

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



PCT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Februar 2009 (19.02.2009)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/021928 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 65/00 (2006.01) **C08G 65/30** (2006.01)

(CN). **GONZALEZ, Sara** [ES/DE]; Grupellostr. 10,
40210 Düsseldorf (DE). **NEUHAUSEN, Ulrich** [DE/DE];
Teutonenstrasse 6, 40545 Düsseldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/060483

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. August 2008 (08.08.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 038 030.7 10. August 2007 (10.08.2007) DE

(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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **HENKEL AG & Co. KGAA** [DE/DE]; Henkelstr.
67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ZANDER, Lars**
[DE/DE]; Giller Höhe 4, 41569 Rommerskirchen (DE).
BACHON, Thomas [DE/DE]; Kappeler Strasse 3A,
40597 Düsseldorf (DE). **KUNZE, Christiane** [DE/DE];
Eddaweg 2, 51061 Köln (DE). **KLEIN, Johann** [DE/DE];
Urdenbacher Acker 20a, 40593 Düsseldorf (DE). **BRAUN,**
Daniela [DE/CN]; Room 401, Building 7, Lane 99,
Pucheng Road, Pudong New District, Shanghai, 201203

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(54) Title: CURABLE COMPOSITIONS COMPOSED OF SILANES WITH TWO HYDROLYZABLE GROUPS

(54) Bezeichnung: HÄRTBARE ZUSAMMENSETZUNGEN AUS SILANEN MIT ZWEI HYDROLISIERBAREN GRUPPEN

(57) Abstract: The present invention relates to silane-crosslinking curable compositions comprising a polymer P with at least two end groups of the following formulae (I) and (II) -A_m-K¹-SiR¹XY (I), -A_m-K²-SiR²XY (II), and/or two polymers P₁ and P₂, where polymer P₁ has end groups of the following formula (I) -A_m-K¹-SiR¹XY (I), and polymer P₂ has end groups of the following formula (II) -A_m-K²-SiR²XY (II), where A is a bivalent binding group, K¹, K² are each independently a bivalent aliphatic hydrocarbon group which has a main chain of from 1 to 6 carbon atoms, where the hydrocarbon groups K¹, K² are different, X, Y are each independently a hydroxyl group or a hydrolyzable group, R¹, R² are each independently a hydrocarbon radical having from 1 to 20 carbon atoms, and m assumes the values 0 or 1.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft silanvernetzende, härtbare Zusammensetzungen, umfassend ein Polymer P mit mindestens zwei Endgruppen der folgenden Formeln (I) und (II) -A_m-K¹-SiR¹XY (I), -A_m-K²-SiR²XY (II), und / oder zwei Polymere P₁ und P₂, wobei das Polymer P₁ Endgruppen der folgenden Formel (I) -A_m-K¹-SiR¹XY (I), und das Polymer P₂ Endgruppen der folgenden Formel (II) -A_m-K²-SiR²XY (II), aufweist, wobei A eine bivalente Bindeguppe bedeutet, K¹, K² unabhängig voneinander für eine bivalente aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe steht, die eine Hauptkette von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen aufweist, wobei die Kohlenwasserstoffgruppen K¹, K² verschieden sind, X, Y unabhängig voneinander für eine Hydroxygruppe oder eine hydrolysierbare Gruppe stehen, R¹, R² jeweils unabhängig voneinander für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen stehen, und m die Werte 0 oder 1 annimmt.

WO 2009/021928 A1

„Härtbare Zusammensetzungen aus Silanen mit zwei hydrolyseempfindlichen Gruppen“

Die vorliegende Erfindung betrifft silanvernetzende, härtbare Zusammensetzungen, deren Herstellung und Verwendung in Kleb- und Dichtstoffen.

Polymersysteme, die über reaktive Alkoxsilylgruppen verfügen, sind bekannt. In Gegenwart von Luftfeuchtigkeit sind diese alkoxsilanterminierten Polymere bereits bei Raumtemperatur in der Lage, unter Abspaltung der Alkoxygruppen miteinander zu kondensieren. Je nach Gehalt an Alkoxsilylgruppen und deren Aufbau bilden sich dabei hauptsächlich langkettige Polymere (Thermoplaste), relativ weitmaschige dreidimensionale Netzwerke (Elastomere) oder hochvernetzte Systeme (Duroplaste).

Die Polymere weisen in der Regel ein organisches Grundgerüst auf, das an den Enden Alkoxsilylgruppen trägt. Bei dem organischen Grundgerüst kann es sich beispielsweise um Polyurethane, Polyester, Polyether etc. handeln.

Zum elastischen Kleben werden Klebstoffe benötigt, die einerseits große Festigkeiten aufweisen, aber andererseits auch ausreichend elastisch sind, um dauerhaft den Klebeverbund aufrechterhalten zu können. Wird die Festigkeit des Klebstoffs erhöht, so kommt es meist zu einer Abnahme der elastischen Eigenschaften. Dabei wird eine höhere Festigkeit meist durch Erhöhung der Vernetzungsdichte erreicht, mit der gleichzeitig eine Abnahme der Elastizität einhergeht. Diese kann zum Teil durch Zugabe von Weichmacher wieder hergestellt werden. Allerdings fördern größere Anteile die Abwanderung bzw. Migration des Weichmachers und beeinträchtigen schließlich die Festigkeit des Klebeverbunds, was im allgemeinen unerwünscht ist.

Die gemäß dem Stand der Technik in der Praxis verwendeten alkoxsilanterminierten Polymere enthalten in der Regel γ -Alkoxsilylgruppen, d.h. Alkoxsilylgruppen, die über eine Propylengruppe und eine Bindeguppe mit einem Gerüstpolymer verbunden sind. Diese Bindemittel werden häufig als Ersatz für NCO-terminierte Polyurethane eingesetzt und weisen deutliche toxikologische Vorteile für den Verarbeiter auf, da sie keine Isocyanate enthalten.

Eine jüngere Entwicklung sind Bindemittel, die über sogenannte Dimethoxyverbindungen auf Basis von α -Silanen aushärten. Darunter werden solche alkoxsilanterminierten Polymere zusammengefasst, die zwischen einer das Polymer mit der Silylfunktion verknüpfenden Bindeguppe und der Dimethoxyalkylsilylgruppe eine Methyleneinheit aufweisen. Diese Systeme weisen in der Regel gute Elastizitäten auf, haben allerdings sehr kurze Verarbeitungszeiten. Beispielsweise beschreibt die EP 1 363 960 B1 schnell härtende isocyanatfreie schäumbare Mischungen mit α -isocyanatosilanterminierten Präpolymeren, die eine hohe Härtungsgeschwindigkeit haben.

Die EP 1 396 513 B1 betrifft Mischsysteme basierend auf Polyoxyalkylenpräpolymeren, die an einem Ende Trialkoxysilyl- und am anderen Mono- oder Dialkoxsilylgruppen aufweisen. Ferner werden Mischungen aus zwei Polyoxyalkylenpräpolymeren beschrieben, wobei das eine Trialkoxysilylgruppen und das andere Di- oder Monoalkoxysilylgruppen aufweist. Diese werden durch eine Hydrosilylierung hergestellt, die lange Reaktionszeiten erforderlich macht und in Bezug auf die Endgruppen der Präpolymere nicht vollständig abläuft, so dass so hergestellte Systeme eine als nachteilig empfundene Restklebrigkeitsaufweise.

Es besteht also weiterhin das Bedürfnis nach isocyanatfreien Zusammensetzungen zur Herstellung von 1K- oder 2K-Schäumen, Kleb- und Dichtstoffen, die eine akzeptable Härtungszeit und nach Aushärtung eine besonders gute Elastizität und Dehnbarkeit aufweisen. Ferner besteht der Wunsch, nach einer effizienten Syntheseroute und nach Zusammensetzungen, die keine Restklebrigkeitsaufweise.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher, isocyanatfreie vernetzbare Zusammensetzungen bereitzustellen, die eine hohe Elastizität und eine gute Festigkeit aufweisen. Ferner ist eine anwenderfreundliche Härtungszeit erwünscht.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass silanvernetzende Zusammensetzungen eine besonders hohe Dehnbarkeit, Elastizität und gute Haltbarkeit (Festigkeit) des Klebeverbunds bei angemessenen Abbindezeiten aufweisen, wenn diese aus Polymeren mit zwei verschiedenen Dialkoxsilylendgruppen bzw. mit zwei unterschiedlichen Silylgruppen, die je zwei hydrolisierbare Gruppen enthalten, zusammengesetzt sind, wobei sich die Silylgruppen im wesentlichen in den aliphatischen Kohlenwasserstoffbrücken zwischen den Silylgruppen und den Bindeguppen zum Polymergerüst unterscheiden.

Gegenstand der Erfindung ist eine härtbare Zusammensetzung, umfassend

- a) ein Polymer P mit mindestens zwei Endgruppen der folgenden Formeln (I) und (II)



und / oder

- b) zwei Polymere P₁ und P₂, wobei das Polymer P₁ Endgruppen der folgenden Formel (I)



c) und das Polymer P₂ Endgruppen der folgenden Formel (II)



aufweist, wobei

A eine bivalente Bindegruppe bedeutet,

K¹, K² unabhängig voneinander für eine bivalente aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe steht, die eine Hauptkette von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen aufweist, wobei die Kohlenwasserstoffgruppen K¹, K² verschieden sind,

X, Y unabhängig voneinander für eine Hydroxygruppe oder eine hydrolysierbare Gruppe stehen,

R¹, R² jeweils unabhängig voneinander für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen stehen, und

m die Werte 0 oder 1 annimmt.

Die erfindungsgemäßen, härtbaren Zusammensetzungen weisen besonders vorteilhafte Eigenschaften auf, insbesondere eine hohe Elastizität, gute Dehnbarkeit und Festigkeit, wie sie bisher von ähnlichen bekannten isocyanatfreien Bindemittel nicht erreicht werden, bei gleichzeitig moderaten Härtungszeiten, die eine gute Verarbeitbarkeit erlauben.

Unter einer härtbaren Zusammensetzung versteht man einen Stoff oder eine Mischung aus mehreren Stoffen, die durch physikalische oder chemische Maßnahmen härtbar ist. Dabei können diese chemischen oder physikalischen Maßnahmen beispielsweise in der Zuführung von Energie in Form von Wärme, Licht oder sonstiger elektromagnetischer Strahlung, aber auch durch einfaches in Kontaktbringen mit Luftfeuchtigkeit, Wasser oder einer reaktiven Komponente bestehen.

Die Polymere P, P₁, P₂ weisen ein Polymergerüst mit mindestens zwei Endgruppen (I) und/oder (II) auf. Jede Endgruppe (I), (II) umfasst eine bivalente Bindegruppe. Dabei versteht man unter einer bivalenten Bindegruppe A eine zweibindige chemische Gruppe, die das Polymergerüst der Polymere P, P₁, P₂ mit der Kohlenwasserstoffgruppe K¹, K² der Endgruppen (I), (II) verknüpft.

Die bivalente Bindegruppe A kann auch bei der Herstellung der Polymere P, P₁, P₂ ausgebildet werden, z.B. als Urethangruppe durch die Reaktion eines mit Hydroxygruppen funktionalisierten Polyethers mit einem Isocyanatodialkoxysilan. Dabei kann die bivalente Bindegruppe von im zugrunde gelegten Polymergerüst auftretenden Strukturmerkmalen sowohl unterscheidbar, als auch nicht unterscheidbar

sein. Letzteres liegt beispielsweise vor, wenn sie mit den Verknüpfungspunkten der Wiederholungseinheiten des Polymergerüsts identisch ist.

In Fällen, in denen die bivalente Bindegruppe A von ggf. vorhandenen funktionellen Gruppen der Polymerstruktur von P, P₁ bzw. P₂ unterscheidbar ist, entspricht m dem Wert 1. Wenn sich die bivalente Bindegruppe A von den funktionellen Gruppen der Polymerstruktur nicht unterscheidet, entspricht m dem Wert 0.

K¹, K² sind bivalente aliphatische Kohlenwasserstoffgruppen. Darunter versteht man eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylengruppe mit einer Hauptkette von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Methylen, Ethylen oder Propylen. Wenn K¹ und/oder K² verzweigt vorliegt, ist die Hauptkette bevorzugt nur an einem der Kohlenstoffatome verzweigt. K¹ und K² sind unterschiedlich.

Die Reste R¹, R² stehen jeweils unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einen gesättigten oder ungesättigten Cycloalkylrest mit 4 bis 20 C-Atomen oder einen Arylrest mit 6 bis 18 C-Atomen. Dabei können die Reste R¹ der Endgruppe (I) und die Reste R² der Endgruppe (II) gleich oder verschieden sein. Das ist auch dann möglich, wenn die Endgruppen (I) und (II) Endgruppen des gleichen Polymers sind. Vorzugsweise stehen R¹, R² für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenwasserstoffatomen, wobei dieser eine geradkettige, gesättigte Struktur aufweist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung weist K² eine um mindestens ein Kohlenstoffatom längere Hauptkette auf als K¹.

Aliphatische Kohlenstoffketten, insbesondere mit Einfachbindungen, besitzen eine sehr bewegliche Struktur, die zu den elastischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beiträgt. Gerade an den reaktiven Enden der silanvernetzenden Polymere ist es besonders vorteilhaft, Polymere mit verschiedenen Endgruppen einzusetzen, die sich außerdem in der Länge der Kohlenstoffkette entlang der Hauptkette im Rest K¹, K² unterscheiden. Auf diese Weise kann man die Härtungsgeschwindigkeit und die Dehnbarkeit der Zusammensetzung in weitem Maße variieren.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung steht K¹ für –CH₂–.

Solche Verbindungen weisen eine hohe Reaktivität der abschließenden Silylgruppen auf, was zur Verkürzung der Abbinde- und Härtungszeiten beiträgt.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung steht K² für –(CH₂)₃–.

Wird für K² eine Propylengruppe gewählt, so weisen diese Verbindungen eine besonders hohe Flexibilität auf. Diese Eigenschaft wird der längeren verbindenden Kohlenstoffkette zwischen bivalenter Bindegruppe

A und abschließender Silylgruppe zugeschrieben, da Methylengruppen allgemein flexibel und beweglich sind.

Bevorzugt steht K¹ für Methylen- und K² für Propylengruppen. So können erfindungsgemäße Zusammensetzungen bereitgestellt werden, die ein gewünscht ausgewogenes Verhältnis von guter Reaktivität, also Vernetzungsgeschwindigkeit und angemessener Verarbeitungszeit bieten und als Klebeverbund hochelastisch, flexibel aber dennoch beständig sind.

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Zusammensetzungen, bei denen K¹ für eine Methylen- und K² für eine Propylengruppe steht und diese als Bestandteile der Endgruppen (I) und (II) am gleichen Polymer P vorliegen. Solche Polymere sind hochelastisch und –dehnbar und weisen außerdem gute Festigkeiten, niedrige Module und angemessene Abbinde- und Härtungszeiten auf.

Ganz besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Zusammensetzungen, die insgesamt mindestens drei verschiedenen funktionalisierte Polymere enthalten, nämlich ein Polymer P, das zwei unterschiedliche Endgruppen (I) und (II) aufweist, ein weiteres Polymer P₁, das Endgruppen (I) und ein drittes Polymer P₂, das Endgruppen (II) aufweist.

Solche Zusammensetzungen weisen eine noch höhere Elastizität und gleichzeitig eine akzeptable Festigkeit auf. Die mit einer solchen Zusammensetzung erzielbaren Werte für die Elastizität und die Reißfestigkeit sind deutlich höher als für Mischungen aus den Einzelkomponenten P₁ und P₂.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung steht X und Y jeweils für eine hydrolysierbare Gruppe ausgewählt aus –Cl, -O-C(=O)R³, –OR³, wobei R³ für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen steht.

