



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 103 15 944 A1 2004.10.14

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 103 15 944.4

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C09D 183/10

(22) Anmeldetag: 06.04.2003

C08G 18/80

(43) Offenlegungstag: 14.10.2004

(71) Anmelder:

NTC Nano Tech Coatings GmbH, 66636 Tholey,  
DE; Fluorochemika LLC, Wilmington, Del., US

(74) Vertreter:

Mutzbauer, H., Dipl.-Chem., Dr.rer.nat., Pat.-Anw.,  
67098 Bad Dürkheim

(72) Erfinder:

Erfinder wird später genannt werden

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Mischungen von Polymeren mit oder ohne reaktive Gruppen mit polymerisierbaren Oligomeren auf der Grundlage von Hydrolyseprodukten von Organosilanen und deren Herstellung**

(57) Zusammenfassung: Mischung von Kondensationsprodukten von Organosilanolen mit Fadenmoleküle bildenden organischen Polymeren, die ein Kondensationsprodukt der Hydrolyseprodukte eines Organosilans der allgemeinen Formel  $R_1^a R_2^b SiX_{(4-a-b)}$  enthalten, in der  $R^1$  für einen nicht hydrolysierbaren Rest,  $R^2$  für einen eine funktionelle Gruppe tragenden, nicht hydrolysierbaren Rest und X für gleiche oder verschiedene Reste steht, ausgewählt aus der Hydroxylgruppe und hydrolysierbaren Substitutionsprodukten einer Hydroxylgruppe, wobei  $a = 0$  oder  $1$ ,  $b = 0$  bis  $3$  und  $a + b = 1$ ,  $2$  oder  $3$  sind, wobei mindestens einer der Substituenten  $R^2$  eine Epoxygruppe als funktionelle Gruppe aufweist.

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft Polymergemische und deren Herstellung durch Umsetzung von Polymeren mit oder ohne reaktive Gruppen mit polymerisierbaren Oligomeren auf der Grundlage von Hydrolyseprodukten von Organosilanen:

Es ist bekannt, dass auf der Grundlage von organisch modifizierten, vernetzten Polysiloxanen Beschichtungen hergestellt werden können, die wertvolle physikalische und chemische Eigenschaften haben, auf verschiedenen Untergründen (Metalle; Keramik; Polymere; Glas) hervorragend haften und mechanisch und chemisch widerstandsfähig sind, z.B. gegen Abrieb und gegen die Einwirkung vieler Chemikalien.

**[0002]** Diese Beschichtungen werden über den sog. Sol-Gel-Prozess hergestellt. Dabei hydrolysiert man Alkoxy silane und gewinnt wässrige Sole von meist oligomeren, zeitweise stabilen, kondensationsfähigen Organosilanolen, die schließlich in Gele übergehen. Die Gele bilden, wenn sie auf ein Substrat aufgebracht worden sind, durch weiteren Wasser- oder Lösungsmittelverlust entsprechende Überzüge. Eine Beschreibung des Sol-Gel-Verfahrens, das für die vorliegende Erfindung eine ausreichende Einführung und Offenbarungsgrundlage darstellt, findet sich z.B. in der DE-A1-43 38 360. Verschiedene Abwandlungen des Verfahrens bzw. der hierfür geeigneten Zusammensetzungen sind auch in WO 95/13326 und WO 97/20005 beschrieben, die eine zusätzliche Information zum Hintergrund zur weiteren Erläuterung der nachstehend beschriebenen Erfindung liefern.

**[0003]** Das als Sol erhaltene Hydrolysat kann modifiziert, d.h. mit Zusätzen versehen werden und eignet sich als Beschichtungsmittel, das nach dem Aufbringen auf ein Substrat durch Lösungsmittelverlust in ein Gel übergeht und schließlich thermisch zu einem festhaftenden, normalerweise durchsichtigen Überzug verdichtet werden kann. Aus diesem Grunde wurden Polysiloxan-Gele bisher z.B. als Überzüge zur Verbesserung der Kratzfestigkeit optischer organischer Gläser verwendet.

**[0004]** Die bisherigen Anwendungen haben sich, vor allen Dingen wegen des relativ hohen Preises der Rohstoffe, weitgehend auf Beschichtungen empfindlicher Oberflächen, z.B. Brillengläsern aus organischen Polymeren, zur Verbesserung der Kratzfestigkeit beschränkt.

**[0005]** Die Kosten der Rohstoffe führen dazu, dass nach Möglichkeiten der Verbilligung bei gleichzeitiger Erhaltung der im Vergleich zu organischen Polymeren relativ großen Härte der Polysiloxan-Gele und der einfachen Anwendungstechnologie gesucht wird.

**[0006]** Ein an sich naheliegender Weg zur Erzielung verbesserter Eigenschaften von Polymeren bei

gleichzeitiger Kosteneinsparung wäre die Mischung wertvoller Komponenten mit preiswerteren Mischungspartnern. Ein wesentliches Hindernis für die Bildung polymerer Mischungen mit Eigenschaften, die wertvoller sind als die der zugrundeliegenden Mischungspartner, ist die thermodynamisch begründbare Tatsache, dass echte Mischungen von unterschiedlichen Fadenmolekülen oder molekularen Netzwerken nur selten vorkommen, was mit der geringen Mischungsentropie, verglichen mit Mischungen niedermolekularer Partner, bei ihrer Bildung begründet wird. Anschaulich gesprochen, bilden Polymere wesentlich leichter Lösungen artgleicher Fadenmoleküle untereinander als solche mit artfremden Fadenmolekülen, sodass Mischungen unterschiedlicher Polymerer in der Regel aus nebeneinanderliegenden Domänen der Mischungspartner in reiner Form bestehen. Dies muss offensichtlich in erhöhtem Maße für Polymere gelten, die keine Fadenmoleküle, sondern vernetzte Haufwerke bilden. Daher ist die Mischung unterschiedlicher Polymerer als Mittel zur Erzielung günstiger Eigenschaftskombinationen normalerweise nicht nahegelegt.

**[0007]** Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, organisch modifizierte anorganischen Systeme auf der Grundlage von organisch modifizierten, vernetzten Polysiloxanen zu schaffen, die in ihrer Härte deutlich über dem der im Stand der Technik beschriebenen Materialien liegen. Darüber hinaus sollen die Systeme auch die Herstellung stabiler d.h. lagerfähiger, zur Herstellung von Beschichtungen geeigneter Zwischenprodukte mit während der Lagerung konstanten Eigenschaften und die Einstellung variabler oberflächenphysikalischer und oberflächenchemischer Eigenschaften ermöglichen, wie z.B. Hydrophilie oder Hydrophobie, auch in Kombination mit Oleophobie.

**[0008]** Es ist auch eine Aufgabe der Erfindung, Polymermischungen auf der Grundlage von mechanischen Mischungen oligomerer, zeitweise stabiler, kondensationsfähiger Organosilanole mit Fadenmoleküle bildenden Polymeren herzustellen, durch Bildung von vernetzten interpenetrierenden Polymeren (sogenannte Interpenetrating Networks; IPN), wobei das Ziel ist, anorganisch/organische Netzwerke in organischen Polymerstrukturen zu bilden. Bekannte IPNs bestehen aus Polymermischungen (Blends) unterschiedlicher organischer Polymere, die nicht miteinander vernetzt sind. Ob das Ziel, molekulare Mischungen zu erhalten, wissenschaftlich gesehen erreicht wird, ist dabei nebensächlich, sofern die erzielten Mischungen dauerhaft stabil sind und gleichzeitig wertvolle mechanische und/oder chemische Eigenschaften besitzen.

**[0009]** Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass gewisse kondensationsfähige Organosilanole – gegebenenfalls in Gegenwart bestimmter wei-

terer Kondensationsteilnehmer – sowohl in vorgebildete Polymere ohne reaktive Gruppen, wie z. B. Polyethylen oder Polypropylen als auch in vorgebildete Polymere mit reaktiven Gruppen, wie z.B. Polyamid oder Polyethylenterephthalat (PET) eingeführt werden können, wobei die beobachteten physikalischen Eigenschaften der erhaltenen Mischungen nahe legen, dass anorganisch-organische Netzwerke gebildet werden. Die Organosilanol-Kondensate werden dabei anscheinend nicht oder nicht durchweg chemisch an das artfremde organische Netzwerk angebunden, sondern durchdringen dessen organisches Polymergerüst. Als weitere Kondensationsteilnehmer dienen dabei im Falle der Polymeren ohne reaktive Gruppen bevorzugt sog. blockierte mehrwertige Isocyanate, die z.T. bereits als Handelsprodukte verfügbar sind.

**[0010]** Unmittelbarer Erfindungsgegenstand sind Mischungen der vorstehenden Art und deren Herstellung durch Kondensation von Organosilanolen in Gegenwart der – vorzugsweise geschmolzenen oder gelösten – fremden Polymeren.

**[0011]** Die erfindungsgemäße Herstellung der Mischungen kann z. B. durch gemeinsame Extrusion einer (organischen) Polymerschmelze mit der wässrigen anorganisch-organischen Silanolphase geschehen, wobei die Organosilanole in das organische Polymere eingemischt werden. Bei der Extrusionstemperatur entweicht das noch vorhandene bzw. bei der Weiterkondensation der Silanole gebildete Wasser und es kommt gleichzeitig zur Ausbildung der anorganisch/organischen Hybridpolymerstruktur. Dadurch entsteht nach der Vorstellung der Erfinder ein organisches Polymernetzwerk, das von einem zweiten, dem Hybridnetzwerk durchdrungen ist.

**[0012]** Kondensationsfähige Organosilanole, die sich zur Ausführung der Erfindung eignen, sind Hydrolyseprodukte eines Organosilans der allgemeinen Formel  $R^1_aR^2_bSiX_{(4-a-b)}$  oder eines davon abgeleiteten Oligomeren, wobei  $R^1$  für einen nicht hydrolysierbaren Rest,  $R^2$  für einen eine funktionelle Gruppe tragenden, nicht hydrolysierbaren Rest und  $X$  für gleiche oder verschiedene Reste steht, die ausgewählt sind aus der Hydroxylgruppe und hydrolysierbaren Substitutionsprodukten einer Hydroxylgruppe, und wobei  $a$  einen Wert von 0 oder 1,  $b$  einen Wert von 0 bis 3 und  $a$  und  $b$  zusammen den Wert 1, 2 oder 3 haben, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Substituenten  $R^2$  eine Epoxygruppe als funktionelle Gruppe aufweist. Ein besonders bevorzugtes Beispiel für ein erfindungsgemäß geeignetes Organosilan ist  $\gamma$ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, das im Handel erhältlich ist. Ein anderes mit Vorteil zu wendendes Silan ist z.B. 3,4-Epoxyhexylethyl-trimethoxysilan.

**[0013]** Die kondensationsfähigen Organosilanole,

die schließlich in Gele übergehen und bisher im Wesentlichen zur Herstellung von Beschichtungen dienen können, treten bei dem sog. Sol-Gel-Prozess auf, bei dem man Organosilane (Alkoxy silane), die ihrerseits durch Umsetzen von Silanen mit Metall-Alkoxydien, wie z.B. Aluminiumpropylat oder -butylat erhalten werden können, hydrolysiert, wobei wässrige Sole von meist oligomeren, zeitweise stabilen, kondensationsfähigen Organosilanolen gebildet werden, die schließlich in Gele übergehen. Die Gele bilden schließlich durch weiteren Wasser- oder Lösungsmittelzug z.B. Überzüge. Zur Herstellung eines Sols wird somit mindestens ein Organosilan der vorstehenden Formel, gegebenenfalls zusammen mit bis zu 50 Gew.-% eines Silans der allgemeinen Formel  $SiX_4$ , in der  $X$  die vorstehende Bedeutung hat, zu – mindestens teilweise – oligomeren Silanolen hydrolysiert bzw. polykondensiert.

**[0014]** Das als Sol erhaltene Hydrolysat kann weiter modifiziert, d.h. mit weiteren Zusätzen versehen werden und wurde bisher z.B. als Beschichtungsmittel eingesetzt, das nach dem Aufbringen auf einem Substrat in ein Gel überführt und schließlich thermisch verdichtet werden kann.

**[0015]** Das verblüffend einfache Herstellverfahren für die erfindungsgemäßen Mischungen besteht darin, dass die durch Hydrolyse und Kondensation von Organosilanen gebildeten Silanol-Oligomeren, d.h. Kondensate, die vermutlich sog. "nanoskalige" Partikel, d.h. Partikel einer Größe im Nanometerbereich bilden, während ihrer Weiterkondensation unmittelbar in die dargebotene Matrix der vorgebildeten Mischungspartner eingelagert werden, wobei keine Mischung im Sinne einer gegenseitigen Lösung stattfinden muss (was aus den obengenannten Gründen thermodynamisch nur ausnahmsweise möglich ist), sondern die Vorstellung besteht, dass lokale Domänen mit bestimmten Partikeldurchmessern und -strukturen gebildet werden, ähnlich wie dies z.B. aus der Morphologie der schlagzähnen Polymeren (ABS, HIPS, vgl. z.B. Echte, Handbuch der Technischen Polymerchemie, Weinheim 1993) bekannt ist. Diese Vorstellung soll jedoch die Erfindung in keiner Weise beschränken oder interpretieren. Die Partikeldurchmesser können durch Wahl geeigneter Katalysatoren gezielt gesteuert werden (die Hydrolyse bevorzugt niedrige pH-Werte, hoher pH-Wert oder z. B. Fluorid als Katalysator fördert die Kondensation).

**[0016]** Das Sol-Gel-Verfahren wird somit erfindungsgemäß in Gegenwart von vorgebildeten fremden Polymeren durchgeführt und der Einlagerungsprozess der gebildeten Organosiloxane gegebenenfalls durch die Anwesenheit weiterer Mischungspartner unterstützt. Bei der Mischung mit Polymeren, die eine nur geringe Affinität zu den Organosilanolkondensaten haben (als typisches Beispiel sei Polypropylen genannt) ist die Zugabe von Isocyanaten als

weiteren Mischungspartnern empfehlenswert. Es ist möglich, die Reaktivität von Isocyanaten zu verringern, um diese besser handhaben zu können, indem man die Isocyanatgruppen inaktiviert. Die Umsetzungen verlaufen dann im Allgemeinen nicht bei Raumtemperatur. Erfindungsgemäß setzt man "blockierte" Isocyanate ein (in älteren Veröffentlichungen auch "verkappte" Isocyanate genannt). Das Isocyanat wird dabei durch Umsetzung mit einem geeigneten Mittel zu einer reversibel spaltbaren Verbindung so verändert, dass es bei Raumtemperatur mit Polyolen (normalerweise OH-terminierte Polyester oder Acrylate) oder (organisch-polymeren) Epoxiden nicht mehr reagiert. Blockierte Isocyanate sind bei Raumtemperatur stabil, auch wenn sie mit Polyolen gemischt werden. Erst bei erhöhten Temperaturen wird das Blockierungsmittel abgespalten und die chemische Reaktion kann unter Bildung von Polyurethanen und/oder Polyharnstoffen einsetzen. Das wieder freigesetzte Blockierungsmittel bleibt im Endprodukt oder wird nachträglich verdunstet. Auch Emulsionen von blockierten Isocyanaten können hierzu verwendet werden. Blockierte Isocyanate gelten als isocyanatfrei – ein wichtiger Faktor für Gesundheit und Sicherheit.

**[0017]** Die Umsetzung von blockierten Isocyanaten mit Silanolen scheint so zu verlaufen, wie dies allgemein von der Umsetzung mehrwertiger Isocyanate mit mehrwertigen Alkoholen oder Phenolen bekannt ist, d. h. unter Bildung von Urethan-Verknüpfungen, was zu den bekannten Polyurethanen führt.

**[0018]** Die zur Herstellung von Polykondensaten vom Polyurethantyp verwendeten Polyisocyanate können mono-, di- oder trifunktional sein. Genannt seien beispielsweise 1,6-Hexamethylen-diisocyanat (HDI); Isocyanurat von 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI-Trimer); Biuret von 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI-Biuret); Isophorondiisocyanat (IPDI); Isocyanurat von Isophorondiisocyanat (IPDI-Trimer); Tetramethylenyldiisocyanat (TMXDI); Melaminadukte. Viele Isocyanate, die sich zur Blockierung eignen, sind handelsüblich. Gegenwärtig sind beispielsweise die folgenden Handelsprodukte erhältlich, die mit Vorteil zu verwenden sind: Desmodur® BL-Typen (Bayer AG), z. B. Desmodur BL 1100, Desmodur BL 1265 MPAX; Vestanat®-Typen (Degussa-Hüls, Creanova-Lackrohstoffe), z. B. Vestanat B 1370; Additol®-Typen (Vianova Resins SpA), z. B. Additol XL 465; Trixene® BI-Typen (Baxenden Ltd.); und auch Emulsionen von blockierten Isocyanaten wie Halwendrol® EB 20140 W (Hüttenes-Albertus-Lackrohstoff GmbH).

**[0019]** Als Blockierungsmittel dienen Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen. Viele Blockierungsmittel enthalten nur ein einziges aktives Wasserstoffatom. Der aktive Wasserstoff muss zugänglich sein, also nicht sterisch behindert, und sehr stabil. Daher

sind stickstoffhaltige Stoffe meist gute Blockierungsmittel. In der Form -NH oder -NOH können sie aliphatisch oder aromatisch sein. Als Blockierungsmittel sind viele Agenzien möglich. Sehr oft werden Butanonime eingesetzt (z. B. Methyl-ethyl-ketoxim, MEKO). Weitere Agenzien sind: Diethylmalonat (DEM), Caprolactam (CAPA), 3,5-Dimethylpyrazol (DMP), 3-Methylpyrazol (3-MP), Pyrazol (Py), 4-Brom-3-methyl-pyrazol u.a.

**[0020]** Die Isocyanate werden mit den Blockierungsmitteln in ungefähr stöchiometrischem Verhältnis von Isocyanatgruppen zu aktiven Wasserstoffatomen umgesetzt und ergeben feste oder flüssige blockierte Isocyanate, meist mit einem geringen Lösemittelgehalt, um eine Verfestigung zu verhindern.

**[0021]** Die blockierten Isocyanate werden zu den hydrolysierten Epoxysilanen in bestimmtem Mengenverhältnis zugegeben. Es entstehen klare, leicht viskose Flüssigkeiten, die als Mischungspartner eingesetzt werden können.

Herstellbeispiel 1: 1-komponentiges Sol-Gel Grundsystem

**[0022]** 543,0 g  $\gamma$ -Glycidyloxypropyltrimethoxsilan (GPTS) werden vorgelegt und unter Rühren mit 49,0 g wässriger HCl (0,1 molar) versetzt. Bei der Umsetzung erwärmt sich der Ansatz innerhalb weniger Minuten und wird einphasig. Nach 10 Minuten werden 137,0 g Desmodur BL 3370 MPAX zugegeben und unter weiterem Rühren gelöst. Zum Einstellen der Viskosität wird 271 g Ethylacetat hinzugegeben. Der Ansatz ist wasserklar und leicht viskos.

Herstellbeispiel 2: 1-komponentiges wässriges Sol-Gel Grundsystem

**[0023]** 543,0 g GPTS werden im Ansatzgefäß vorgelegt und unter Rühren mit 49,0 g wässriger HCl (0,1 molar) versetzt. Bei der exothermen Reaktion erwärmt sich der Ansatz innerhalb weniger Minuten und wird einphasig. Nach 10 Minuten werden 250,0 g Trixene BI 7986 zugegeben und unter weiterem Rühren gelöst. Zum Einstellen der Viskosität wird 100 g Wasser hinzugegeben. Der Ansatz ist klar und leicht viskos.

Herstellbeispiel 3: (GPTS – Bisphenol A – blockiertes Isocyanat)

**[0024]** 535,0 g GPTS werden im Ansatzgefäß vorgelegt und unter Rühren mit 61,5 g HCl (0,1 molar) versetzt. Bei der exothermen Reaktion erwärmt sich der Ansatz innerhalb weniger Minuten und wird einphasig. Nach 10 Minuten werden 203,5 g Bisphenol-A langsam zugegeben und unter weiterem Rühren gelöst. Weiterhin werden 32,0 g eines blockierten Isocyanats (z. B. Desmodur BL 1265 MPAX) zuge-

geben. Die Aushärtung erfolgt während einer Stunde bei 160°C.

**[0025]** Die Mischung der eingesetzten Silanol-Oligomeren mit dem organischen Polymer kann z.B. geschehen durch

- Zugabe der Silanole zu einer Polymerschmelze,
- Zugabe der Silanole in eine Lösung des Polymers,
- Quellen des Polymers mit der kolloidalen Lösung der Silanole. Diese letztere Methode setzt natürlich voraus, dass in dem gewähltem System eine Quellung stattfindet, was gegebenenfalls durch einen Vorversuch zu ermitteln ist.

**[0026]** Die erfindungsgemäße Generierung der verschiedenen Netzwerke geschieht bevorzugt durch Zugabe der Silanole zu einer Polymerschmelze, also z. B. durch thermische Aktivierung mittels gemeinsamer Extrusion. Diese Methode ist bevorzugt, weil die gebildeten Mischungen ohnehin zweckmäßig in Granulat als Handelsform überführt werden, was bekanntlich durch Extrusion, Auspressen durch eine Lochdüse (Verstrangen) und nachfolgendes Zerkleinern mittels Heiß- oder Kaltabschlag geschieht.

**[0027]** Die Mischungen können durch übliche Additive (z. B. Weichmacher) modifiziert und an die jeweilige Aufgabe angepasst werden. Außerdem können sie Zusätze, wie Stabilisatoren, Füllstoffe oder Pigmente erhalten.

**[0028]** Als Netzwerkbildner ohne reaktive Gruppen sind z.B. organische Polymere geeignet wie Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polybutylen und deren Derivate; Polyphenylenoxid (PPO), Polystyrol (PS), Polyvinylchlorid (PVC), Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyvinylidenfluorid (PVDF), Kautschuke wie Neopren; Butyl-, isopren-Kautschuk, SBR; Massen auf der Grundlage von polymeren Organosiloxanen ("Silicone").

**[0029]** Als Netzwerkbildner mit reaktiven Gruppen sind z.B. organische Polykondensate geeignet wie Poly- $\epsilon$ -Amino-caprolactam (Nylon-6), Poly-hexamethylendiaminadipat (Nylon 6,6); polymere Phthalsäureester wie Polyethylenterephthalat (PET); Acrylpolymeren wie Polyacrylsäureester; Vinylpolymere wie Polyvinylbutyral (PVB); Polyglycole; Polysulfide; Polyurethane; Polytetrahydrofuran. Grundsätzlich ist auch die Verwendung von duroplastisch härtbaren Vorkondensaten wie Melamin-Formaldehyd-Vorkondensaten als Mischungspartner in Betracht zu ziehen.

**[0030]** Die erfindungsgemäßen Verfahren kann man demnach unterteilen in Reaktionen von Organosilanen mit Polymeren ohne reaktive Gruppen und solche mit Polymeren mit reaktiven Gruppen. Bei den letzteren wird vermutlich das Siloxan über Ppropfungsreaktionen an das Polymer gebunden oder ge-

gebenenfalls auch durch Copolymerisation in das Polymer eingebaut. Die Vernetzung erfolgt durch Feuchtigkeit in Gegenwart eines Katalysators. Dabei wird zuerst die organische Anbindung an das Polymer oder der Einbau in das organische Netzwerk durchgeführt und anschließend organisch vernetzt.

**[0031]** Polymere ohne reaktive Gruppen können gegebenenfalls dadurch mit Organosilanolen bzw. deren Kondensationsprodukten gemischt werden dass in einem ersten Schritt eine Copolymerisation von Vinyl- oder Methacrylsilanen über die reaktive organische Gruppe mit organischen Monomeren (z. B. Ethylen, Styrol) durch Peroxidinitiierung ausgelöst wird. In einem zweiten Schritt kann Hydrolyse und Kondensation der Alkoxyfunktion des Silans durch Luftfeuchtigkeit stattfinden. Bis zu 20 Gew.-% Silan führt zu einem einkomponentigen feuchtigkeitshärtenden Lack mit hoher Härte und Klarheit. Die anorganischen Verknüpfungen entstehen allmählich durch Kondensation bei Raumtemperatur.

**[0032]** Eine bevorzugte Möglichkeit der Herstellung ist ein Ein-Stufen-Prozess mit einem entsprechend ausgestatteten Extruder zur optimalen Vermischung und Ppropfung.

**[0033]** Eine weitere Möglichkeit der Herstellung ist ein Zwei-Stufen-Prozess in einem Standardextruder durch Ppropfung, wobei ein Masterbatch erhalten wird, der mit einem Hydrolyse-Katalysator versetzt sein sollte, Vermischung und gegebenenfalls Formgebung.

**[0034]** Die erfindungsgemäßen Mischungen können vielfältig eingesetzt werden. Sie eignen sich beispielsweise zur Herstellung von Formkörpern und Überzügen, die innerlich schmutz-, feuchte- oder Lösungsmittelabweisend ausgerüstet sind, zur Verbesserung vielfältiger Eigenschaften von Elastomeren und insbesondere auf dem Gebiet der Verwendung von Kautschuk, z.B. in der Reifenindustrie.

**[0035]** Eine neue Anwendung ist die Schaffung einer inneren Diffusionsbarriere für Stoffe, für die die betreffenden Polymermaterialien normalerweise durchlässig sind: Für diese Aufgabe derzeit bekannt ist z.B. das Beschichten von Polymerfolien (Polyester) mit anorganischen Materialien (PVD-Abscheidung von  $\text{SiO}_2$ ) oder das Beschichten von PET-Flaschen mit anorganisch-organischen Hybridpolymeren oder der Einbau von festen Partikeln wie pyrogenen Kieselsäuren in eine Polymermatrix. Die erfindungsgemäßen Mischungen erlauben eine technisch einfachere Lösung, da keine zusätzlichen Arbeitsgänge erforderlich sind und das Extrudieren nach der Polymerisation ohnehin üblich ist, um die als Handelsform üblichen Granulat zu erhalten.

**[0036]** Die Vernetzung erfolgt in-situ durch Silanmo-

nomere oder -oligomere, die nach vorhergehender Hydrolyse in Gegenwart geeigneter Katalysatoren und Wasser teilweise präkondensiert werden. Dabei werden kleinste Kolloidpartikel (Teilchen in der Größenordnung von Nanometern) gebildet, die homogen in den Polymernetzwerken verteilt werden. Bei der Coextrusion der geschmolzenen Polymere mit den Kolloidpartikeln erfolgt die gleichzeitige Ausbildung von anorganischen und organischen Netzwerken.

– Bei Verwendung von organischen Polymeren ohne reaktive Gruppen entstehen interpenetrierende anorganisch-organische Netzwerke. Beim Vorliegen von organischen Polymeren mit reaktiven Gruppen (z. B. Aminfunktionen) erfolgt die Ausbildung des Hybridnetzwerkes unter chemischer Verknüpfung der verschiedenen Netzwerke.

#### Beispiel 1

Modifizierung von Polypropylen als nicht reaktivem Polymer

**[0037]** 47,3 g  $\gamma$ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan werden mit 2,8 g 0,1 molarer Salzsäure versetzt und 15 Minuten gerührt. Dazu werden 26,8 g blockiertes Isocyanat (z. B. Desmodur BL 3370 MPA, Bayer AG) gegeben und weitere 5 Minuten gerührt. Zu dieser Mischung werden 1,5 kg Polypropylen-Granulat gegeben und im geschlossenen Behälter 15 min. verrührt (200 U/min), bis das Granulat gut mit der Mischung benetzt ist.

**[0038]** Diese Vormischung wird in einen Schneckenextruder gegeben und bei mittlerer Vorschubgeschwindigkeit und einer Temperatur von 180°C in allen Temperaturzonen des Extruders verarbeitet. Das extrudierte Material ist leicht gelblich gefärbt und kann granuliert werden. Das Granulat lässt sich im Blasverfahren zu Formkörpern verarbeiten.

#### Beispiel 2

Modifizierung von Polyamid als reaktivem Polymer:

**[0039]** 47,3 g  $\gamma$ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan werden mit 2,8 g 0,1 molarer Salzsäure versetzt und 15 Minuten gerührt. Zu dieser Mischung werden 1,5 kg eines Nylon-6-Polyamid-Granulats und 15 g Dibutylphthalat als Weichmacher gegeben und im geschlossenen Behälter 15 Minuten verrührt (200 U/min), bis das Granulat gut mit der Mischung benetzt ist. Diese Vormischung wird in einen Schneckenextruder gegeben und bei mittlerer Vorschubgeschwindigkeit und einer Temperatur von 180°C in den Temperaturzonen des Extruders verarbeitet. In den Zonen vor der Extrusionsöffnung steigt die Temperatur durch die exotherme Reaktion auf Werte von ca 250°C an. Man erhält ein farbloses Granulat, das sich im Blasverfahren zu Formkörpern verarbeiten

lässt.

**[0040]** In dieser Herstellvorschrift kann das Polyamid durch Polyethylenterephthalat ersetzt werden, mit einem ähnlichen Ergebnis.

#### Patentansprüche

1. Polymermischung auf der Grundlage oligomerer, zeitweise stabiler, kondensationsfähiger Organo-silanole und Fadenmoleküle bildenden Polymeren, enthaltend.

A. mindestens ein Kondensationsprodukt, wie es erhalten wird durch Hydrolyse und mindestens teilweise Kondensation der Hydrolyseprodukte eines Organosilans der allgemeinen Formel  $R^1_aR^2_bSiX_{(4-a-b)}$ , in der  $R^1$  für einen nicht hydrolysierbaren Rest,  $R^2$  für einen eine funktionelle Gruppe tragenden, nicht hydrolysierbaren Rest und  $X$  für gleiche oder verschiedene Reste steht, die ausgewählt sind aus der Hydroxylgruppe und hydrolysierbaren Substitutionsprodukten einer Hydroxylgruppe, und wobei  $a$  einen Wert von 0 oder 1,  $b$  einen Wert von 0 bis 3 und  $a$  und  $b$  zusammen den Wert 1, 2 oder 3 haben, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Substituenten  $R^2$  eine Epoxigruppe als funktionelle Gruppe aufweist, oder eines davon abgeleiteten Oligomeren und

B. mindestens ein Fadenmoleküle bildendes organisches Polymer ausgewählt aus Polymeren ohne reaktive Gruppen vom Typ der Polyolefine oder Polymeren mit reaktiven Gruppen, wie Polyamiden, Polyethylenterephthalat oder Acrylpolymeren.

2. Polymermischung nach Anspruch 1, enthaltend mindestens ein Kondensat eines Hydrolyseprodukte eines Organosilans, das mit einem blockierten Isocyanat umgesetzt worden war.

3. Polymermischung nach Anspruch 1, enthaltend mindestens als Kondensat ein Hydrolyseprodukt von  $\gamma$ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan oder 3,4-Epoxyhexylethyl-trimethoxysilan.

4. Verfahren zur Herstellung von Mischungen nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine Polymerschmelze mit den anorganisch-organischen Silanolen der gemeinsamen Extrusion unterworfen wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen