere für Klebstoffe verwendet. Es handelt sich um Copolymerisate aus Ethylen und Acrylsäure beziehungsweise Acrylsäureestern.

[0061] Diese Copolymere, die die chemische Resistenz des Polyethylens mit den guten Eigenschaften der Säure- bzw. Estergruppierung in sich vereinigen, stellen wichtige Basispolymere für Schmelzklebstoffe dar. Als Esterkomponente wird vorzugsweise der Acrylsäureethylester eingesetzt.

[0062] Polyvinylacetale werden bevorzugt als Grundpolymere für Klebstoffe verwendet. Polyvinylacetale entstehen durch Einwirkung von Aldehyden auf Alkohole. Die für die Klebstoffherstellung wichtigsten Acetale sind Polyvinylformal und Polyvinylbutyral. Beide dienen als plastifizierende Komponente für Klebstoffe auf Phenolharzbasis.

[0063] Polyvinylbutyral findet weiterhin Anwendung als Klebfolie in Mehrschichtensicherheitsglas.

[0064] Polystyrole werden bevorzugt als Grundpolymere für Klebstoffe verwendet. Das Monomer ist als Bestandteil für Klebstoffgrundstoffe vorwiegend in zwei Bereichen im Einsatz: als Copolymer mit weichmachenden Monomeren, insbesondere Butadien, für die Herstellung von Styrol-Butadien-Dispersionen, als "polymerisationsfähiges" Lösungsmittel für die Copolymerisation mit ungesättigten Polyestern

[0065] Polyvinylchlorid werden bevorzugt als Grundpolymere für Klebstoffe verwendet. Die Verwendung erfolgt insbesondere für Plastisolklebstoffe. Eine weitere Verwendung besteht als Copolymerisat mit Vinylacetat zu Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymeren in Lösungsmittelklebstoffen, Dispersionsklebstoffen, Heißsiegelklebstoffen und als Hochfrequenz-Schweißhilfsmittel.

[0066] Styrol-Butadien-Kautschuk wird bevorzugt als Grundpolymere für Klebstoffe verwendet. Styrol-Butadien-Kautschuk ist ein typisches Beispiel für ein thermoplastisches Elastomer, das die Anwendungseigenschaften von Elastomeren mit denen von Thermoplasten vereinigt. Bei dem Styrol-Butadien-Copolymer (SBS) bzw. dem Styrol-Isopren-Copolymer (SIS) handelt es sich um Dreiblock-Copolymere, die linear aus aufeinanderfolgenden gleichen Monomereinheiten in einzelnen Blöcken aufgebaut sind. Die Endblöcke sind Polystyrolsegmente, der Mittelblock Polybutadien (Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymer SBS) oder auch Isopren (Styrol-Isopren-Styrol-Blockpolymer SIS).

[0067] Das Verhältnis von Styrolanteil zu Butadienanteil bzw. Styrolanteil zu Isoprenanteil liegt bei ca. 1:3. Im Gegensatz zu Klebschichtpolymeren, die ihre elastischen Eigenschaften einem Weichmacherzusatz verdanken, wird auf diese Weise eine "innere Weichmachung" erreicht. Ein besonderer Vorteil dieser Kautschuk-Copolymerisate ist ihre Fähigkeit, Klebschichten mit guten Haftungseigenschaften und hoher Flexibilität zu bilden. Aus diesem Grunde liegt eine wesentliche Anwendung dort, wo die miteinander verklebten Füge Teile im praktischen Einsatz hohen Verformungsbeanspruchungen unterliegen, z. B. bei Schuhwaren oder Gummi-/Gummi- bzw. Gummi-/Metall-Klebungen.

[0068] Chloroprenkautschuk (CR) werden bevorzugt als Grundpolymere für Klebstoffe verwendet. Chloroprenkautschuk entsteht als Polymerisations- und Copolymerisationsprodukt des Chloroprens (2-Chlorbutadien). Neben den guten Haftungseigenschaften besitzen die linearen Makromoleküle eine starke Neigung zur Kristallisation, die zu einer relativ hohen Festigkeit der Klebschicht beiträgt. Diese Polymere bzw. Copolymere sind wichtige Grundstoffe für Kontaktklebstoffe. Die im Polychloroprenmolekül vorhandene Doppelbindung ermöglicht es, mit entsprechend reaktiven Molekülgruppen weitere Vernetzungen durchzuführen. Als thermisch härtende Komponenten dienen hierfür Isocyanate und Phenolharze.