Bevorzugt werden als X beziehungsweise Y Alkoxygruppen, also –OR³, gewählt. Dies ist besonders vorteilhaft, da bei der Aushärtung solcher Zusammensetzungen keine die Schleimhäute reizenden Stoffe freigesetzt werden. Die dabei gebildeten Alkohole sind in den freigesetzten Mengen unbedenklich und verdunsten. Daher eignen sich solche Zusammensetzungen insbesondere für den Heimwerkerbereich. X und Y können für gleiche oder verschiedene funktionelle Gruppen stehen.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform steht R³ für –CH₃ oder –C₂H₅.

Verbindungen mit Alkoxsilylgruppen weisen je nach Natur der Reste R³ unterschiedliche Reaktivitäten bei chemischen Reaktionen auf. Dabei weist innerhalb der Alkoxygruppen die Methoxygruppe die größte Reaktivität auf, höhere aliphatische Reste wie Ethoxy und verzweigte oder zyklische Reste wie Cylohexyl bewirken eine deutlich geringe Reaktivität der abschließenden Alkoxsilylgruppe.

Stark elektronegative Gruppen wie beispielsweise eine Chlorid- oder Acyloxygruppe verleihen der abschließenden Silylgruppe zwar eine höhere Reaktivität als weniger elektronegative Gruppen wie z.B. Alkoxygruppen, setzen aber bei der Aushärtung reizende und als unangenehm empfundene Stoffe frei. Bei Anwendungen, wo die Freisetzung derartiger Stoffe akzeptabel ist, lassen sich so mit Hilfe von

Chlorid- oder Acyloxygruppen schnell härtende Systeme herstellen. Auch kann mit Hilfe dieser Substituenten die Reaktionsgeschwindigkeit von Polymeren mit längeren Kohlenwasserstoffketten bei K¹ oder K² erhöht werden. Auf diese Weise lässt sich die Elastizität und Reaktionsgeschwindigkeit der Verbindungen steuern.

Vorteilhaft können ferner X und Y so gewählt werden, dass die Reste X und Y an der gleichen Alkoxysilylgruppe unterschiedlich sind. Bevorzugt wird für X Methoxy und für Y Ethoxy gewählt. Durch diese Auswahl kann man besonders feinstufig die gewünschte Reaktivität der abschließenden Silylgruppen einstellen, falls die reinen Methoxygruppen tragenden Silylgruppen als zu reaktiv und die Ethoxygruppen tragenden Silylgruppen für den Einsatzzweck als zu träge empfunden werden.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung stehen R¹ und R² unabhängig voneinander für –CH₃ oder –C₂H₅. Dabei hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, für R¹ und R² Methyl- oder Ethylgruppen zu wählen, da größere – also längere und insbesondere verzweigte – Reste die Härtungsgeschwindigkeit der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen stark herabsetzen. Es ist auch möglich, ungesättigte Reste R¹, R² zu wählen, um die Zusammensetzungen beispielsweise über einen zweiten Mechanismus, z.B. durch Strahlung, nachzuvernetzen.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung sind

- a) X und Y und/oder
- b) R¹ und R² gleich.

Sind entweder X und Y oder R¹ und R² gleich, vereinfacht sich die Synthese der Polymere P, P₁, P₂. Sind sowohl X und Y als auch R¹ und R² gleich, unterscheiden sich die Endgruppen (I) und (II) nur in der Gestalt der bivalenten Kohlenwasserstoffgruppe K¹ bzw. K², so dass sich die Synthese P, P₁, P₂ nochmals vereinfacht. Außerdem können solche erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zu homogeneren Produkten verarbeitet werden.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung bedeutet die bivalente Bindeguppe A eine Amid-, Carbamat-, Harnstoff-, Imino-, Carboxy-, Carbonat-, Thio-, Mercapto- oder Sulfonatgruppe oder ein Sauerstoffatom, besonders bevorzugt eine Urethangruppe. Diese bivalenten Bindeguppen können z.B. bei der Herstellung der Polymere P, P₁, P₂ durch Umsetzung eines Gerüstpolymers mit reaktiven Verbindungen, die die Endgruppen (I), (II) tragen, gebildet werden. Dabei weisen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als bivalente Bindeguppen bevorzugt Urethangruppen auf, da bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorzugsweise ein Polymergerüst mit terminalen Hydroxygruppen und als reaktive Endgruppen tragende Verbindungen Isocyanatosilane eingesetzt werden.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung weisen die Polymere P, P₁, P₂ jeweils ein Polymergerüst auf, das jeweils ausgewählt ist aus Alkydharzen, (Meth-)acrylaten und (Meth-)acrylamiden sowie deren Salzen, Phenolharzen, Polyalkylenen, Polyamiden, Polycarbonaten, Polyolen, Polyethern, Polyester, Polyurethanen, Vinylpolymeren, Siloxanen sowie Copolymeren bestehend aus mindestens zwei der vorgenannten Polymerklassen.

Besonders bevorzugt werden Polyole, insbesondere Polyethylenoxid und/oder Polypropylenoxid eingesetzt.

Polyole, die Polyether als Polymergerüst enthalten, besitzen nicht nur an den Endgruppen, sondern auch im Polymerrückgrat eine flexible und elastische Struktur. Damit kann man Zusammensetzungen herstellen, die nochmals verbesserte elastische Eigenschaften aufweisen. Dabei sind Polyether nicht nur in ihrem Grundgerüst flexibel, sondern gleichzeitig beständig. So werden Polyether beispielsweise von Wasser und Bakterien, im Gegensatz zu beispielsweise Polyester, nicht angegriffen oder zersetzt. Besonders bevorzugt werden daher Polyethylenoxide und/oder Polypropylenoxide eingesetzt.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung beträgt das Molekulargewicht M_n des Polymergerüsts zwischen 3000 und 50000 g/mol. Weitere besonders bevorzugte Molekulargewichtsbereiche sind 5000 bis 25000 g/mol, ganz besonders bevorzugt sind 8000 bis 19000 g/mol.

Diese Molekulargewichte sind besonders vorteilhaft, da Zusammensetzungen mit diesen Molekulargewichten Viskositäten aufweisen, die eine leichte Verarbeitbarkeit ermöglichen.

Ganz besonders bevorzugt werden Polyoxyalkylene, insbesondere Polyethylenoxide oder Polypropylenoxide, eingesetzt, die eine Polydispersität PD von weniger als 2, bevorzugt weniger als 1,5 aufweisen.

Unter dem Molekulargewicht M_n wird das zahlenmittlere Molekulargewicht des Polymeren verstanden. Dieses kann, ebenso wie das gewichtsmittlere Molekulargewicht M_w, durch Gelpermationschromatographie (GPC, auch: SEC) bestimmt werden. Dieses Verfahren ist dem Fachmann bekannt. Die Polydispersität leitet sich aus den mittleren Molekulargewichten M_w und M_n ab. Sie wird berechnet als PD = M_w/ M_n.

Besonders vorteilhafte viskoelastische Eigenschaften lassen sich erreichen, wenn man als polymere Grundgerüste Polyoxyalkylenpolymere, welche eine enge Molmassenverteilung und damit niedrige Polydispersität besitzen, einsetzt. Diese sind beispielsweise durch die so genannte Double-Metal-Cyanide-Katalyse (DMC-Katalyse) herstellbar. Diese Polyoxyalkylenpolymere zeichnen sich durch eine

besonders enge Molmassenverteilung, durch eine hohe mittlere Molmasse und durch eine sehr niedrige Zahl an Doppelbindungen an den Enden der Polymerketten aus.

Solche Polyoxyalkylenpolymere haben eine Polydispersität PD (M_w/M_n) von höchstens 1,7.

Besonders bevorzugte organische Grundgerüste sind beispielsweise Polyether mit einer Polydispersität von etwa 1,01 bis etwa 1,3, insbesondere etwa 1,05 bis etwa 1,18, beispielsweise etwa 1,08 bis etwa 1,11 oder etwa 1,12 bis etwa 1,14.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen diese Polyether ein mittleres Molekulargewicht (M_n) von etwa 5 000 bis etwa 30 000 auf, insbesondere etwa 6000 bis etwa 25 000. Besonders bevorzugt sind Polyether mit mittleren Molekulargewichten von etwa 10 000 bis etwa 22 000, insbesondere mit mittleren Molekulargewichten von etwa 12 000 bis etwa 18 000.

Es ist auch denkbar, Polymere mit einem höheren Molekulargewicht einzusetzen. Ist wegen eines beispielsweise hohen Molekulargewichts oder starker innerer Bindungskräfte die Viskosität der erfindungsgemäßen Zusammensetzung höher als gewünscht, kann man die Verarbeitungsviskosität über die Zugabe von Reaktivverdünnern oder Weichmachern einstellen und so eine Zubereitung herstellen, die die gewünschten Eigenschaften aufweist.

Erfindungsgemäß können ebenso Mischungen mehrerer Polymere mit verschiedenen Molekulargewichten M_n statt reiner Polymere eingesetzt werden. In diesem Fall sind die Ausführungen zur Polydispersität und dem Molekulargewicht M_n so zu verstehen, dass vorteilhafterweise jedes der Mischung zugrunde gelegte Polymer eine Polydispersität im bevorzugten Bereich aufweist, die bevorzugten Molekulargewichtsbereiche sich aber auf den gemittelten Wert über die gesamte Mischung der eingesetzten Polymeren beziehen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer härtbaren Zusammensetzung, bei dem man

- a) ein Polymer P' mit einem Polymergerüst mit mindestens zwei terminalen funktionellen Gruppen C und
- b) zwei Verbindungen mit gegenüber C reaktiven funktionellen Gruppen D der allgemeinen Formeln (III) und (IV),



miteinander umsetzt,

wobei die Stoffe (III) und (IV) bei der Umsetzung gleichzeitig oder zuerst Verbindung (IV) und danach Verbindung (III) in kurzem zeitlichem Abstand zu dem Polymer P' zugegeben werden,

wobei C und D aus einer der Gruppen

- $-\text{OH}$, $-\text{NHR}^4$, $-\text{NH}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{SH}$ und
- $-\text{NCO}$, $-\text{NCS}$, $-\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$, $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}^5$

ausgewählt sind, und C und D nicht derselben Gruppe angehören,

K^1 , K^2 unabhängig voneinander für eine bivalente aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe steht, die eine Hauptkette von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen aufweist, wobei die Kohlenwasserstoffgruppen K^1 , K^2 verschieden sind,

X, Y unabhängig voneinander für eine Hydroxygruppe oder eine hydrolysebare Gruppe stehen,

R^1 , R^2 , R^4 , R^5 jeweils unabhängig voneinander für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen stehen.

Für die Herstellung der Polymere P' bzw. P'' eignen sich prinzipiell alle Polymere, die mindestens zwei terminale funktionelle Gruppen C besitzen. Dabei werden vorzugsweise Alkydharze, Acrylate und Methacrylate, Acrylamide und Methacrylamide, Phenolharze, Polyalkylene, Polyamide, Polycarbonate, Polyole, Polyether, Polyester, Polyetherester, Polyurethane, Vinylpolymere, Siloxane sowie Copolymere aus mindestens zwei der vorgenannten Polymerklassen eingesetzt. Weiterhin eignen sich alle Polymere, die als Polymergerüst der Polymere P, P_1 bzw. P_2 oben beschrieben wurden.

Besonders bevorzugt werden Polyoxyalkylene, also Polyether, eingesetzt, da diese auch in ihrem Grundgerüst flexibel, aber gleichzeitig beständig sind. So werden Polyether normalerweise von Wasser und Bakterien, im Gegensatz zu beispielsweise Polyester, nicht angegriffen oder zersetzt. Ganz besonders bevorzugt werden Polyethylenoxid oder Polypropylenoxid, insbesondere solche, die eine Polydispersität von weniger als 2, bevorzugt weniger als 1,5 aufweisen.

Die terminalen Gruppen C können sich beispielsweise von der Wiederholungseinheit des ausgewählten Gerüstpolymers ableiten, also funktionelle Gruppen des das Polymer P', P'' aufbauenden Monomers sein, durch Umfunktionalisierung von Endgruppen C des Polymergerüsts eingeführt werden, oder als weitere funktionelle Gruppen vorliegen.

Dabei eignen sich als Gruppen C alle funktionellen Gruppen, die zu einer Bindungsknüpfung befähigt sind.

Als weitere Komponenten werden in den erfindungsgemäßen Verfahren zwei Verbindungen (III), (IV) eingesetzt, die über mit C reaktive Gruppen D verfügen. Dabei sind als Gruppen D alle funktionellen Gruppen vorstellbar, die mit den funktionellen Gruppen C des Polymers P' bzw. P'' verknüpft werden können.

Bevorzugt werden die funktionellen Gruppen C und D jeweils aus einer der beiden folgenden Gruppen ausgewählt, wobei die funktionellen Gruppen C und D im erfindungsgemäßen Verfahren nicht aus der gleichen Gruppen entnommen werden.

- Gruppe I: Hydroxy- ($-OH$); Amino- ($-NH_2$); sekundäre Amino- ($-NHR$)-; Halogengruppen, wie beispielsweise Chlorid ($-Cl$) oder Bromid ($-Br$); Sulfanyl- ($-SH$);
- Gruppe II: Isocyanato- ($-NCO$, auch: Isocyanat-), Isothiocyanato- ($-NCS$), Acylchloro- ($-C(=O)Cl$), Ester- ($-C(=O)OR$); Sulfonsäure- ($-SO_3H$); Sulfonsäurechlorid- ($-SO_3Cl$); ethylenisch ungesättigte Gruppen.

Dabei ist es Bestandteil des allgemeinen Fachmannwissens, eine geeignete Auswahl dahingehend zu treffen, dass die Gruppen C und D miteinander reagieren können.

So eignen sich beispielsweise zur Umsetzung mit einem Polymer P' bzw. P'', dessen funktionelle Gruppen C Halogen-, Hydroxy-, Amino- oder Sulfanylgruppen sind, besonders bevorzugt Verbindungen (III), (IV) mit Gruppen D ausgewählt aus Acylchloro-, Isocyanato-, Thioisocyanato- und Estergruppen, ganz besonders bevorzugt Isocyanatogruppen.

Ebenso ist es vorstellbar, die Gruppen C aus Acylchloro-, Isocyanato-, Thioisocyanato- und Estergruppen und die Gruppen D aus Halogen-, Hydroxy-, Amino- oder Sulfanylgruppen auszuwählen.

Wenn als Gruppe D eine NCO-Gruppe ausgewählt wird, können vorzugsweise folgende Isocyanatosilane eingesetzt werden: Methyldimethoxysilylmethylisocyanat, Ethyldimethoxysilylmethylisocyanat, Methyldiethoxysilylmethylisocyanat, Ethyldiethoxysilylmethylisocyanat, Methyltrimethoxysilyltrimethylisocyanat, Ethyldiethoxysilylethylisocyanat, Methyldimethoxysilylpropylisocyanat, Ethyldimethoxysilylpropylisocyanat, Methyldimethoxysilylbutylisocyanat, Ethyldimethoxysilylbutylisocyanat, Methyldiethoxysilylbutylisocyanat, Diethylethoxysilylbutylisocyanat, Ethyldiethoxysilylbutylisocyanat, Methyldimethoxysilylpentylisocyanat, Ethyldimethoxysilylpentylisocyanat, Methyldiethoxysilylpentylisocyanat, Ethyldiethoxysilylpentylisocyanat, Methyldimethoxysilylhexylisocyanat, Ethyldimethoxysilylhexylisocyanat, Methyldiethoxysilylhexylisocyanat, Ethyldiethoxysilylhexylisocyanat.

Besonders bevorzugt werden Methyldimethoxysilylmethylisocyanat, Methyldiethoxysilylmethylisocyanat, Methyldimethoxysilylpropylisocyanat und Ethyldimethoxysilylpropylisocyanat.

Als Reaktionspartner für Verbindungen, bei denen als Gruppen D Isocyanatgruppen ausgewählt wurden, eignen sich besonders bevorzugt Polyole und Polyamine, insbesondere Polyethylen- und Polypropylenglykole.

Die erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung können in zwei Varianten durchgeführt werden.

In einem ersten Verfahren wird ein Polymer P' mit mindestens zwei terminalen funktionellen Gruppen C mit zwei Verbindungen, die gegenüber C reaktive Gruppen D aufweisen, umgesetzt. Dabei werden das Polymer P' und die zwei Verbindungen mit den allgemeinen Formeln (III) und (IV) gleichzeitig zusammengegeben, gegebenenfalls Katalysatoren, Lösungsmittel und andere Additive hinzugegeben und miteinander unter Röhren umgesetzt. Dadurch kann man die Reaktion unaufwendig in einem Eintopfverfahren durchführen und gut in großen Ansätzen fahren.

Alternativ dazu kann man ein Polymer P' und gegebenenfalls Katalysatoren, Lösungsmittel und andere Additive vorlegen und in einem ersten Schritt die Verbindung (IV), gefolgt in einem kurzen zeitlichen Abstand von der Verbindung (III) während der Umsetzung einrühren.

Dieses Vorgehensweise kann vorteilhafterweise gewählt werden, wenn beabsichtigt ist, speziell bevorzugte Umsetzungsverhältnisse einzustellen. Soll beispielsweise ein Polymer P mit den Endgruppen (I) und (II), wie im Hauptanspruch beschrieben, hergestellt werden und zeichnet sich beispielsweise die Verbindung (III) durch eine erheblich höhere Reaktivität als die Verbindung (IV) aus, kann auf diese Weise eine gleichmäßige Umsetzung der Verbindungen (III) und (IV) mit dem Polymer P' erreicht werden, wobei unter gleichmäßig verstanden werden soll, dass die Zahl der Endgruppen (I) und (II) am betrachteten Polymer P nach der Umsetzung ähnlich sein soll. Auch dieses Verfahren lässt sich als Eintopfverfahren durchführen.

Gibt man die Verbindung (III) und (IV) in kurzem zeitlichen Abstand hinzu, wird darunter verstanden, dass zuerst die Verbindung (IV) und danach die Verbindung (III) der Umsetzung zugeführt wird.

Unter einem kurzen zeitlichen Abstand wird ein Zeitraum zwischen unmittelbar nacheinander und einigen Minuten Zeitverzug verstanden. Zwischen der Zugabe der beiden Verbindungen kann also ein Zeitraum von 1,2,5,10,15,20 oder 30 Minuten liegen. Bevorzugt beträgt ein kurzer zeitlicher Abstand 5 bis 15 Minuten.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer härtbaren Zusammensetzung, bei dem man zunächst

a) ein Polymer P' mit einem Polymergerüst mit mindestens zwei terminalen funktionellen Gruppen C mit der Verbindung (III)

D-K¹-SiR¹XY (III),

getrennt hiervon

b) ein Polymer P'' mit einem Polymergerüst mit mindestens zwei terminalen funktionellen Gruppen C mit der Verbindung (IV)

D-K²-SiR²XY (IV),

umsetzt, und

c) anschließend die Reaktionsprodukte aus Schritt a) und Schritt b) miteinander vermischt, wobei C und D aus einer der Gruppen

- $-\text{OH}$, $-\text{NHR}^4$, $-\text{NH}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{SH}$ und
- $-\text{NCO}$, $-\text{NCS}$, $-\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$, $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}^5$

ausgewählt sind, und C und D nicht derselben Gruppe angehören,

K^1 , K^2 unabhängig voneinander für eine bivalente aliphatischen Kohlenwasserstoffgruppe steht, die eine Hauptkette von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen aufweist, wobei die Kohlenwasserstoffgruppen K^1 , K^2 verschieden sind,

X, Y unabhängig voneinander für eine Hydroxygruppe oder eine hydrolysebare Gruppe stehen,

R^1 , R^2 , R^4 , R^5 jeweils unabhängig voneinander für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen stehen.

Bei diesem Verfahren kann man sowohl zwei Polymere P' und P'' , als auch bevorzugt zwei Chargen des gleichen Polymers P' , mit den Verbindungen (III) und (IV) umzusetzen. Dabei erfolgt die Umsetzung und die Auswahl geeigneter Komponenten entsprechend nachfolgender Ausführungen, mit dem Unterschied, dass pro Polymer P' , P'' beziehungsweise pro Charge P' jeweils nur eine Verbindung (III) bzw. (IV) eingesetzt wird.

Beide Umsetzungen werden getrennt durchgeführt. Anschließend werden die so erhaltenen Reaktionsprodukte, Polymer P_1 und P_2 , miteinander vermischt.

Dabei können die Polymere P_1 und P_2 jeweils zu gleichen Teilen, aber auch zu verschiedenen Teilen in die Mischung eingebracht werden, bevorzugt ist jedoch ein Mischungsverhältnis von Polymer P_1 und Polymer P_2 zwischen 2:1 und 1:2, bevorzugt

1,5 : 1 und 1 : 1,5.

Für die Herstellung der Polymere P_1 bzw. P_2 nach diesem Verfahren eignen sich prinzipiell alle Polymere P' , die mindestens zwei terminale funktionelle Gruppen C besitzen. Dabei werden vorzugsweise Alkydharze, Acrylate und Methacrylate, Acrylamide und Methacrylamide, Phenolharze, Polyalkylene, Polyamide, Polycarbonate, Polyole, Polyether, Polyester, Polyetherester, Polyurethane, Vinlypolymere sowie Copolymeren aus mindestens zwei der vorgenannten Polymerklassen eingesetzt. Weiterhin eignen sich alle Polymere, die als Polymergerüst der Polymere P , P_1 bzw. P_2 oben beschrieben wurden.

Besonders bevorzugt werden Polyoxyalkylene, also Polyether, eingesetzt, da diese auch in ihrem Grundgerüst flexibel, aber gleichzeitig beständig sind. So werden Polyether normalerweise von Wasser und Bakterien, im Gegensatz zu beispielsweise Polyestern, nicht angegriffen oder zersetzt.

Ganz besonders bevorzugt werden Polyethylenoxid oder Polypropylenoxid, insbesondere solche, die eine Polydispersität von weniger als 2, bevorzugt weniger als 1,5 aufweisen.

Die terminalen Gruppen C können sich beispielsweise von der Wiederholungseinheit des ausgewählten Gerüstpolymers ableiten, also funktionelle Gruppen des das Polymer P', P'' aufbauenden Monomers sein, durch Umfunktionalisierung von Endgruppen C des Polymergerüsts eingeführt werden, oder als weitere funktionelle Gruppen vorliegen.

Dabei eignen sich als Gruppen C alle funktionellen Gruppen, die zu einer Bindungsknüpfung befähigt sind.

Als weitere Komponenten werden in den erfindungsgemäßen Verfahren zwei Verbindungen (III), (IV) eingesetzt, die über mit C reaktive Gruppen D verfügen. Dabei sind als Gruppen D alle funktionellen Gruppen vorstellbar, die mit den funktionellen Gruppen C des Polymers P' bzw. P'' verknüpft werden können.

Bevorzugt werden die funktionellen Gruppen C und D jeweils aus einer der beiden folgenden Gruppen ausgewählt, wobei die funktionellen Gruppen C und D im erfindungsgemäßen Verfahren nicht aus der gleichen Gruppen entnommen werden.

- Gruppe I: Hydroxy- ($-OH$); Amino- ($-NH_2$); sekundäre Amino- ($-NHR$)-; Halogengruppen, wie beispielsweise Chlorid ($-Cl$) oder Bromid ($-Br$); Sulfanyl- ($-SH$);
- Gruppe II: Isocyanato- ($-NCO$, auch: Isocyanat-), Isothiocyanato- ($-NCS$), Acylchloro- ($-C(=O)Cl$), Ester- ($-C(=O)OR$), Sulfonsäure- ($-SO_3H$), Sulfonsäurechlorid- ($-SO_3Cl$), ethylenisch ungesättigte Gruppen.

Dabei ist es Bestandteil des allgemeinen Fachmannwissens, eine geeignete Auswahl dahingehend zu treffen, dass die Gruppen C und D miteinander reagieren können.

So eignen sich beispielsweise zur Umsetzung mit einem Polymer P' bzw. P'', dessen funktionelle Gruppen C Halogen-, Hydroxy-, Amino- oder Sulfanylgruppen sind, besonders bevorzugt Verbindungen (III), (IV) mit Gruppen D ausgewählt aus Acylchloro-, Isocyanato-, Thioisocyanato- und Estergruppen, ganz besonders bevorzugt Isocyanatogruppen.

Ebenso ist es vorstellbar, die Gruppen C aus Acylchloro-, Isocyanato-, Thioisocyanato- und Estergruppen und die Gruppen D aus Halogen-, Hydroxy-, Amino- oder Sulfanylgruppen auszuwählen.

Wenn als Gruppe D eine NCO-Gruppe ausgewählt wird, können vorzugsweise folgende Isocyanatosilane eingesetzt werden: Methyldimethoxysilylmethylisocyanat, Ethyldimethoxysilylmethylisocyanat, Methyldiethoxysilylmethylisocyanat, Ethyldiethoxysilylmethylisocyanat, Methylmethoxysilylethylisocyanat, Ethyldimethoxysilylethylisocyanat, Methyldiethoxysilylethylisocyanat, Ethyldiethoxysilylethylisocyanat, Methyldimethoxysilylpropylisocyanat, Ethyldimethoxysilyl

propylisocyanat, Methyldiethoxysilylpropylisocyanat, Ethyldiethoxysilylpropylisocyanat, Methyldimethoxysilylbutylisocyanat, Ethyldimethoxysilylbutylisocyanat, Methyldiethoxysilylbutylisocyanat, Diethylethoxysilylbutylisocyanat, Ethyldiethoxysilylbutylisocyanat, Methyldimethoxysilylpentylisocyanat, Ethyldimethoxysilylpentylisocyanat, Methyldiethoxysilylpentylisocyanat, Methyldimethoxysilylhexylisocyanat, Ethyldimethoxysilylhexylisocyanat, Methyldiethoxysilylhexylisocyanat, Ethyldiethoxysilylhexylisocyanat.

Besonders bevorzugt werden Methyldimethoxysilylmethylisocyanat, Methyldiethoxysilylmethylisocyanat, Methyldimethoxysilylpropylisocyanat und Ethyldimethoxysilylpropylisocyanat.

Als Reaktionspartner für Verbindungen, bei denen als Gruppen D Isocyanatgruppen ausgewählt wurden, eignen sich besonders bevorzugt Polyole und Polyamine, insbesondere Polyethylen- und Polypropylenglykole.

Ferner kann man die erfindungsgemäßen Verfahren in Gegenwart von Katalysatoren durchführen. Für den Fall, dass z.B. als Gruppe C Hydroxy- oder Aminogruppen und als Gruppe D Isocyanatgruppen vorliegen oder für die Gruppe C Isocyanatgruppen und für die Gruppe D Hydroxy- oder Aminogruppen vorliegen, können alle aus der Polyurethanherstellung bekannten Katalysatoren eingesetzt werden. Zu den üblicherweise im Rahmen einer solchen Polyurethanherstellung eingesetzten Katalysatoren zählen beispielsweise stark basische Amide wie 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, Tris-(dialkylaminoalkyl)-s-hexahydrotriazine, z. B. Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin oder die üblichen tertiären Amine, z. B. Triethylamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N-Ethyl-, N-Methyl-, N-Cyclohexylmorpholin, Dimethylcyclohexylamin, Dimorpholinodiethylether, 2-(Dimethylaminoethoxy)-ethanol, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, 1-Azabicyclo[3.3.0]octan, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylbutandiamin, N,N,N',N'-Tetramethylhexandiamin-1,6, Pentamethyldiethylentriamin, Tetramethyldiaminoethylether, Bis-(dimethylaminopropyl)-harnstoff, N,N'-Dimethylpiperazin, 1,2-Dimethylimidazol, Di-(4-N,N-dimethylaminocyclohexyl)-methan und dergleichen, sowie organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen wie z. B. Eisen-(III)-acetylacetat, Zinnverbindungen, z. B. Zinn-(II)-Salze von organischen Carbonsäuren, beispielsweise Zinn-(II)-diacetat, das Zinn-(II)-Salz der 2-Ethylhexansäure (Zinn-(II)-octoat), Zinn-(II)-dilaurat oder die Dialkylzinn-(IV)-Salze von organischen Carbonsäuren, wie z. B. Dibutylzinn-(IV)-diacetat, Dibutylzinn-(IV)-dilaurat, Dibutylzinn-(IV)-maleat oder Dioctylzinn-(IV)-diacetat oder dergleichen, sowie Dibutylzinn-(IV)-dimercaptid oder Gemische aus zwei oder mehr der genannten Als Katalysatoren zur Steuerung der Härtungsgeschwindigkeit der sowie Mischungen aus stark basischen Aminen und organischen Metallverbindungen eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt sind Bismutkatalysatoren, da diese die Verknüpfung der Gruppen C und D zu Urethan- und Isocyanuratgruppen fördern, eine Aktivierung der Silylgruppen, insbesondere der Alkoxyisilylgruppen, und somit eine vorzeitige Aushärtung aber nicht stattfindet.

Als Bismutkatalysatoren können Bismutcarboxylate, beispielsweise Bismut-(2-ethylhexanoat), Bismut-neodecanoat, Bismut-tetramethylheptandionat, Bismut-(II)-diacetat, Bismut-(II)-dilaurat oder die

Dialkylbismut-(IV)-Salze, z. B. Dibutylbismut-(IV)-diacetat, Dibutylbismut-(IV)-dilaurat, Dibutylbismut-(IV)-maleat oder Dioctylbismut-(IV)-diacetat oder dergleichen, sowie Dibutylbismut-(IV)-dimercaptid oder Gemische aus zwei oder mehr der genannten Katalysatoren eingesetzt werden.

Die Katalysatoren können in üblichen Mengen, beispielsweise etwa 0,002 bis etwa 5 Gew.-%, bezogen auf die Polyalkohole, verwendet werden.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verfahren werden diese bei erhöhter Temperatur, insbesondere in einem Bereich zwischen 60 und 100 °C, besonders bevorzugt zwischen 75 bis 85 °C durchgeführt.

Vorteilhafterweise kann man durch Erhöhen der Temperatur die Umsetzung beschleunigen oder gegebenenfalls auch erst in Gang bringen.

Ferner kann man die Umsetzung bei vermindertem Druck, also in einem Teilvervakuum, durchführen. Bevorzugt stellt man einen Druck zwischen 10 und 1000 Pa ein. Damit kann man bei der Umsetzung eventuell entstehende Nebenprodukte, insbesondere niedermolekulare mit einem Molekulargewicht unter 200 g/mol, insbesondere Wasser oder Ammoniak, aus der Umsetzung entfernen. Damit kann eine höhere Reinheit des Umsetzungsprodukts P, P₁ bzw. P₂ erreicht werden. Außerdem ist es so möglich, einen höheren Umsetzungsgrad, also eine höhere Effizienz der Umsetzung zu erreichen.

Es ist auch denkbar, die erfindungsgemäßen Verfahren bei erhöhter Temperatur und vermindertem Druck durchzuführen. Dadurch kann man die Umsetzung beschleunigen und gleichzeitig eine höhere Reinheit des Umsetzungsprodukts erzielen.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verfahren beträgt das Verhältnis von funktionellen Gruppen D zu funktionellen Gruppen C zwischen 3:1 bis 1:1.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Verbindungen mit den funktionellen Gruppen D, die mit den terminalen funktionellen Gruppen C des Polymers P' bzw. P" umgesetzt werden, in Bezug auf die Anzahl der funktionellen Gruppen im Überschuss einzusetzen. Dadurch kann ein höherer Umsetzungsgrad bezogen auf die Gruppen C von P' bzw. P" erreicht werden. Falls nach der Umsetzung noch funktionelle Gruppe D im Umsetzungsprodukt vorliegen, können die Stoffe mit diesen Gruppen nach gängigen Verfahren, wie z. B. Destillation oder Extraktion entfernt werden. Weiterhin kann man einen Überschuss an funktionellen Gruppen D durch eine Zugabe von niedermolekularen Verbindungen, die ebenfalls mit den Gruppen D reagieren, beseitigen. Hierzu können niedermolekulare Verbindungen eingesetzt werden, die die oben beschriebenen Gruppen C aufweisen. Dabei werden unter niedermolekularen Verbindungen

solche verstanden, die ein Molekulargewicht von weniger als 200 g/mol aufweisen. Beispielsweise kann man Methanol oder Ethanol einsetzen, wenn D für NCO steht.

Bei der Umsetzung der Polymere P' und P'' reagieren deren Endgruppen C mit den Gruppen D der Verbindungen (III) beziehungsweise (IV) unter Ausbildung der bivalenten Bindegruppen A zu den Polymeren P, P₁, P₂. Dabei unterscheidet sich die sogenannte bivalente Bindegruppe A gewöhnlich von den Strukturmerkmalen der Polymere P₁ bzw. P₂, die in aller Regel ebenfalls funktionelle Gruppen aufweisen, z.B. als Verknüpfung oder als Bestandteile der Wiederholungseinheiten.

In Fällen, in denen die bivalente Bindegruppe A von funktionellen Gruppen des Polymergerüsts von P, P₁ bzw. P₂ unterscheidbar ist, entspricht m dem Wert 1.

Falls die bivalenten Bindegruppen A von den funktionellen Gruppen des Polymergerüsts nicht unterscheidbar sind, entspricht m dem Wert 0. Der Index m trifft folglich keine Aussage über das Vorhandensein der bivalenten Bindegruppe A, sondern über ihre Unterscheidbarkeit von der Struktur des Polymergerüsts.

Besonders bevorzugt beträgt das Verhältnis von funktionellen Gruppen D zu funktionellen Gruppen C zwischen 2:1 und 1,3:1. Durch Auswahl dieser vorteilhaften Verhältnisse kann man erreichen, dass der Überschuss an Verbindungen mit funktionellen Gruppen D zu Polymeren P', P'' mit funktionellen Gruppen C in Bezug auf die Gruppen D und C gering ist. Idealerweise setzt man dennoch einen kleinen Überschuss an Verbindungen mit funktionellen Gruppen D ein, um die terminalen Gruppen C der Polymere P' und P'' möglichst vollständig umzusetzen und so die Polymere P, P₁ bzw. P₂ zu erhalten. Vorteilhafterweise setzt man die Verbindungen mit den Gruppen D im Überschuss ein, da es einfacher ist, eine niedermolekulare Verbindung, wie z.B. eine mit Gruppen D, aus dem Reaktionsprodukt zu entfernen als Polymere P' bzw. P'', bei denen nicht alle Gruppen C umgesetzt wurden.

Ein weiteres Herstellungsverfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere P, P₁ bzw. P₂ geht von Polymere P' bzw. P'' mit ethylenisch ungesättigten Endgruppen C aus. In diesem Fall bedeutet die Gruppe D der Verbindung (III) bzw. (IV) ein Wasserstoffatom. Solche Umsetzungen werden gewöhnlich bei Temperaturen von 30 bis 150°C, vorzugsweise 60 bis 120°C in Gegenwart eines Katalysators über mehrere Stunden durchgeführt. Als Katalysatoren eignen sich Platin-, Rhodium-, Kobalt-, Palladium- oder Nickelverbindungen. Bevorzugt werden Platinkatalysatoren wie Platinmetall, Platinchlorid und Chloroplatinsäure.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine härtbare Zusammensetzung, die nach einem der erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden kann. Diese Zusammensetzungen zeichnen sich durch hohe Elastizität, Flexibilität und Dehnbarkeit bei angemessenen Abbinde- und Härtungszeiten aus.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Zubereitung, die die erfindungsgemäße härtbare Zusammensetzung, oder eine Zusammensetzung, die nach einem der erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde, enthält.

Diese Zubereitungen umfassen Zusammensetzungen, die verbesserte elastische Eigenschaften und eine verbesserte Rückstellfähigkeit besitzen. Ferner weisen sie eine hinreichend lange Verarbeitungszeit auf und härten dennoch zügig aus. Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können weitere Stoffe enthalten, mit denen sie in Hinblick auf die gewünschte Anwendung weiter angepasst werden können.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zubereitung enthält diese ferner mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe umfassend Weichmacher, Stabilisatoren, Antioxidantien, Katalysatoren, Füllstoffe, Reaktivverdünner, Trockenmittel, Haftvermittler und UV-Stabilisatoren, rheologische Hilfsmittel und/oder Lösungsmittel.

Es ist auch denkbar, dass die Viskosität des erfindungsgemäßen Kleb- oder Dichtstoffs für bestimmte Anwendungen zu hoch ist. Diese kann man dann in der Regel durch Verwendung eines Reaktivverdünners auf einfache und zweckmäßige Weise verringern (einstellen), ohne dass es zu Entmischungserscheinungen (z.B. Weichmacherwanderung) in der ausgehärteten Masse kommt.

Vorzugsweise weist der Reaktivverdünner mindestens eine funktionelle Gruppe auf, die nach der Applikation z.B. mit Feuchtigkeit oder Luftsauerstoff reagiert. Beispiele für derartige Gruppen sind Silylgruppen, Isocyanatgruppen, vinylisch ungesättigte Gruppen und mehrfach ungesättigte Systeme.

Als Reaktivverdünner kann man alle Verbindungen, die mit dem Kleb- oder Dichtstoff unter Verringerung der Viskosität mischbar sind und über mindestens eine mit dem Bindemittel reaktive Gruppe verfügen, einsetzen.

Die Viskosität des Reaktivverdünners beträgt bevorzugt weniger als 20.000 mPas, besonders bevorzugt etwa 0,1 – 6.000 mPas, ganz besonders bevorzugt 1- 1000 mPas (Brookfield RVT, 23 °C, Spindel 7, 10 U/min).

Als Reaktivverdünner kann man z.B. folgende Stoffe einsetzen: mit Isocyanatosilanen umgesetzte Polyalkylenglykole (z.B. Synalox 100-50B, DOW), Carbamatopropyltrimethoxysilan, Alkyltrimethoxysilan, Alkyltriethoxysilan, wie Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan sowie Vinyltrimethoxysilan (XL 10, Wacker), Vinyltriethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Octyltrimethoxysilan, Tetraethoxysilan, Vinyldimethoxymethylsilan (XL12, Wacker), Vinyltriethoxysilan (GF56, Wacker), Vinyltriacetoxyxilan (GF62, Wacker), Isooctyltrimethoxysilan (IO Trimethoxy), Isooctyltriethoxysilan (IO Triethoxy, Wacker), N-Trimethoxysilylmethyl-O-methylcarbamat (XL63, Wacker),

N-Dimethoxy(methyl)silylmethyl-O-methyl-carbamat (XL65, Wacker), Hexadecyltrimethoxysilan, 3-Octanoylthio-1-propyltriethoxysilan und Teilhydrolysate dieser Verbindungen.

Ferner sind ebenfalls folgende Polymere von Kaneka Corp. als Reaktivverdünner einsetzbar: MS S203H, MS S303H, MS SAT 010, und MS SAX 350.

Ebenso kann man silanmodifizierte Polyether verwenden, die sich z.B. aus der Umsetzung von Isocyanatosilan mit Synalox Typen ableiten.

Weiterhin kann man als Reaktivverdünner Polymere einsetzen, die aus einem organischen Grundgerüst durch Propfen mit einem Vinylsilan oder durch Umsetzung von Polyol, Polyisocyanat und Alkoxydsilan herstellbar sind.

Unter einem Polyol wird eine Verbindung verstanden, die im Molekül eine oder mehrere OH - Gruppen enthalten kann. Die OH -Gruppen können sowohl primär als auch sekundär sein.

Zu den eigneten aliphatischen Alkoholen zählen beispielsweise Ethylen glykol, Propylene glykol und höhere Glykole, sowie andere polyfunktionelle Alkohole. Die Polyole können zusätzlich weitere funktionelle Gruppen wie z.B. Ester, Carbonate, Amide enthalten.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß bevorzugten Reaktivverdünner wird die entsprechende Polyolkomponente jeweils mit einem mindestens difunktionellen Isocyanat umgesetzt. Als mindestens difunktionelles Isocyanat kommt grundsätzlich jedes Isocyanat mit mindestens zwei Isocyanatgruppen in Frage, in der Regel sind jedoch im Rahmen der vorliegenden Erfindung Verbindungen mit zwei bis vier Isocyanatgruppen, insbesondere mit zwei Isocyanatgruppen bevorzugt.

Vorzugsweise weist die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Reaktivverdünner vorliegende Verbindung mindestens eine Alkoxy silylgruppe auf, wobei unter den Alkoxy silylgruppen die Di- und Trialkoxy silylgruppen bevorzugt sind.

Als Polyisocyanate zur Herstellung eines Reaktivverdünners eignen sich beispielsweise Ethylen diisocyanat, 1,4-Tetramethylene diisocyanat, 1,4-Tetramethoxybutandiisocyanat, 1,6-Hexamethylene diisocyanat (HDI), Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat, Bis(2-isocyanato-ethyl)fumarat, sowie Gemische aus zwei oder mehr davon, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat, Hexahydro-1,3- oder -1,4-phenylendiisocyanat, Benzidindiisocyanat, Naphthalin-1,5-diisocyanat, 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, Xylylendi-isocyanat (XDI), Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI)

oder deren partiell oder vollständig hydrierte Cycloalkylderivate, beispielsweise vollständig hydriertes MDI (H12-MDI), alkylsubstituierte Diphenylmethandiisocyanate, beispielsweise Mono-, Di-, Tri- oder Tetraalkyldiphenylmethandiisocyanat sowie deren partiell oder vollständig hydrierte Cycloalkylderivate, 4,4'-Diisocyanatophenylperfluorethan, Phthalsäure-bis-isocyanatoethylester, 1-Chlormethylphenyl-2,4- oder -2,6-diisocyanat, 1-Brommethylphenyl-2,4- oder -2,6-diisocyanat, 3,3-Bis-chlormethylether-4,4'-diphenyldiisocyanat, schwefelhaltige Diisocyanate, wie sie durch Umsetzung von 2 mol Diisocyanat mit

1 mol Thiodiglykol oder Dihydroxydihexylsulfid erhältlich sind, die Di- und Triisocyanate der Di- und Trimerfettsäuren, oder Gemische aus zwei oder mehr der genannten Diisocyanate, in Frage.

Ebenso kann man als Polyisocyanate sind drei- oder höherwertige Isocyanate, wie sie beispielsweise durch Oligomerisierung von Diisocyanaten, insbesondere durch Oligomerisierung der oben genannten Isocyanate, erhältlich sind, einsetzen. Beispiele für solche drei- und höherwertigen Polyisocyanate sind die Tri-isocyanurate von HDI oder IPDI oder deren Gemische oder deren gemischte Triisocyanurate sowie Polyphenylmethylenpolyisocyanat, wie es durch Phosgenierung von Anilin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten erhältlich ist.

Zur Reduzierung der Viskosität der erfindungsgemäß Zubereitung lassen sich neben oder anstatt eines Reaktivverdünners auch Lösungsmittel und / oder Weichmacher einsetzen.

Als Lösungsmittel eignen sich aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone, Ether, Ester, Esteralkohole, Ketoalkohole, Ketoether, Ketoester und Etherester. Vorzugsweise werden allerdings Alkohole eingesetzt, da hier die Lagerstabilität steigt. C₁-C₁₀-Alkohole, besonders Methanol, Ethanol, i-Propanol, Isoamylalkohol und Hexanol werden bevorzugt.

Die erfindungsgemäße Zubereitung kann ferner hydrophile Weichmacher enthalten. Diese dienen zur Verbesserung der Feuchtigkeitsaufnahme und damit zur Verbesserung der Reaktivität bei niedrigen Temperaturen. Als Weichmacher geeignet sind beispielsweise Ester der Abietinsäure, Adipinsäureester, Azelainsäureester, Benzoesäureester, Buttersäureester, Essigsäureester, Ester höherer Fettsäuren mit etwa 8 bis etwa

44 C-Atomen, Ester OH-Gruppen tragender oder epoxidierter Fettsäuren, Fettsäureester und Fette, Glykolsäureester, Phosphorsäureester, Phthalsäureester, von 1 bis 12 C-Atomen enthaltenden linearen oder verzweigten Alkoholen, Propionsäureester, Sebacinsäureester, Sulfonsäureester, Thiobuttersäureester, Trimellithsäureester, Zitronensäureester sowie Ester auf Nitrocellulose- und Polyvinylacetat-Basis, sowie Gemische aus zwei oder mehr davon. Besonders geeignet sind die asymmetrischen Ester von Adipinsäuremonoctylester mit
2-Ethylhexanol (Edenol DOA, Fa. Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf).

Beispielsweise eignen sich von den Phthalsäureestern Dioctylphthalat, Dibutylphthalat, Diisoundecylphthalat oder Butylbenzylphthalat, von den Adipaten Dioctyladipat, Diisodecyladipat, Diisodecylsuccinat, Dibutylsebacat oder Butyloleat.

Ebenfalls als Weichmacher geeignet sind die reinen oder gemischten Ether monofunktioneller, linearer oder verzweigter C₄₋₁₆-Alkohole oder Gemische aus zwei oder mehr verschiedenen Ethern solcher Alkohole, beispielsweise Dioctylether (erhältlich als Cetiol OE, Fa. Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf).

Ferner eignen sich als Weichmacher endgruppenverschlossene Polyethylenglykole. Beispielsweise Polyethylen- oder Polypropylenglykoldi-C₁₋₄-alkylether, insbesondere die Dimethyl- oder Diethylether von Diethylenglykol oder Dipropylenglykol, sowie Gemische aus zwei oder mehr davon.

Besonders bevorzugt sind jedoch endgruppenverschlossene Polyethylenglykole, wie Polyethylen- oder Polypropylenglykoldialkylether, wobei der Alkylrest ein bis vier C-Atome beträgt, und insbesondere die Dimethyl- und Diethylether von Diethylenglykol und Dipropylenglykol. Insbesondere mit Dimethyldiethylenglykol wird eine auch unter ungünstigeren Auftragungsbedingungen (geringe Luftfeuchtigkeit, niedrige Temperatur) eine akzeptable Aushärtung erreicht. Für weitere Einzelheiten zu Weichmachern wird auf die einschlägige Literatur der Technischen Chemie verwiesen.

Ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Weichmacher geeignet sind Diurethane, welche sich beispielsweise durch Umsetzung von Diolen mit OH-Endgruppen mit monofunktionellen Isocyanaten herstellen lassen, indem die Stöchiometrie so gewählt wird, dass im wesentlichen alle freien OH-Gruppen abreagieren. Gegebenenfalls überschüssiges Isocyanat kann anschließend beispielsweise durch Destillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Eine weitere Methode zur Herstellung von Diurethanen besteht in der Umsetzung von monofunktionellen Alkoholen mit Diisocyanaten, wobei möglichst sämtliche NCO-Gruppen abreagieren.

Als Katalysatoren zur Steuerung der Härtungsgeschwindigkeit der erfindungsgemäß härbaren Zusammensetzungen sind beispielsweise metallorganische Verbindungen wie Eisen- oder Zinnverbindungen geeignet, insbesondere die 1,3-Dicarbonylverbindungen des Eisens oder des zweibzw. vierwertigen Zinns, die Zinn-(II)-carboxylate beziehungsweise die Dialkylzinn-(IV)-Dicarboxylate oder die entsprechenden Dialkoxylate, z.B. Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndiacetat, Dioctylzinndiacetat, Dibutylzinnmaleat, Zinn(II)octoat, Zinn(II)phenolat oder die Acetylacetone des zweibzw. vierwertigen Zinns. Ferner kann man auch Alkyltitanate, Siliziumorganische Titanverbindungen oder Bismut-tris-2-ethylhexanoat, saure Verbindungen wie Phosphorsäure, p-Toluolsulfonsäure oder Phthalsäure, aliphatische Amine wie Butyl-, Hexyl-, Octyl-, Decyl- oder Laurylamin, aliphatische Diamine wie z.B. Ethyldiamin, Hexyldiamin oder auch aliphatische Polyamine wie Diethylentriamin, Triethylentetramin,

Tetraethylenpentamin, heterocyclische N-Verbindungen, z.B. Piperidin, Piperazin, aromatische Amine wie m-Phenyldiamin, Ethanolamin, Triethylamin und andere Härtungskatalysatoren für Epoxide einsetzen.

Ferner eignen sich folgende Zinnverbindungen: Di(n-butyl)zinn(IV)-di(methylmaleat), Di(n-butyl)zinn(IV)-di(butylmaleat), Di(n-octyl)zinn(IV)-di(methylmaleat), Di(n-octyl)zinn(IV)-di(butylmaleat), Di(n-octyl)zinn(IV)-di(iso-octylmaleat), Di(n butyl)zinn(IV)sulfid, Di(n-butyl)zinn(IV)oxid, Di(n-octyl)zinn(IV)oxid, (n Butyl)₂Sn(SCH₂COO), (n-Octyl)₂Sn(SCH₂COO), (n-Octyl)₂Sn(SCH₂CH₂COO), (n-Octyl)₂Sn(SCH₂CH₂COOCH₂CH₂OCOCH₂S), (n Butyl)₂Sn(SCH₂COO-i-C₈H₁₇)₂, (n-Octyl)₂Sn(SCH₂COO-i-C₈H₁₇)₂, (n-Octyl)₂Sn(SCH₂COO-n-C₈H₁₇)₂.

Chelatbildende Zinnorganyle können ebenso eingesetzt werden, z.B. Di(n-butyl)zinn-(IV)-di(acetylacetonat), Di(n-octyl)zinn-(IV)-di(acetylacetonat), (n-octyl)(n-butyl)-zinn-(IV)-di(acetylacetonat).

Als Härtungskatalysatoren kann man ferner Borhalogenide wie Bortrifluorid, Bortrichlorid, Bortribromid, Bortrijodid oder gemischte Borhalogenide einsetzen. Besonders bevorzugt sind Bortrifluoridkomplexe wie z.B. Bortrifluorid-diethyletherat (CAS-Nr. [109-63-7]), die als Flüssigkeiten einfacher handhabbar sind als die gasförmigen Borhalogenide.

Ferner können vorzugsweise als Katalysatoren Titan-, Aluminium- und Zirkonverbindungen oder Mischungen aus einem oder mehreren Katalysatoren aus einer oder mehrerer der gerade erwähnten Gruppen eingesetzt werden. Diese Katalysatoren eignen sich als Härtungskatalysatoren für die Alkoxsilanpolymere. Einerseits kann man so den Einsatz von Zinnverbindungen vermeiden, zum anderen kann man so eine bessere Adhäsion zu normalerweise schlecht anhaftenden organischen Oberflächen wie z. B. Acrylaten verbessern. Unter den Titan-, Aluminium- und Zirkonkatalysatoren werden die Titankatalysatoren bevorzugt eingesetzt, da mit ihnen die besten Härtungsergebnisse erzielt werden.

Als Titankatalysatoren eignen sich Verbindungen, die Hydroxygruppen und/oder substituierte oder unsubstituierte Alkoxygruppen aufweisen, also Titanalkoxide der allgemeinen Formel



wobei R^z eine organische Gruppe, vorzugsweise eine substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen und die 4 Alkoxygruppen -OR^z gleich oder verschieden sind. Ferner können ein oder mehrere der Reste -OR^z durch Acyloxygruppen -OCOR^z ersetzt werden.

Ebenso eignen sich als Titankatalysatoren Titanalkoxide, bei denen ein oder mehrere Alkoxygruppen durch Halogenatome ersetzt sind.

Als Titankatalysatoren kann man z.B. folgende gemischt- oder nicht-gemischt-substituierte Titanalkoxide einsetzen:

Tetramethoxytitan, Tetraethoxytitan, Tetraallyloxytitan, Tetra-n-Propoxytitan, Tetraisopropoxytitan, Tetra-n-butoxytitan, Tetraisobutoxytitan, Tetra-(2-butoxy)titan, Tetra(t-butoxy)titan, Tetrapentox(titan), Tetracyclopentoxytitan, Tetrahexoxytitan, Tetracyclohexoxytitan, Tetrabenzoxytitan, Tetraoctoxytitan, Tetrakis(2-ethylhexoxy)-titan, Tetradecoxytitan, Tetradodecoxytitan, Tetrastearoxytitan, Tetrabutoxytitan-Dimer, Tetrakis(8-hydroxyoctoxy)titan, Titandiisopropoxy-bis(2-ethyl-1,3-hexandiolat), Titan- bis(2-ethylhexyloxy)bis(2-ethyl-1,3-hexanediolate), Tetrakis(2-chloroethoxy)titan, Tetrakis(2-bromoethoxy)titan, Tetrakis(2-methoxyethoxy)titan, Tetrakis(2-ethoxyethoxy)titan, Butoxy-Trimethoxytitan, Dibutoxydimethoxytitan, Butoxytriethoxytitan, Dibutoxydiethoxytitan, Butoxytriisopropoxytitan,

Dibutoxydiisopropoxytitan, Tetraphenoxybutan, Tetrakis(o-chlorophenoxy)titan, Tetrakis(m-nitrophenoxy)titan, Tetrakis(p-methylphenoxy)titan, Tetrakis(trimethylsiloxy)titan.

Ferner kann man Titanacylate einsetzen: Triisopropoxytitan, Triisopropoxytitanmethacrylat, Diisopropoxytitanmethacrylat, Isopropoxytitantrimethacrylat, Triisopropoxytitanhexanoat, Triisopropoxytitanstearat und ähnliche.

Als halogenierte Titankatalysatoren können z.B. folgende Verbindungen eingesetzt werden:

Triisopropoxytanchlorid, Diisopropoxytandichlorid, Isopropoxytantrichlorid, Triisopropoxytanbromid, Triisopropoxytanfluorid, Triethoxytanchlorid, Tributoxytanchlorid.

Ferner kann man Titanelatkomplexe einsetzen: Dimethoxytitanbis(ethylacetatoacetat), Dimethoxytitanbis(acetylacetonat), Diethoxytitanbis(ethylacetatoacetat), Diethoxytitanbis(acetylacetonat), Diisopropoxytitanbis(ethylacetatoacetat), Diisopropoxytitanbis(methylacetatoacetat), Diisopropoxytitanbis(t-butylacetatoacetat), Diisopropoxytitanbis(methyl-3-oxo-4,4-dimethylhexanoat), Diisopropoxytitanbis(ethyl-3-oxo-4,4,4-trifluorobutanoat), Diisopropoxytitanbis(acetylacetonat), Diisopropoxytitanbis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionat), Di(n-butoxy)titanbis(ethylacetatoacetat), Di(n-butoxy)titanbis(acetylacetonat), Diisobutoxytitanbis(ethylacetatoacetat), Diisobutoxytitanbis(acetylacetonat), Di(t-butoxy)titanbis(ethylacetatoacetat), Di(t-butoxy)titanbis(acetylacetonat), Di(2-ethylhexoxy)titanbis(ethylacetatoacetat), Di(2-ethylhexoxy)titanbis(acetylacetonat), Bis(1-methoxy-2-propoxy)titanbis(ethylacetatoacetat), Bis(3-oxo-2-butoxy)titanbis(ethylacetatoacetat), Bis(3-diethylaminopropoxy)titanbis(ethylacetatoacetat), Triisopropoxytitan(ethylacetatoacetat), Triisopropoxytitan(diethylmalonat), Triisopropoxytitan(allylacetatoacetat), Triisopropoxytitan(methacryloxyethylacetatoacetat), 1,2-Dioxyethantitanbis(ethylacetatoacetat), 1,3-Dioxypantanbis(ethylacetatoacetat), 2,4-Dioxypantanbis(ethylacetatoacetat), 2,4-Dimethyl-2,4-Dioxypantanbis(ethylacetatoacetat), Diisopropoxytitanbis(triethanolaminat), Tetrakis(ethylacetatoacetato)titan, Tetrakis(acetylacetonato)titan, Bis(trimethylsiloxy)titanbis(ethylacetatoacetat), Bis(trimethylsiloxy)titanbis(acetylacetonat).

Bevorzugt werden folgende Titanelatkomplexe eingesetzt, da sie kommerziell erhältlich sind und eine hohe katalytische Aktivität aufweisen:

Diethoxytitanbis(ethylacetoacetat), Diethoxytitanbis(acetylacetat),
 Diisopropoxytitanbis(ethylacetoacetat), Diisopropoxytitanbis(acetylacetat),
 Dibutoxytitanbis(ethylacetoacetat) und Dibutoxytitanbis(acetylacetat).

Besonders bevorzugt sind Diethoxytitanbis(ethylacetoacetat), Diisopropoxytitan(ethylacetoacetat) und Dibutoxytitanbis(ethylacetoacetat), ganz besonders bevorzugt ist Diisopropoxytitanbis(ethylacetoacetat).

Ferner kann man auch folgende Titankatalysatoren einsetzen: Isopropoxytitantris(dioctylphosphat), Isopropoxytitantris(dodecylbenzylsulfonat), Dihydroxytitanbislactat.

Man kann auch Aluminiumkatalysatoren als Härtungskatalysatoren einsetzen,
 z.B. Aluminiumalkoxide



wobei R^z eine organische Gruppe, bevorzugt ein substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen bedeutet und die drei Reste R^z gleich oder verschieden sind.

Auch bei den Aluminiumalkoxide können ein oder mehrere der Alkoxyreste auch durch Acyloxyreste – OC(O)R^z ersetzt sein.

Ferner kann man Aluminiumalkoxide einsetzen, bei denen ein oder mehrere Alkoxyreste durch Halogengruppen ersetzt sind.

Von den beschriebenen Aluminiumkatalysatoren sind die reinen Aluminiumalkoholate in Hinblick auf ihre Stabilität gegenüber Feuchtigkeit und die Härtbarkeit der Mischungen, denen sie zugesetzt werden, bevorzugt. Außerdem werden Aluminium-Chelatkomplexe bevorzugt.

Als Aluminiumalkoxide können beispielsweise folgende Verbindungen eingesetzt werden:

Trimethoxyaluminium, Triethoxyaluminium, Triallyloxyaluminium, Tri(n-propoxy) aluminium,
 Triisopropoxyaluminium, Tri(n-butoxy)aluminium, Triisobutoxyaluminium, Tri(sec-butoxy) aluminium, Tri(t-butoxy)aluminium, Tri(n-pentoxy) aluminium, Tricyclopentoxyaluminium, Trihexoxyaluminium,
 Tricyclohexoxyaluminium, Tribenzoxyaluminium, Trioctoxyaluminium, Tris(2-ethylhexoxy) aluminium,
 Tridecoxyaluminium, Tridodecoxyaluminium, Tristearoxyaluminium, dimeres Tributoxyaluminium, Tris(8-hydroxyoctoxy)aluminium, Isopropoxyaluminumbis(2-ethyl-1,3-hexandiolat), Diisopropoxyaluminium(2-ethyl-1,3-hexandiolat), (2-ethylhexoxy)aluminumbis(2-ethyl-1,3-hexanediolat), Bis(2-ethylhexyloxy)aluminium(2-ethyl-1,3-hexanediolat), Tris(2-chloroethoxy)aluminium,

Tris(2-bromoethoxy)aluminium, Tris(2-methoxyethoxy)aluminium, Tris(2-ethoxyethoxy)aluminium, Butoxydimethoxyaluminium, Methoxydibutoxyaluminium, Butoxydiethoxyaluminium, Ethoxydibutoxyaluminium, Butoxydiisopropoxyaluminium, Isopropoxydibutoxyaluminium, Triphenoxyaluminium, Tris(o-chlorophenoxy)aluminium, Tris(m-nitrophenoxy)aluminium, Tris(p-methylphenoxy)aluminium.

Beispielsweise können auch Aluminiumacylate eingesetzt werden: Diisopropoxyaluminiumacrylat, Diisopropoxyaluminiummethacrylat, Isopropoxyaluminumdimethacrylat, Diisopropoxaluminiumhexanoat, Diisopropoxyaluminiumstearat.

Ferner kann man Aluminiumhalogenverbindungen einsetzen, z.B. Diisopropoxyaluminiumchlorid, Isopropoxyaluminiumdichlorid, Diisopropoxyaluminiumbromid, Diisopropoxyaluminiumfluorid, Diethoxyaluminiumchlorid, Dibutoxyaluminiumchlorid.

Man kann auch Aluminium-Chelatkomplexe als Katalysatoren einsetzen, beispielsweise Methoxyaluminiumbis(ethylacetatoacetat), Methoxyaluminiumbis(acetylacetonat), Ethoxyaluminiumbis(ethylacetatoacetat), Ethoxyaluminiumbis(acetylacetonat), Isopropoxyaluminiumbis(ethylacetatoacetat), Isopropoxyaluminiumbis(methylacetooacetat), Isopropoxyaluminiumbis(t-butylacetooacetat), Dimethoxyaluminium(ethylacetooacetat), Dimethoxyaluminium(acetylacetonat), Diethoxyaluminium(ethylacetooacetat), Diethoxyaluminium(acetylacetonat), Diisopropoxyaluminium(ethylacetooacetat), Diisopropoxyaluminium(methylacetooacetat), Diisopropoxyaluminium(t-butylacetooacetat), Isopropoxyaluminiumbis(methyl-3-oxo-4,4-dimethylhexanoat), Isopropoxyaluminiumbis(ethyl-3-oxo-4,4,4-trifluoropentanoat), Isopropoxyaluminiumbis(acetylacetonat), Isopropoxyaluminiumbis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionat), n-Butoxyaluminiumbis(ethylacetooacetat), n-Butoxyaluminiumbis(acetylacetonat), Isobutoxyaluminiumbis(ethylacetooacetat), Isobutoxyaluminiumbis(acetylacetonat), t-Butoxyaluminiumbis(ethylacetooacetat), t-Butoxyaluminiumbis(acetylacetonat), 2-Ethylhexoxyaluminiumbis(ethylacetooacetat), 2-Ethylhexoxyaluminiumbis(acetylacetonat), 1,2-Dioxyethanaluminium(ethylacetooacetat), 1,3-Dioxypropanaluminium(ethylacetooacetat), 2,4-Dioxypentanaluminium(ethylacetooacetat), 2,4-Dmethyl-2,4-dioxypentanaluminium(ethylacetooacetat), Iopropoxyaluminiumbis(triethanolaminat), Aluminiumtris(ethylacetooacetat), Aluminiumtris(acetylacetonat), Aluminium(acetylacetonat)bis(ethylacetooacetat).

Bevorzugt werden folgende Aluminium-Chelatkomplexe als Katalysatoren eingesetzt, da sie kommerziell erhältlich sind und hohe katalytische Aktivitäten aufweisen:
Ethoxyaluminiumbis(ethylacetooacetat), Ethoxyaluminiumbis(acetylacetonat),

Isopropoxyaluminiumbis(ethylacetoacetat), Isopropoxyaluminiumbis(acetylacetonat),
Butoxyaluminiumbis(ethylacetoacetat), Butoxyaluminiumbis(acetylacetonat),
Dimethoxyaluminiummethylacetatoacetat, Dimethoxyaluminiummethylacetylacetonat,
Diethoxyaluminiummethylacetatoacetat, Diethoxyaluminiummethylacetylacetonat,
Diisopropoxyaluminiummethylacetatoacetat, Diisopropoxyaluminiummethylacetatoacetat und
Diisopropoxyaluminium(t-butylacetatoacetat).

Besonders bevorzugt sind Ethoxyaluminiumbis(ethylacetoacetat),
Isopropoxyaluminiumbis(ethylacetoacetat), Butoxyaluminiumbis(ethylacetoacetat),
Dimethoxyaluminiummethylacetatoacetat, Diethoxyaluminiummethylacetatoacetat und
Diisopropoxyaluminiummethylacetatoacetat.

Ganz besonders bevorzugt sind Isopropoxyaluminiumbis(ethylacetoacetat) und
Diisopropoxyaluminiummethylacetatoacetat.

Ferner können z.B. auch folgende Aluminiumkatalysatoren eingesetzt werden:

Bis(dioctylphosphato)isopropoxyaluminium, Bis(dodecylbenzylsulfonato)isopropoxyaluminium,
Hydroxyaluminiumbislactat.

Als Zirkonkatalysatoren eignen sich:

Tetramethoxyzirkon, Tetraethoxyzirkon, Tetraallyloxyzirkon, Tetra-n-Propoxyzirkon,
Tetraisopropoxyzirkon, Tetra-n-butoxyzirkon, Tetraisobutoxyzirkon, Tetra-(2-butoxy)zirkon, Tetra(t-butoxy)zirkon, Tetrapentoxy(zirkon), Tetracyclopentoxozirkon, Tetrahexoxyzirkon,
Tetracyclohexoxyzirkon, Tetrabenzoxyzirkon, Tetraoctoxyzirkon, Tetrakis(2-ethylhexoxy)-zirkon,
Tetradecoxyzirkon, Tetradodecoxyzirkon, Tetrastearoxyzirkon, Tetrabutoyzirkon-Dimer, Tetrakis(8-hydroxyoctoxy)zirkon, Zirkondiisopropoxy-bis(2-ethyl-1,3-hexandiolat), Zirkon- bis(2-ethylhexyloxy)bis(2-ethyl-1,3-hexanediolate), Tetrakis(2-chloroethoxy)zirkon, Tetrakis(2-bromoethoxy)zirkon, Tetrakis(2-methoxyethoxy)zirkon, Tetrakis(2-ethoxyethoxy)zirkon, Butoxy-Trimethoxozirkon,
Dibutoxydimethoxozirkon, Butoxytriethoxozirkon, Dibutoxydiethoxozirkon, Butoxitriisopropoxozirkon,
Dibutoxydiisopropoxozirkon, Tetraphenoxybutan, Tetrakis(o-chlorophenoxy)zirkon, Tetrakis(m-nitrophenoxy)zirkon, Tetrakis(p-methylphenoxy)zirkon, Tetrakis(trimethylsiloxy)zirkon,
Diisopropoxozirkonbis(ethylacetoacetat), Diisopropoxozirkonbis(acetylacetonat),
Dibutoxyzirkonbis(ethylacetoacetat), Dibutoxyzirkonbis(acetylacetonat),
Triisopropoxozirkonethylacetatoacetat, Triisopropoxozirkonacetylacetonat, Tris(n-butoxy)zirkonethylacetatoacetat, Tris(n-butoxy)zirkonacetylacetonat, Isopropoxozirkontris(ethylacetoacetat),
Isopropoxozirkontris(acetylacetonat), n-Butoxyzirkontris(ethylacetoacetat), n-Butoxyzirkontris(acetylacetonat), n-Butoxyzirkon(acetylacetonat)bis(ethylacetoacetat).

Bevorzugt setzt man beispielsweise Diethoxyzirkonbis(ethylacetoacetat), Diisopropoxyzirkonbis(ethylacetoacetat), Dibutoxyzirkonbis(ethylacetoacetat), Triisopropoxyzirkon(ethylacetoacetat), Tris(n-butoxy)zirkon(ethylacetoacetat), Isopropoxyzirkontris(ethylacetoacetat), n-butoxyzirkontris(ethylacetoacetat) and n-Butoxyzirkon(acetylacetone)bis(ethylacetoacetat). Ganz besonders bevorzugt kann man Diisopropoxyzirkonbis(ethylacetoacetat), Triisopropoxyzirkon(ethylacetoacetat) and Isopropoxyzirkontris(ethylacetoacetat).

Ferner kann man beispielweise Zirkonacylate einsetzen: Triisopropoxyzirkon, Triisopropoxyzirkonmethacrylat, Diisopropoxyzirkondimethacrylat, Isopropoxyzirkontrimethacrylat, Triisopropoxyzirkonhexanoat, Triisopropoxyzirkonstearat und ähnliche.

Als halogenierte Zirkonkatalysatoren kann man folgende Verbindungen einsetzen: Triisopropoxyzirkonchlorid, Diisopropoxyzirkondichlorid, Isopropoxyzirkontrichlorid, Triisopropoxyzirkonbromid, Triisopropoxyzirkonfluorid, Triethoxyzirkonchlorid, Tributoxyzirkonchlorid.

Ferner kann man auch Zirkonchelatkomplexe einsetzen: Dimethoxyzirkonbis(ethylacetoacetat), Dimethoxyzirkonbis(acetylacetone), Diethoxyzirkonbis(ethylacetoacetat), Diethoxyzirkonbis(acetylacetone), Diisopropoxyzirkonbis(ethylacetoacetat), Diisopropoxyzirkonbis(methylacetoacetate), Diisopropoxyzirkonbis(t-butylacetoacetate), Diisopropoxyzirkonbis(methyl-3-oxo-4,4-dimethylhexanoat), Diisopropoxyzirkonbis(ethyl-3-oxo-4,4-trifluorobutanoat), Diisopropoxyzirkonbis(acetylacetone), Diisopropoxyzirkonbis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionat), Di(n-butoxy)zirkonbis(ethylacetoacetate), Di(n-butoxy)zirkonbis(acetylacetone), Diisobutoxyzirkonbis(ethylacetoacetate), Diisobutoxyzirkonbis(acetylacetone), Di(t-butoxy)zirkonbis(ethylacetoacetate), Di(t-butoxy)zirkonbis(acetylacetone), Di(2-ethylhexoxy)zirkonbis(ethylacetoacetate), Di(2-ethylhexoxy)zirkonbis(acetylacetone), Bis(1-methoxy-2-propoxy)zirkonbis(ethylacetoacetate), Bis(3-oxo-2-butoxy)-zirkonbis(ethylacetoacetate), Bis(3-diethylaminoproxy)zirkonbis(ethylacetoacetate), Triisopropoxyzirkon(ethylacetoacetate), Triisopropoxyzirkon(diethylmalonate), Triisopropoxyzirkon(allylacetone), Triisopropoxyzirkon(methacryloxyethylacetone), 1,2-Dioxyethanzirkonbis(ethylacetoacetate), 1,3-Dioxypropanzirkonbis(ethylacetoacetate), 2,4-Dioxypentanzirkonbis(ethylacetoacetate), 2,4-Dimethyl-2,4-Dioxypentanzirkonbis(ethylacetoacetate), Diisopropoxyzirkonbis(triethanolaminat), Tetrakis(ethylacetoacetato)zirkon, Tetrakis(acetylacetone)zirkon, Bis(trimethylsiloxy)zirkonbis(ethylacetoacetate), Bis(trimethylsiloxy)zirkonbis(acetylacetone).

Folgende Zirkonchelatkomplexe werden bevorzugt eingesetzt, da sie kommerziell erhältlich sind und eine hohe katalytische Aktivität aufweisen:

Diethoxyzirkonbis(ethylacetoacetat), Diethoxyzirkonbis(acetylacetone),
Diisopropoxyzirkonbis(ethylacetoacetat), Diisopropoxyzirkonbis(acetylacetone),
Dibutoxyzirkonbis(ethylacetoacetat) and Dibutoxyzirkonbis(acetylacetone)

Besonders bevorzugt ist Diethoxyzirkonbis(ethylacetoacetat), Diisopropoxyzirkon(ethylacetoacetat) and
Dibutoxyzirkonbis(ethylacetoacetat), ganz besonders bevorzugt ist
Diisopropoxyzirkonbis(ethylacetoacetat).

Ferner kann man auch folgende Zirkonkatalysatoren einsetzen: Isopropoxyzirkontris(dioctylphosphat),
Isopropoxyzirkontris(dodecylbenzylsulfonat), Dihydroxyzirkonbislactat.

Außerdem kann man als Härtungskatalysatoren Carbonsäuresalze von Metallen, oder auch eine
Mischung mehrerer solcher Salze, heranziehen, wobei diese ausgewählt sind aus den Carboxylaten

folgender Metalle: Calcium, Vanadium, Eisen, Titan, Kalium, Barium, Mangan, Nickel, Kobalt und/oder
Zirkon.

Von den Carboxylaten sind die Calcium-, Vanadium-, Eisen-, Titan-, Kalium-, Barium-, Mangan- und
Zirkoniumcarboxylate bevorzugt, da sie eine hohe Aktivität aufweisen.

Besonders bevorzugt werden Calcium-, Vanadium-, Eisen-, Titan- und Zirkoniumcarboxylate.
Ganz besonders bevorzugt werden Eisen- und Titancarboxylate.

Man kann z. B. folgende Verbindungen einsetzen:

Eisen(II)(2-ethylhexanoat), Eisen(III)(2-ethylhexanoat), Titan(IV)(2-ethylhexanoat), Vanadium(III)(2-ethylhexanoat), Calcium(II)(2-ethylhexanoat) Kalium-2-ethylhexanoat, Barium(II)(2-ethylhexanoat), Mangan(II)(2-ethylhexanoat), Nickel(II)(2-ethylhexanoat), Cobalt(II)(2-ethylhexanoat), Zircon(IV)(2-ethylhexanoat), Eisen(II)neodecanoat, Eisen(III)neodecanoat, Titan(IV)neodecanoat, Vanadium(III)neodecanoat, Calcium(II)neodecanoat , Kaliumneodecanoat, Barium(II)neodecanoat, Zirconium(IV)neodecanoat, Eisen(II)oleat, Eisen(III)oleat, Titantetraoleat, Vanadium(III)oleat, Calcium(II)oleat, Kaliumoleat, Barium(II)oleat, Mangan(II)oleat, Nickel(II)oleat, Cobalt(II)oleat, Zirconium(IV)oleat, Eisen(II)naphthenat, Eisen(III)naphthenat, Titan(IV)naphthenat, Vanadium(III)naphthenat, Calciumdinaphthenat, Kaliumnaphthenat, Bariumdinaphthenat, Mangandinaphthenat, Nickel dinaphthenat, Cobaldinaphthenat, Zircon(IV)naphthenat.

In Hinblick auf die katalytische Aktivität werden Eisen(II)2-ethylhexanoat, Eisen (III)2-ethylhexanoat, Titan(IV)2-ethylhexanoat, Eisen(II)neodecanoat, Eisen(III)neodecanoat, Titan(IV)neodecanoat, Eisen(II)oleat, Eisen(III)oleat, Titanium(IV)oleat, Eisen(II)naphthenat, Eisen(III)naphthenat und Titan(IV)naphthenat bevorzugt, und Eisen(III) 2-ethylhexanoat, Eisen(III)neodecanoat, Eisen(III)oleat und Eisen(III)naphthenat besonders bevorzugt.

n Hinblick auf das Nichteintreten von Verfärbungen sind bevorzugt: Titan(IV)2-ethylhexanoat, Calcium(II)2-ethylhexanoat, Kalium-2-ethylhexanoat, Barium(II)2-ethylhexanoat, Zircon(IV)2-ethylhexanoat, Titan(IV)neodecanoat, Calcium(II)neodecanoat, Kaliumneodecanoat, Barium(II)neodecanoat, Zircon(IV)neodecanoat, Titan(IV)oleat, Calcium(II)oleat, Kaliumoleat, Barium(II)oleat, Zircon(IV)oleat, Titan(IV)naphthenat, Calcium(II)naphthenat, Kaliumnaphthenat, Barium(II)naphthenat und Zircon(IV)naphthenat.

Die Calciumcarboxylate, Vanadiumcarboxylate, Eisencarboxylate, Titancarboxylate, Kaliumcarboxylate, Bariumcarboxylate, Mangancarboxylate, Nickelcarboxylate, Cobaltcarboxylate und Zirconcarboxylate können einzeln oder als Mischung mehrerer Katalysatoren aus einer oder mehreren der erwähnten Gruppen eingesetzt werden. Außerdem kann man diese Metallcarboxylate in Verbindung mit Zinncarboxylaten, Bleicarboxylaten, Bismutcarboxylaten und Cercarboxylaten einsetzen.

Der Katalysator, bevorzugt Mischungen mehrerer Katalysatoren werden in einer Menge von 0,01 bis etwa 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung eingesetzt.

Die erfindungsgemäße Zubereitung kann außerdem bis zu etwa 20 Gew.-% an üblichen Haftvermittlern (Tackifier) enthalten. Als Haftvermittler geeignet sind beispielsweise Harze, Terpen-Oligomere, Cumaron-

/Inden-Harze, aliphatische, petrochemische Harze und modifizierte Phenolharze. Geeignet sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise Kohlenwasserstoffharze, wie sie durch Polymerisation von Terpenen, hauptsächlich -od. -Pinen, Dipenten oder Limonen gewonnen werden. Die Polymerisation dieser Monomere erfolgt in der Regel kationisch unter Initiierung mit Friedel-Crafts-Katalysatoren. Zu den Terpenharzen werden beispielsweise auch Copolymeren aus Terpenen und anderen Monomeren, beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, Isopren und dergleichen, gerechnet. Die genannten Harze finden beispielsweise als Haftvermittler für Haftklebstoffe und Beschichtungsmaterialien Verwendung. Ebenfalls geeignet sind die Terpen-Phenol-Harze, die durch säurekatalysierte Addition von Phenolen an Terpene oder Kolophonium hergestellt werden. Terpen-Phenol-Harze sind in den meisten organischen Lösemitteln und Ölen löslich und mit anderen Harzen, Wachsen und Kautschuk mischbar. Ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Zusatzstoff im oben genannten Sinne geeignet sind die Kolophoniumharze und deren Derivate, beispielsweise deren Ester oder Alkohole.

Ferner kann die erfindungsgemäße Zubereitung weiterhin bis zu etwa 7 Gew.-%, insbesondere bis zu etwa 5 Gew.-% Antioxidantien enthalten.

Der erfindungsgemäße Zubereitung kann bis zu etwa 2 Gew.-%, vorzugsweise etwa 1 Gew.-% an UV-Stabilisatoren enthalten. Als UV-Stabilisatoren besonders geeignet sind die sogenannten Hindered Amine Light Stabilizers (HALS). Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, wenn ein UV-Stabilisator eingesetzt wird, der eine Silylgruppe trägt und beim Vernetzen bzw. Aushärten in das Endprodukt eingebaut wird. Hierzu besonders geeignet sind die Produkte Lowilite 75, Lowilite 77 (Fa. Great Lakes, USA). Ferner

können auch Benzotriazole, Benzophenone, Benzoate, Cyanacrylate, Acrylate, sterisch gehinderte Phenole, Phosphor und / oder Schwefel zugegeben werden.

Häufig ist es sinnvoll, die erfindungsgemäßen Zubereitungen durch Trockenmittel weiter gegenüber eindringender Feuchtigkeit zu stabilisieren, um die Lagerbarkeit (shelf-life) noch weiter zu erhöhen.

Eine solche Verbesserung der Lagerbarkeit lässt sich beispielsweise durch den Einsatz von Trockenmitteln erreichen. Als Trockenmittel eignen sich alle Verbindungen, die mit Wasser unter Bildung einer gegenüber den in der Zubereitung vorliegenden reaktiven Gruppen inerten Gruppe reagieren, und hierbei möglichst geringe Veränderungen ihres Molekulargewichts eingehen. Weiterhin muss die Reaktivität der Trockenmittel gegenüber in die Zubereitung eingedrungener Feuchtigkeit höher sein, als die Reaktivität der Endgruppen des in der Zubereitung vorliegenden erfindungsgemäßen silylgruppenträgenden Polymers.

Als Trockenmittel eignen sich beispielsweise Isocyanate.

Es ist auch denkbar, als Verbindung mit der funktionellen Gruppe D Isocyanatosilane in geringem Überschuss, etwa im Verhältnis 1,3:1, einzusetzen. Wenn aus der Umsetzung des Polymers mit der Verbindung (III) bzw. (IV) überschüssiges Isocyanatosilan in der Zubereitung verbleibt, kann dieses direkt als Trockenmittel dienen.

Vorteilhafterweise werden als Trockenmittel jedoch Silane eingesetzt. Beispielsweise Vinylsilane wie 3-Vinylpropyltrithoxysilan, Oximsilane wie Methyl-O,O',O''-butan-2-on-trioximosilan oder O,O',O'',O'''-Butan-2-ontetraoximosilan (CAS Nr. 022984-54-9 und 034206-40-1) oder Benzamidosilane wie Bis(N-methylbenzamido)methylethoxysilan (CAS Nr. 16230-35-6) oder Carbamatosilane wie Carbamatomethyltrimethoxysilan. Aber auch die Verwendung von Methyl-, Ethyl- oder Vinyltrimethoxysilan, Tetramethyl- oder -ethylethoxysilan ist möglich. Besonders bevorzugt sind hier Vinyltrimethoxysilan und Tetraethoxysilan hinsichtlich Effizienz und Kosten.

Ebenfalls als Trockenmittel geeignet sind die oben genannten Reaktivverdünner, sofern sie ein Molekulargewicht (M_n) von weniger als etwa 5.000 g/mol aufweisen und über Endgruppen verfügen, deren Reaktivität gegenüber eingedrungener Feuchtigkeit mindestens genauso groß, bevorzugt größer ist, als die Reaktivität der reaktiven Gruppen des erfindungsgemäßen silylgruppenträgenden Polymers.

Schließlich können als Trockenmittel auch Alkylorthoformate oder -orthoacetate eingesetzt werden, bsw. Methyl- oder Ethylorthoformiat, Methyl- oder Ethylorthoacetat,

Die erfindungsgemäßen Kleb- und Dichtstoffe enthalten in der Regel etwa 0 bis etwa 6 Gew.-% Trockenmittel.

Die erfindungsgemäße Zubereitung kann zusätzlich Füllstoffe enthalten. Hier eignen sich beispielsweise Kreide, Kalkmehl, gefällte und/oder pyrogene Kieselsäure, Zeolithe, Bentonite, Magnesiumcarbonat, Kieselgur, Tonerde, Ton, Talg, Titanoxid, Eisenoxid, Zinkoxid, Sand, Quartz, Flint, Glimmer, Glaspulver und andere gemahlene Mineralstoffe. Weiterhin können auch organische Füllstoffe eingesetzt werden, insbesondere Ruß, Graphit, Holzfasern, Holzmehl, Sägespäne, Zellstoff, Baumwolle, Pulpe, Baumwolle, Hackschnitzel, Häcksel, Spreu, gemahlene Wasnusschalen und andere Faserkurschnitte. Ferner können auch Kurzfasern wie Glasfaser, Glasfilament, Polyacrylnitril, Kohlefaser, Kevlarfaser oder auch Polyethylenfasern zugesetzt werden. Aluminiumpulver ist ebenfalls als Füllstoff geeignet.

Die pyrogenen und/oder gefällten Kieselsäuren weisen vorteilhaft eine BET-Oberfläche von 10 bis 90 m²/g auf. Bei Ihrer Verwendung bewirken sie keine zusätzliche Erhöhung der Viskosität der erfindungsgemäßen Zubereitung, tragen aber zu einer Verstärkung der gehärteten Zubereitung bei.

Es ist ebenso denkbar, pyrogene und/oder gefällte Kieselsäuren mit einer höheren BET-Oberfläche, vorteilhafterweise mit 100 – 250 m²/g, insbesondere 110 – 170 m²/g, als Füllstoff einzusetzen. Aufgrund der höheren BET-Oberfläche, kann man den gleichen Effekt, z.B. Verstärkung der gehärteten Zubereitung, bei einem geringeren Gewichtsanteil Kieselsäure erzielen. Somit kann man weitere Stoffe einsetzen, um die erfindungsgemäße Zubereitung hinsichtlich anderer Anforderungen zu verbessern.

Ferner eignen sich als Füllstoffe Hohlkugeln mit einer mineralischen Hülle oder einer Kunststoffhülle. Dies können beispielsweise Glashohlkugeln sein, die unter den Handelsbezeichnungen Glass Bubbles® kommerziell erhältlich sind. Hohlkugeln auf Kunststoffbasis, z.B. Expancel® oder Dualite®, werden beispielsweise in der EP 0 520 426 B1 beschrieben. Diese sind aus anorganischen oder organischen Stoffen zusammengesetzt, jede mit einem Durchmesser von 1 mm oder weniger, bevorzugt von 500 µm oder weniger.

Für manche Anwendungen sind Füllstoffe bevorzugt, die den Zubereitungen Thixotropie verleihen. Solche Füllstoffe werden auch als rheologische Hilfsmittel beschrieben, z. B. hydrogenisiertes Rizinusöl, Fettsäureamide oder quellbare Kunststoffe wie PVC. Um gut aus einer geeigneten Dosiervorrichtung (z. B. Tube) auspressbar zu sein, besitzen solche Zubereitungen eine Viskosität von 3.000 bis 15.000, vorzugsweise 40.000 bis 80.000 mPas oder auch 50.000 bis 60.000 mPas.

Die Füllstoffe werden vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung eingesetzt.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitung erfolgt nach bekannten Verfahren durch inniges Vermischen der Bestandteile in geeigneten Dispergieraggregaten, z. B. einem Schnellmischer.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung oder der erfindungsgemäßen Zubereitung als Klebstoff, Dichtmasse, Spachtelmasse und zur Herstellung von Formteilen. Ein weiteres Anwendungsgebiet der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist die Verwendung als Dübel-, Loch- oder Rissspachtelmasse.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und Zubereitungen eignen sich also zum Verkleben von Kunststoffen, Metallen, Glas, Keramik, Holz, Holzwerkstoffen, Papier, Papierwerkstoffen, Gummi und Textilien, zum Verkleben von Fußböden, Abdichten von Bauwerksteilen, Fenstern, Wand- und Bodenbelägen sowie Fugen im allgemeinen. Hierbei können die Materialien jeweils mit sich selbst oder beliebig untereinander verklebt werden.

Eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zubereitung kann enthalten:

- 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen,
- 0 bis 30 Gew.-%, weniger als 20 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 10 Gew.-% Weichmacher,
- 0 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 55 Gew.-% Füllstoffe
Ferner kann die Ausführungsform weitere Hilfsstoffe enthalten.

Die Gesamtheit aller Bestandteile summiert sich zu 100 Gew.-%, wobei sich die Summe der oben aufgeführten Hauptbestandteile allein nicht zu 100 Gew.-% addieren muß.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und Herstellvorschriften näher erläutert.

Beispiele & Herstellvorschriften

Darstellung von Isocyanatosilanen

I. Darstellung von Methyl-(dimethoxymethylsilylpropyl)-carbamat

In einem 2L-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Temperaturfühler und 500 ml Tropftrichter werden 8,83 g einer Natriummethylatlösung (30 Gew.-%) in 500 g wasserfreien Dimethylcarbonat gelöst und dann langsam 630 g 3-Aminopropylmethyldimethoxysilan zugetropft. Dabei wird die Temperatur im Reaktor durch Kühlung unter $T = 30^{\circ}\text{C}$ gehalten.

Nach Zugabe des Amins wird der Ansatz weitere drei Stunden gekühlt. Nachdem die Aminzahl unter die Grenze von 10 gesunken ist, wird der Ansatz mit Maleinsäureanhydrid auf einen pH-Wert von 7 eingestellt.

Anschließend wird das Lösemittel destillativ entfernt und das Rohprodukt destillativ gereinigt. Der Siedepunkt des Produkts beträgt ca. $T = 117^{\circ}\text{C}$ ($p = 3,8$ mbar).

II. Darstellung von 3-Isocyanatopropylmethyldimethoxysilan

(Ein geeignetes Verfahren wird z.B. in EP 0 870 769 A2 vom 02.04.1998 beschrieben.)

In einem 1l Dreihalskolben mit Temperaturfühler, Destillationskolonne und 500ml Tropftrichter werden ca. 200 ml Drehschieberpumpenöl (ein B-Öl der Fa. Vacuubrand) vorgelegt.

Das Öl wird für t = 1h bei p = 0,2 mbar auf T = 250°C erhitzt, um es flüchtigen Bestandteilen zu reinigen.

Anschließend werden 110,5g Methyl-(dimethoxymethylsilylpropyl)-carbamat in den Tropftrichter eingewogen und das Öl bei p = 38 mbar auf T = 315 °C erhitzt. Danach wird das Carbamat sehr langsam zugegeben, wobei darauf zu achten ist, dass nur ein mäßiger Rückfluss von der Destillationskolonne ausgeht. Außerdem soll die Temperatur während der gesamten Zulaufzeit nicht unter 300°C sinken.

Die Kopftemperatur der Destillationskolonne beträgt vorzugsweise zwischen 93-103 °C.

Ausbeute bis Gew.-90%.

Beispiele

Polymer I (ausschl. -Dimethoxymethylsilylfunktionalisierung)

328 g (18 mmol) Polypropylenglykol 18000 (OHZ = 6,2) (Acclaim 18200 N, Bayer MaterialScience AG, 51368 Leverkusen) werden in einem 500 ml Dreihalskolben bei 80°C im Vakuum getrocknet.

Anschließend werden unter Stickstoffatmosphäre bei 80°C 0,07 g Dibutylzinndilaurat und 9,1 g (44 mmol) 3-Isocyanatopropylmethyldimethoxysilan zugegeben und eine Stunde bei 80°C gerührt.

Die entstandene Präpolymermischung wird abgekühlt und mit 7,0 g

N-Trimethoxysilylmethyl-O-methylcarbamat (Geniosil XL 63, CAS-Nr: [23432-64-6], Wacker Chemie AG, D-81737 München) und 5,3 g einer Mischung (Tinuvin 765, Ciba Spec. Chem., D-68623 Lampertheim) aus 70 Gew.-% Bis(1, 2, 2, 6, 6-pentamethyl-4-piperidyl)sebacat und 30 Gew.-% Methyl-1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidylsebazat versetzt.

Das Produkt wird feuchtigkeitsdicht unter Stickstoffatmosphäre in einem Glasgefäß gelagert, bevor es gemäß der allgemeinen Vorschrift zu einer härtbaren Zusammensetzung weiterverarbeitet wird.

Polymer II (80 Gew.-% -Dimethoxy-, 20 Gew.-% -Dimethoxy-methylsilylfunktionalisierung)

328 g (18 mmol) Polypropylenglykol 18000 (OHZ = 6,2) werden in einem 500 ml Dreihalskolben bei 80°C im Vakuum getrocknet. Anschließend werden unter Stickstoffatmosphäre bei 80°C 0,07 g Dibutylzinndilaurat, 7,0 g (35 mmol) 3-Isocyanatopropylmethyldimethoxysilan und 1,6 g (9 mmol) 1-Isocyanatomethylmethyldimethoxysilan (Geniosil XL 42, CAS-Nr. [406679-89-8], Wacker Chemie AG, D-81737 München) zugegeben und eine Stunde bei 80°C gerührt.

Die entstandene Präpolymermischung wird abgekühlt und mit 7,0 g Geniosil XL 63 und 5,3 g einer Mischung (Tinuvin 765) aus 70 Gew.-% Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl) sebacat und 30 Gew.-% Methyl-1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidylsebazat versetzt.

Das Produkt wird feuchtigkeitsdicht unter Stickstoffatmosphäre in einem Glasgefäß gelagert, bevor es gemäß der allgemeinen Vorschrift zu einer härtbaren Zusammensetzung weiterverarbeitet wird.

Polymer III (50 Gew.-% -Dimethoxy-, 50 Gew.-% -Dimethoxy-methylsilylfunktionalisierung)

330 g (18 mmol) Polypropylenglykol 18000 (OHZ = 6,2) werden in einem 500 ml Dreihalskolben bei 80°C im Vakuum getrocknet. Anschließend werden unter Stickstoffatmosphäre bei 80°C 0,07 g Dibutylzinndilaurat, 4,4 g (22 mmol) 3-Isocyanatopropylmethyldimethoxysilan und 4,1 g (22 mmol) 1-Isocyanatomethylmethyldimethoxysilan (Geniosil XL 42) zugegeben und eine Stunde bei 80°C gerührt. Die entstandene Präpolymermischung wird abgekühlt und mit 7,0 g Geniosil XL 63 und 5,3 g einer Mischung (Tinuin 765) aus 70 Gew.-% Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl) sebacat und 30 Gew.-% Methyl-1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidylsebazat versetzt.

Das Produkt wird feuchtigkeitsdicht unter Stickstoffatmosphäre in einem Glasgefäß gelagert, bevor es gemäß der allgemeinen Vorschrift zu einer härtbaren Zusammensetzung weiterverarbeitet wird.

Polymer IV (20 Gew.-% -Dimethoxy-, 80 Gew.-% -Dimethoxy-methylsilylfunktionalisierung)

330 g (18 mmol) Polypropylenglykol 18000 (OHZ = 6,2) werden in einem 500 ml Dreihalskolben bei 80°C im Vakuum getrocknet. Anschließend werden unter Stickstoffatmosphäre bei 80°C 0,07 g Dibutylzinndilaurat, 1,7 g (9 mmol) 3-Isocyanatopropylmethyldimethoxysilan und 6,5 g (35 mmol) 1-Isocyanatomethylmethyldimethoxysilan (Geniosil XL 42) zugegeben und eine Stunde bei 80°C gerührt.

Die entstandene Präpolymermischung wird abgekühlt und mit 7,0 g Geniosil XL 63 und 5,3 g einer Mischung (Tinuin 765) aus 70 Gew.-% Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl) sebacat und 30 Gew.-% Methyl-1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidylsebazat versetzt.

Das Produkt wird feuchtigkeitsdicht unter Stickstoffatmosphäre in einem Glasgefäß gelagert, bevor es gemäß der allgemeinen Vorschrift zu einer härtbaren Zusammensetzung weiterverarbeitet wird.

Polymer V (ausschl. -Dimethoxy-methylsilylfunktionalisierung)

328 g (18 mmol) Polypropylenglykol 18000 (OHZ = 6,2) werden in einem 500 ml Dreihalskolben bei 80°C im Vakuum getrocknet. Anschließend werden unter Stickstoffatmosphäre bei 80°C 0,07 g Dibutylzinndilaurat, 8,1 g (44 mmol) 1-Isocyanatomethylmethyldimethoxysilan zugegeben und eine Stunde bei 80°C gerührt.

Die entstandene Präpolymermischung wird abgekühlt und mit 7,0 g Geniosil XL 63 und 5,3 g einer Mischung (Tinuin 765) aus 70 Gew.-% Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl) sebacat und 30 Gew.-% Methyl-1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidylsebazat versetzt.

Das Produkt wird feuchtigkeitsdicht unter Stickstoffatmosphäre in einem Glasgefäß gelagert, bevor es gemäß der allgemeinen Vorschrift zu einer härtbaren Zusammensetzung weiterverarbeitet wird.

Polymer V1 - Vergleichsbeispiel (nur -Trimethoxysilylfunktionalisierung)

328 g (18 mmol) Polypropylenglykol 18000 (OHZ = 6,2) werden in einem 500 ml Dreihalskolben bei 80°C im Vakuum getrocknet. Anschließend werden unter Stickstoffatmosphäre bei 80°C 0,07 g Dibutylzinndilaurat, 8,9 g (44 mmol) 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan (Geniosil GF 40) zugegeben und eine Stunde bei 80°C gerührt.

Die entstandene Präpolymermischung wird abgekühlt und mit 7,0 g Geniosil XL 63 und 5,3 g einer Mischung (Tinuin 765) aus 70 Gew.-% Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl) sebacat und 30 Gew.-% Methyl-1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidylsebacat versetzt.

Das Produkt wird feuchtigkeitsdicht unter Stickstoffatmosphäre in einem Glasgefäß gelagert, bevor es gemäß der allgemeinen Vorschrift zu einer härtbaren Zusammensetzung weiterverarbeitet wird.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der erfindungsgemäßen härtbaren Zusammensetzungen:

25 Gew.-% der in den Beispielen hergestellten Polymermischung werden anschließend in einem Rührkessel mit 20 Gew.-% Diisoundecylphthalat in einem Speedmixer 30 s innig vermengt.

In diese Mischung werden nacheinander 45 Gew.-% gefälltes Calciumcarbonat (je 50 % Socal U1S2 und Omya BLP3), 3,35 Gew.-% stabilisiertes Titandioxid vom Rutiltyp (Kronos 2056), 1,5 Gew.-% Vinyltrimethoxysilan (Wacker Geniosil XL10), 0,95 Gew.-% 3-Aminopropyltrimethoxysilan (Wacker Geniosil GF96) sowie 0,05 Gew.-% Dibutylzinndilaurat eingebracht und das so entstandene Gemenge für 30 s in einem Speedmixer innig vermengt.

Prüfbedingungen

Die Polymere wurden jeweils mit 1 Gew.-% N-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan (Geniosil GF 40, Wacker Chemie AG) und 0,2 Gew.-% Metatin 740 versetzt. Von diesen Mischungen wurde die Hautbildungszeit (Skin over time / SOT) und die Zeit zur Ausbildung einer klebfreien Schicht (Tack free time / TFT) ermittelt.

Weiterhin wurden die oben genannten Mischungen mit einer Schichtstärke von 2 mm auf mit Polyetherfolie bespannte Glasplatten aufgetragen. Aus diesen Filmen wurden nach 7 Tagen Lagerung (23°C, 50% relative Luftfeuchtigkeit) Probenkörper (S2-Knochen) ausgestanzt und die mechanischen Daten (Module, Dehnung, Rückstellvermögen) nach DIN EN 27389 und DIN EN 28339 bestimmt.

Auswertung

Den Ergebnissen in Tabelle 1 kann entnommen werden, dass die Dehnbarkeit von Fugendichtmassen mit einer physikalischen Mischung verschieden funktionalisierter silanvernetzender Polymere (VI, VII) zu gleichen Teilen (VI) besser ist als die solcher, die nur ein silanvernetzendes Polymer (I, V) enthalten.

Bei den erfindungsgemäßen Beispiele (II)-(VII) wurden deutlich kürzere Härtungszeiten beobachtet als bei der Vergleichsformulierung (Bsp. V1). Besonders hohe Dehnbarkeiten weisen Fugendichtmassen gemäß Bsp. (II)-(IV) auf.

Beispiel (III) weist sowohl eine sehr hohe Dehnbarkeit, als auch eine hohe Bruch- und Reißfestigkeit und damit eine besonders vorteilhafte Kombination an Eigenschaften auf.

Tabelle 1: Fugendichtmassen

Polymer Nr.	V1	I	II	III	IV	V	VI	VII
Polymergerüst	PPG 18000							
-Dimethoxysilylendgruppen* [%]	-	100	80	50	20	-	50	20
α -Dimethoxysilylendgruppen* [%]	-	-	20	50	80	100	50	80
-Trimethoxysilylendgruppen* [%]	100	-	-	-	-	-	-	-
Viskosität (mPa.s / 23°C / sp.7 / 50rpm)	~30.000	25.760	28.480	30.640	32.960	32.000	n. b.	n. b.
Bruchfestigkeit [N/mm ²]	1,08	X	0,48	0,89	1,03	0,95	1,03	1,10
Dehnung [%]	215%	X	506%	468%	454%	332%	265%	205%
E- 50 [N/mm ²]	0,58	X	0,10	0,18	0,25	0,31	0,43	0,46
E- 100 [N/mm ²]	0,74	X	0,17	0,30	0,37	0,45	0,60	0,65

* bezogen auf die funktionellen Gruppen (Endgruppen) des Polymergerüsts

n.b. = nicht bestimmt

x = keine Messung möglich, da nach 7 Tagen nicht ausgehärtet.

E-50 und E-100 bedeuten die Elastizitätsmodule bei einer Prüfkörperdehnung um 50 bzw. 100 %.

Patentansprüche

1. Härtbare Zusammensetzung, umfassend

- a) ein Polymer P mit mindestens zwei Endgruppen der folgenden Formeln (I) und (II)



und / oder

- b) zwei Polymere P₁ und P₂, wobei das Polymer P₁ Endgruppen der folgenden Formel (I)



und das Polymer P₂ Endgruppen der folgenden Formel (II)



aufweist, wobei

A eine bivalente Bindegruppe bedeutet,

K¹, K² unabhängig voneinander für eine bivalente aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe steht, die eine Hauptkette von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen aufweist, wobei die Kohlenwasserstoffgruppen K¹, K² verschieden sind,

X, Y unabhängig voneinander für eine Hydroxygruppe oder eine hydrolysebare Gruppe stehen,

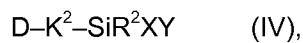
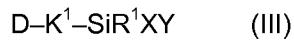
R¹, R² jeweils unabhängig voneinander für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen stehen, und

m die Werte 0 oder 1 annimmt.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass K² eine um mindestens ein Kohlenstoffatom längere Hauptkette aufweist als K¹.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass K¹ für -CH₂- steht.

4. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass K² für -(CH₂)₃- steht.
5. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass X und Y jeweils für eine hydrolysebare Gruppe ausgewählt aus -Cl, -O-C(=O)R³, -OR³ steht, wobei R³ für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen steht.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass R³ für -CH₃ oder -C₂H₅ steht.
7. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ und R² unabhängig voneinander für -CH₃ oder -C₂H₅ stehen.
8. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
 - c) X und Y und/oder
 - d) R¹ und R² gleich sind.
9. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die bivalente Bindegruppe A eine Amid-, Carbamat-, Harnstoff-, Imino-, Carboxy-, Carbonat-, Thio-, Mercapto- oder Sulfonatgruppe oder ein Sauerstoffatom, insbesondere eine Urethangruppe bedeutet.
10. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere P, P₁, P₂ jeweils ein Polymergerüst aufweisen, das jeweils ausgewählt ist aus Alkydharzen, (Meth-)acrylaten und (Meth-)acrylamiden sowie deren Salzen, Phenolharzen, Polyalkylenen, Polyamiden, Polycarbonaten, Polyolen, Polyethern, Polyestern, Polyurethanen, Vinylpolymeren, Siloxane sowie Copolymeren bestehend aus mindestens zwei der vorgenannten Polymerklassen, insbesondere Polyethylenoxid und/oder Polypropylenoxid.
11. Zusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Molekulargewicht M_n des Polymergerüsts zwischen 3000 und 50000 g/mol beträgt.
12. Verfahren zur Herstellung einer härtbaren Zusammensetzung, bei dem man
 - a) ein Polymer P' mit einem Polymergerüst mit mindestens zwei terminalen funktionellen Gruppen C und
 - b) zwei Verbindungen mit gegenüber C reaktiven funktionellen Gruppen D der allgemeinen Formeln (III) und (IV),



miteinander umsetzt,

wobei die Stoffe (III) und (IV) bei der Umsetzung gleichzeitig oder zuerst Verbindung (IV) und danach Verbindung (III) in kurzem zeitlichem Abstand zu dem Polymer P' zugegeben werden,

wobei C und D aus einer der Gruppen

- $-OH$, $-NHR^4$, $-NH_2$, $-Cl$, $-Br$, $-SH$ und
- $-NCO$, $-NCS$, $-C(=O)Cl$, $-C(=O)OR^5$

ausgewählt sind, und

C und D nicht derselben Gruppe angehören,

K^1 , K^2 unabhängig voneinander für eine bivalente aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe steht, die eine Hauptkette von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen aufweist, wobei die Kohlenwasserstoffgruppen K^1 , K^2 verschieden sind,

X, Y unabhängig voneinander für eine Hydroxygruppe oder eine hydrolysebare Gruppe stehen,

R^1 , R^2 , R^4 , R^5 jeweils unabhängig voneinander für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen stehen.

13. Verfahren zur Herstellung einer härtbaren Zusammensetzung, bei dem man zunächst

a) ein Polymer P' mit einem Polymergerüst mit mindestens zwei terminalen funktionellen Gruppen C mit der Verbindung (III)



getrennt hiervon

b) ein Polymer P'' mit einem Polymergerüst mit mindestens zwei terminalen funktionellen Gruppen C mit der Verbindung (IV)



umsetzt, und

c) anschließend die Reaktionsprodukte aus Schritt a) und Schritt b) miteinander vermischt,

wobei C und D aus einer der Gruppen

- $-\text{OH}$, $-\text{NHR}^4$, $-\text{NH}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{SH}$ und
- $-\text{NCO}$, $-\text{NCS}$, $-\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$, $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}^5$

ausgewählt sind, und

C und D nicht derselben Gruppe angehören,

K^1 , K^2 unabhängig voneinander für eine bivalente aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe steht, die eine Hauptkette von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen aufweist, wobei die Kohlenwasserstoffgruppen K^1 , K^2 verschieden sind,

X, Y unabhängig voneinander für eine Hydroxygruppe oder eine hydrolysierbare Gruppe stehen,

R^1 , R^2 , R^4 , R^5 jeweils unabhängig voneinander für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen stehen.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren bei erhöhter Temperatur, insbesondere in einem Bereich von 60 bis 100 °C durchgeführt wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der funktionellen Gruppen D zu funktionellen Gruppen C zwischen 3:1 bis 1:1, insbesondere zwischen 2:1 und 1,3:1 beträgt.
16. Zusammensetzung herstellbar durch ein Verfahren nach Anspruch 12 bis 15.
17. Zubereitung, enthaltend eine Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 11 oder Anspruch 16.
18. Zubereitung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung ferner mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe umfassend Weichmacher, Stabilisatoren, Antioxidantien, Katalysatoren, Füllstoffe, Reaktivverdünner, Trockenmittel, Haftvermittler und UV-Stabilisatoren, rheologische Hilfsmittel, Lösungsmittel enthält.
19. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11 oder Anspruch 16, oder einer Zubereitung nach Anspruch 17 oder Anspruch 18 als Kleb- oder Dichtstoff.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/060483

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G65/00 C08G65/30

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/068501 A (HENKEL LOCTITE CORP [US]; HENKEL KGAA [DE]; LIM THOMAS F [US]; BACHON) 6 September 2002 (2002-09-06) claims 1-18 paragraphs [0001], [0007] Beispiele	1-18
A	EP 0 931 800 A (WITCO CORP [US] GEN ELECTRIC [US]) 28 July 1999 (1999-07-28) claims 1-10 paragraph [0018] paragraphs [0013], [0023] - [0031] Beispiele	1-19

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 November 2008

Date of mailing of the international search report

26/11/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kositza, Matthias

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/060483

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 0 354 472 A (HENKEL KGAA [DE]) 14 February 1990 (1990-02-14) claims 1,4,9 page 3, lines 33-47 Beispiele -----	1-19
A	WO 03/059981 A (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND [DE]; SCHINDLER WOLFRAM [DE]; SCHEIM UWE [D]) 24 July 2003 (2003-07-24) claims 1,6 Beispiele -----	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/060483

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 02068501	A	06-09-2002	AT DE EP ES	370179 T 60221812 T2 1373363 A2 2292747 T3	15-09-2007 10-04-2008 02-01-2004 16-03-2008
EP 0931800	A	28-07-1999	AU AU BR CN DE DE JP SG US	762333 B2 1323199 A 9900123 A 1229804 A 69920986 D1 69920986 T2 11279249 A 70148 A1 5990257 A	26-06-2003 12-08-1999 01-02-2000 29-09-1999 18-11-2004 10-03-2005 12-10-1999 25-01-2000 23-11-1999
EP 0354472	A	14-02-1990	AU DE WO	3984589 A 3827464 A1 9001507 A1	05-03-1990 22-02-1990 22-02-1990
WO 03059981	A	24-07-2003	CN DE EP JP US	1615323 A 10201703 A1 1465936 A1 2005514504 T 2005119421 A1	11-05-2005 07-08-2003 13-10-2004 19-05-2005 02-06-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/060483

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08G65/00 C08G65/30

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08G

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/068501 A (HENKEL LOCTITE CORP [US]; HENKEL KGAA [DE]; LIM THOMAS F [US]; BACHON) 6. September 2002 (2002-09-06) Ansprüche 1-18 Absätze [0001], [0007] Beispiele	1-18
A	EP 0 931 800 A (WITCO CORP [US] GEN ELECTRIC [US]) 28. Juli 1999 (1999-07-28) Ansprüche 1-10 Absatz [0018] Absätze [0013], [0023] - [0031] Beispiele	1-19



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 Berutzung, eine Aussstellung 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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17. November 2008

26/11/2008

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kositza, Matthias

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/060483

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	EP 0 354 472 A (HENKEL KGAA [DE]) 14. Februar 1990 (1990-02-14) Ansprüche 1,4,9 Seite 3, Zeilen 33-47 Beispiele -----	1-19
A	WO 03/059981 A (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND. [DE]; SCHINDLER WOLFRAM [DE]; SCHEIM UWE [D] 24. Juli 2003 (2003-07-24) Ansprüche 1,6 Beispiele -----	1-19

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/060483

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 02068501	A	06-09-2002	AT DE EP ES	370179 T 60221812 T2 1373363 A2 2292747 T3	15-09-2007 10-04-2008 02-01-2004 16-03-2008
EP 0931800	A	28-07-1999	AU AU BR CN DE DE JP SG US	762333 B2 1323199 A 9900123 A 1229804 A 69920986 D1 69920986 T2 11279249 A 70148 A1 5990257 A	26-06-2003 12-08-1999 01-02-2000 29-09-1999 18-11-2004 10-03-2005 12-10-1999 25-01-2000 23-11-1999
EP 0354472	A	14-02-1990	AU DE WO	3984589 A 3827464 A1 9001507 A1	05-03-1990 22-02-1990 22-02-1990
WO 03059981	A	24-07-2003	CN DE EP JP US	1615323 A 10201703 A1 1465936 A1 2005514504 T 2005119421 A1	11-05-2005 07-08-2003 13-10-2004 19-05-2005 02-06-2005