[0069] Nitrilkautschuk (NBR) werden bevorzugt als Grundpolymere für Klebstoffe verwendet. Nitrilkautschuk ist ein Copolymerisat von Butadien mit einem Anteil von ca. 20 bis 40% Acrylnitril. Der hohe Acrylnitrilanteil verleiht diesen Polymeren eine gute Weichmacherbeständigkeit, so daß sie sich zum Beispiel für das Kleben von weichgemachten Kunststoffen gut eignen.

[0070] Butylkautschuk werden bevorzugt als Grundpolymere für Klebstoffe verwendet. Butylkautschuk ist ein Copolymerisat aus einem überwiegenden Anteil von Isobutylen mit Isopren. In diesem linearen Kettenmolekül liegen in Form der langen Polyisobutylensegmente sehr hohe Kettenanteile an gesättigtem Charakter vor, an denen keine weiteren Vernetzungen möglich sind. Die einzige vernetzungsfähige Komponente ist das Isoprenmolekül. Somit werden die Gesamteigenschaften des Butylkautschukes durch den Anteil der durch das Iso-

pren vorgegebenen Zahl an Doppelbindungen bestimmt. Durch Einbau von chlor- oder bromhaltigen Monomeren kann die Reaktivität weiter beeinflusst werden.

[0071] Polysulfide werden bevorzugt als Grundpolymere für Klebstoffe verwendet. Rohstoffe für Polysulfid-Dichtstoffe sind seit langem unter dem Handelsnamen Thiokol® bekannt. Polysulfid-Polymere werden durch Umsetzung von Dichlorethylformal mit Natriumpolysulfid gewonnen. Das Molekulargewicht der flüssigen Polymere liegt zwischen 3000 und 4000. Sie lassen sich durch Reaktion mit einem Oxidationsmittel, zum Beispiel Mangandioxid, in einen gummielastischen Endzustand überführen.

[0072] Polyethylen werden bevorzugt als Grundpolymere für Klebstoffe verwendet. Die niedrigmolekularen Typen mit Schmelzindices im Bereich von 2 bis 2000 g/10 min. haben in Kombination mit klebrigmachenden Harzen und Mikrowachsen als Schmelzklebstoffe in der Papier- und Pappenindustrie Einsatz gefunden.

[0073] Polypropylen werden bevorzugt als Grundpolymere für Klebstoffe verwendet. Polypropylen ist als Grundstoff für Schmelzklebstoffe mit mittleren Festigkeitseigenschaften im Einsatz und zwar als ataktisches Polypropylen.

[0074] Fluorierte Kohlenwasserstoffe werden bevorzugt als Grundpolymere für Klebstoffe verwendet. Das Polyfluor-Ethylen-Propylen ist ein Copolymer aus Tetrafluoroethylen und Hexafluorpropylen und ist als Grundstoff für Schmelzklebstoffe untersucht worden. Der Vorteil dieser Produkte liegt in der hohen Dauertemperaturbelastbarkeit.

[0075] Polyamide werden bevorzugt als Grundpolymere für Klebstoffe verwendet. Die Polyamide stellen einige der wichtigsten Grundstoffe für die physikalisch abbindenden Schmelzklebstoffe dar. Zur Darstellung der Polyamide sind die im folgenden beschriebenen Umsetzungen, die üblicherweise in der Schmelze unter Stickstoffatmosphäre ablaufen, geeignet:

Polykondensation von Diaminen mit Dicarbonsäuren,

Polykondensation von Aminocarbonsäuren, Polykondensation aus Lactamen, Polykondensation von Diaminen mit dimerisierten Fettsäuren.

[0076] Gesättigte Polyester und Copolyester werden bevorzugt als Grundpolymere für Klebstoffe verwendet. Gesättigte Polyester und Copolyester entstehen durch Polykondensation aus Dicarbonsäuren und Diolen. Sie sind ein wichtiger Grundstoff für Schmelzklebstoffe.

[0077] Phenol-Formaldehydharze werden bevorzugt als Grundpolymere für Klebstoffe verwendet. Diese Polymere entstehen durch eine Polykondensationsreaktion zwischen Phenol und Formaldehyd. Es entstehen hochvernetzte Phenolharze, die als Grundstoff für Klebstoffe zum Beispiel für den Flugzeugbau eingesetzt werden. Reine Phenol-Formaldehydharze weisen im allgemeinen eine zu hohe Sprödigkeit auf. Aus diesem Grund werden sie mit thermoplastischen Polymeren durch Copolymerisation oder Mischkondensation modifiziert, zum Beispiel mit Polyvinylformal, Polyvinylbutyral, Polyamiden, Epoxidharzen oder Elastomeren, wie zum Beispiel Polychloropren und Nitrilkautschuk,

Kresol-/Resorcin-Formaldehydharze werden bevorzugt als Grundpolymere für Klebstoffe verwendet. Neben Phenol als Ausgangsmonomer für die Formaldehydkondensationen finden auch Phenolderivate, wie Kresole und Resorcin als Reaktionspartner Verwendung.

[0078] Harnstoff-Formaldehydharze werden bevorzugt als Grundpolymere für Klebstoffe verwendet. Eine große Anzahl stickstoffenthaltender organischer Verbindungen ist zur Polykondensation mit Aldehyden befähigt. Für die Anwendung als Klebstoffe haben insbesondere Harnstoff und Melamin Bedeutung erlangt. Bei den Harnstoff-Formaldehydharzen erfolgt der Reaktionsablauf zunächst in Form einer Additionsreaktion in schwach saurer Lösung. Die eigentliche Polykondensationsreaktion, die zur Ausbildung der polymeren Klebschicht führt, erfolgt entweder über die Ausbildung einer Etherbrücke oder Methylenbrücke zu stark vernetzten Polymeren.

[0079] Melamin-Formaldehydharze werden bevorzugt als Grundpolymere für Klebstoffe verwendet. Wie Harnstoff reagiert auch das Melamin mit Formaldehyd unter Ausbildung von Methylolverbindungen. Die Polykondensation verläuft auch bei diesen Verbindungen wie bei den Harnstoffreaktionen über Methylen- oder Methylenether-Verknüpfungen zu hochmolekularen, stark vernetzten, harten und zum Teil spröden Klebschichten.

[0080] Polyimide werden bevorzugt als Grundpolymere für Klebstoffe verwendet. Die Versuche zur Anwendung der Polyimide entstammen den Bemühungen, auf organischer Basis aufgebaute Klebstoffe für hohe Tem-

peraturbeanspruchungen zur Verfügung zu haben. Die Herstellung technisch nutzbarer Polyimide erfolgt durch Umsetzung der Anhydride 4-basischer Säuren, zum Beispiel Pyromellithsäureanhydrid mit aromatische Diaminen, zum Beispiel Diaminodiphenyloxid. Die Anwendung als Klebstoff erfolgt ausgehend von einem Vorkondensat in Form von Lösungen oder Filmen.

[0081] Polybenzimidazole werden bevorzugt als Grundpolymere für Klebstoffe verwendet.

[0082] Die Polybenzimidazole sind ebenfalls den hochwärmebeständigen Klebstoffen zuzuordnen. Sie entstehen durch eine Polykondensationsreaktion aus aromatischen Teraminen mit Dicarbonsäure.

[0083] Polysulfone werden bevorzugt als Grundpolymere für Klebstoffe verwendet. Die Polysulfone gehören ebenfalls in die Gruppe der wärmebeständigen Klebstoffe. Sie werden beispielsweise durch eine Polykondensationsreaktion aus Dihydroxydiphenylsulfon mit Bisphenol A erhalten.

[0084] Die erfindungsgemäßen Klebstoffe werden bevorzugt eingesetzt in Vergussmassen, die als Beschichtung in der Elektrik und Elektronik verwendet werden.

[0085] Es war überraschend, dass in die erfindungsgemäßen Klebstoffe die beschriebenen Kieselsäuren schneller eingearbeitet werden konnten und trotz hoher Füllgrade keine Nachteile im Hinblick auf die Viskosität und die Verarbeitbarkeit der Klebstoffe zu beobachten war.

[0086] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von silanisierten, strukturmodifizierten pyrogen hergestellten Kieselsäuren, die auf der Oberfläche fixierte Vinylgruppen beziehungsweise Vinylsilylgruppen, wobei zusätzlich hydrophobe Gruppen, wie Trimethylsilyl und/oder Dimethylsilyl und/oder Monomethylsilyl auf der Oberfläche fixiert sind, enthalten, in Klebstoffen.

[0087] Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiele

Beispiel 1

Herstellung der silanisierten strukturmodifizierten Kieselsäure.

[0088] Für die Herstellung werden die pyrogen hergestellten Kieselsäuren bzw. Kieselsäuren aus Tabelle 1 eingesetzt. Als Oberflächenmodifizierungsmittel werden zum Beispiel bei der Kieselsäure 4 aus Tabelle 2 Vinyltriethoxysilan und Hexamethyldisilazan eingesetzt. Die weiteren Angaben zu dem eingesetzten Oberflächenmodifizierungsmittel ergeben sich aus der Tabelle 2. Die Kieselsäure wird in einem Mischer vorgelegt und unter intensivem Rühren zunächst mit Wasser und anschließend mit den Organosilanen besprüht. Nachdem das Besprühen beendet ist, wird noch 15 bis 30 Minuten nachgemischt und anschließend 1 bis 3 Stunden bei 100 bis 160°C getempert. Die Temperung kann auch unter Schutzgas, wie Stickstoff, erfolgen.

[0089] Die Strukturmodifizierung der silanisierten Kieselsäuren erfolgt durch mechanische Einwirkung in einer kontinuierlich arbeitenden Kugelmühle und gegebenenfalls anschließender Nachvermahlung. Nach der Vermahlung kann auch eine Temperung erfolgen. Die Nachvermahlung erfolgt mittels einer Luftstrahlmühle, Zahnscheibenmühle oder Stiftmühle. Die Temperung erfolgt batchweise in einem Trockenschrank oder kann kontinuierlich in einem Fließ- oder Wirbelbettrockner erfolgen. Die nachfolgende Tabelle 2 zeigt die Reaktionsbedingungen der einzelnen eingesetzten Kieselsäuren aus Tabelle 1.

Herstellung der Vergleichskieselsäure

[0090] 2 kg AEROSIL[®] werden in einem Mischer vorgelegt und unter Mischen zunächst mit 0,1 kg Wasser und anschließend mit einem Gemisch aus 0,4 kg Hexamethyldisilazan und 0,17 kg Vinyltriethoxysilan besprüht. Nach beendetem Sprühen wird noch 15 Minuten nachgemischt und das Reaktionsgemisch zunächst 5 Stunden bei 50°C und anschließend 1 Stunde bei 140°C getempert.

[0091] Die physikalisch/chemischen Kenndaten der erhaltenen silanisierten Kieselsäuren sind der nachfolgenden Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 2: Reaktionsbedingungen für die Silanisierung der pyrogenen Kieselsäure

Bezeichnung	Eingesetzte Kieselsäure	Wassermenge (Teile/100 Teile Kieselsäure)	OM*) (Teile/100 Teile Kieselsäure)	Temperaturbehandlung 1. Stufe Temp. [°C]/ Dauer[h]	Temperaturbehandlung 2. Stufe Temp. [°C]/ Dauer[h]	Nachvermahlung**)	Temperaturbehandlung ***) Temp. [°C]/ Dauer[h]
KS 1	AEROSIL® 200	5	A/5 D/5	140/2	-	nein	nein
KS 2	AEROSIL® 300	5	B/15 C/1,8	20/2	140/2	Ja	ja
KS 3	AEROSIL® 300	5	A/8,5 B/20	50/5	140/1	ja	120/2
KS 4	AEROSIL® 300	5	A/16 B/12	20/6	120/5	ja	120/3
KS 5	AEROSIL® 150	5	C/20	130/2	-	ja	120/2
KS 6	AEROSIL® 130	2	C/5 D/5	150/3	-	nein	nein
KS 7	AEROSIL®	5	A/8,5	50/5	140/1	nein	nein

	300		B/20					
KS 8	AEROSIL® 200	5	B/10 C/5	20/20	140/3	ja	nein	
KS 9	AEROSIL® 300	5	C/16	20/2	140/2	ja	nein	
KS 10	AEROSIL® 200	2	A/10 B/5	20/2	140/24	ja	120/2	
KS 11	AEROSIL® 300	5	A/8,5 B/20	50/5	140/1	ja	nein	

*) OM = Oberflächenmodifizierungsmittel: A = Vinyltriethoxysilan, B = Hexamethyldisilazan, C = 1,3-Divinyl-1,1,3,3-Tetramethyldisilazan, D = Methyltrimethoxysilan. Bei Verwendung von mehreren OM wurden Gemische eingesetzt.

**') Nachvermahlung = Vermahlung nach Strukturmodifizierung

***') Temperaturbehandlung = Temperaturbehandlung nach Nachvermahlung

Tabelle 3: Physikalisch/chemische Kenndaten der erhaltenen silanisierten Kieselensäuren nach der Strukturmodifizierung und der unmodifizierten Vergleichskieselensäure

Bezeichnung	Stamfdichte [g/l] 2)	Trocknungsverlust [%] 3)	Glühverlust [%] 4), 6)	pH-Wert 5)	Kohlenstoffgehalt [%]	DBP-Adsorption [%]	Spezifische Oberfläche nach BET [m ² /g] 1)
Vergleichskieselensäure	48	0,9	4,1	9,0	4,0	n.b.	197
KS 1	236	1,2	1,6	4,4	1,1	9,7	136
KS 2	147	0,7	3,8	6,2	3,8	n.b.	201
KS 3	120	0,4	3,6	7,5	4,0	n.b.	191
KS 4	132	0,5	3,0	5,2	3,5	128	189
KS 5	138	0,2	2,8	5,5	2,8	n.b.	103
KS 6	249	0,8	1,1	6,3	1,5	91	79
KS 7	266	1,1	3,4	8,5	4,0	121	204

KS 8	161	0,9	2,7	6,1	4,3	91	117
KS 9	132	1,0	4,0	6,7	4,9	n.b.	205
KS 10	149	0,6	2,8	5,1	2,8	n.b.	155
KS 11	163	0,8	3,5	8,5	4,0	n.b.	197

1) DIN 66131

5) DIN ISO 787/IX, ASTM D 1208, JIS K 5101/24

2) DIN ISO 787/XI, JIS K 5101/18 (nicht gesiebt)

6) bezogen auf die 2 Stunden bei 105 °C getrocknete Substanz

3) DIN ISO 787/II, ASTM D 280, JIS K 5101/21

4) DIN 55 921, ASTM D 1208, JIS K 5101/23

Beispiel 2

Rheologische Eigenschaften

[0092] Im Beispiel 2 werden die rheologischen Eigenschaften der verwendeten strukturmodifizierten pyrogenen Kieselsäuren im Epoxidharz Renlam M1 (Huntsman) ermittelt. Es werden die jeweiligen Viskositäten mit Vergleichsprodukten und mit den in der Erfindung verwendeten strukturmodifizierten Kieselsäuren ermittelt. Dabei werden die Viskositäten vor Zugabe und nach Zugabe der Kieselsäure gemessen.

[0093] Die Ermittlung der rheologischen Eigenschaften erfolgt nach dem nachfolgend beschriebenen Verfahren.

[0094] In einen 350 ml-Becher werden 167,5 g Renlam M-1 und 10 g Kieselsäure eingewogen und die Dissolverzscheibe vollständig eingetaucht. Dann wird die Kieselsäure bei einer Geschwindigkeit $n_1 = 1000$ U/min bei geschlossenem Deckel homogenisiert bis sie vollständig eingearbeitet ist. Sobald die Kieselsäure vollständig eingearbeitet ist, wird die Geschwindigkeit auf $n_2 = 3000$ U/min erhöht und 3 Minuten unter Vakuum dispergiert. Die Viskosität wird mit einem Rheometer vom Typ Brookfield DV III bestimmt. Die angegebenen Viskositätswerte wurden bei Raumtemperatur 25°C erhalten. Die Messung erfolgt bei 2,5 U/min mit der Spindel Nr. 7.

[0095] Die nachfolgende Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 4: Rheologische Eigenschaften

Kieselsäure aus Tabelle 6	Viskosität 25°C nach Zugabe [mPas]	Einwaage Kieselsäure [g/Gew.%]
Vergleichskieselsäure	104000	10/5,6
KS 4	28800	10/5,6

[0096] Aus der Tabelle 4 ist zu entnehmen, dass die Viskosität der Vergleichskieselsäure bei Zugabe zum Epoxidharz ganz erheblich ansteigt. Im Vergleich dazu bewirkt die Zugabe der Kieselsäuren KS 4 eine deutliche niedrigere Viskosität des Epoxidharzes. Der Versuch zeigt, dass die rheologischen Eigenschaften der Epoxidharze selbst bei hohen Füllgraden nicht negativ beeinflusst werden, und keine Verdickung eintritt, wie dies gemäß dem Stand der Technik für den Fachmann zu erwarten war.

Beispiel 3

Einarbeitungsverhalten in Polyesterklebstoffharz

[0097] In einem 350 ml-Becher werden 100 g Palatal A 410 (Polyesterharz Büfa) eingewogen und im Wasserbad auf 25°C temperiert. Der Becher wird in den Aluminiumeinsatz der Haltevorrichtung des Dissolvers eingesetzt. Der Rührer wird auf die Solltiefe $t = 10$ mm über Becherboden eingetaucht und mit der Geschwindigkeit $n = 500$ min⁻¹ eingeschaltet. 3 g Kieselsäure werden gleichmäßig auf die Harzoberfläche gegeben, und die Stoppuhr gestartet. Es wird die Zeit gemessen, die benötigt wird, bis die Kieselsäure in dem Harz homogenisiert ist.

[0098] Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 5: Einarbeitungsverhalten

Kieselsäure	Einarbeitungszeit [sec.]
Vergleichsbeispiel	196
KS 4	58

[0099] Die erfindungsgemäße Kieselsäure KS 4 läßt sich sehr schnell innerhalb von 58 sec. in Palatal A 410 einarbeiten. Das Vergleichsbeispiel dagegen erfordert zur vollständigen Einarbeitung eine Zeit von 196 sec. Damit ergibt sich eine Zeitersparnis von ca. 30%.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- EP 0672731 A1 [[0007](#), [0013](#), [0014](#)]
- DE 10239424 A1 [[0013](#), [0016](#)]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Ullmann's Enzyklopädie der Chemie, 4. Auflage, Band 14, Seite 227 ff (1997) [[0005](#)]
- Degussa Schriftenreihe Pigmente (2001) Nr. 27 und Nr. 54 [[0006](#)]
- Winnacker-Küchler, Chemische Technologie, Band 3 (1983), 4. Auflage, Seite 77 [[0016](#)]
- Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage (1982), Band 21, Seite 462 ff [[0016](#)]

Patentansprüche

1. Klebstoff, enthaltend silanisierte strukturmodifizierte pyrogen hergestellte Kieselsäure, die auf der Oberfläche fixierte Vinylgruppen beziehungsweise Vinylsilylgruppen, wobei zusätzlich hydrophobe Gruppen, wie Trimethylsilyl und/oder Dimethylsilyl und/oder Monomethylsilyl auf der Oberfläche fixiert sind, enthält.
2. Klebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Klebstoffe 1 bis 40 Gew.-% der silanisier-ten strukturmodifizierte pyrogen hergestellte Kieselsäuren enthalten.
3. Klebstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Klebstoffe als Grundpolymer Ver-bindungen enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe Epoxidharze, ungesättigter Polyesterharze, Polyu-rethan, silanterminierte Polymere, Vinylesterharze, Acrylate, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylether, Ethylen-Vinylacetat, Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, Polyvinylacetate, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Styrol-Bu-tadien-Kautschuk, Chloroprenkautschuk, Nitrilkautschuk, Butylkautschuk, Polysulfid, Polyethylen, Polypropy-len, fluorierte Kohlenwasserstoffe, Polyamide, gesättigte Polyester und Copolyester, Phenol-Formaldehydhar-ze, Kresol-/Resorcin-Formaldehydharze, Harnstoff-Formaldehydharze, Melamin-Formaldehydharze, Polyimi-de, Polybenzimidazole, Polysulfone oder Mischungen derselben.
4. Klebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er die silanisierte, strukturmodifizierte pyro-gen hergestellte Kieselsäuren in einer Vergussmasse auf Basis eines Epoxidharzes enthält, die dem Klebstoff beigemischt wird.
5. Klebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er zusätzlich Lösemittel, Wasser, Füllstoffe, Thixotropiermittel, Haftvermittler, Farbpasten, Katalysatoren, Alterungsschutzmittel enthält.
6. Klebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er als Vergussmasse für Beschichtungen in der Elektrik oder Elektronik eingesetzt wird.
7. Verwendung von silanisierten, strukturmodifizierten pyrogen hergestellten Kieselsäuren, die auf der Oberfläche fixierte Vinylgruppen beziehungsweise Vinylsilylgruppen, wobei zusätzlich hydrophobe Gruppen, wie Trimethylsilyl und/oder Dimethylsilyl und/oder Monomethylsilyl auf der Oberfläche fixiert sind, enthalten, in Klebstoffen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen