



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 13 938 A1** 2004.10.14

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 13 938.9**

(22) Anmeldetag: **27.03.2003**

(43) Offenlegungstag: **14.10.2004**

(51) Int Cl.7: **C08G 77/458**

C08G 77/42, C08G 77/26, C08G 77/452

(71) Anmelder:

**Consortium für elektrochemische Industrie
GmbH, 81379 München, DE**

(72) Erfinder:

**Schäfer, Oliver, Dr., 81377 München, DE; Delica,
Sabine, 81825 München, DE**

(74) Vertreter:

Franke, E., Dr., 81737 München

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Organopolysiloxane-Copolymeren und deren Verwendung**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur lösungsmittelfreien, kontinuierlichen Herstellung von Organopolysiloxan/Polyharnstoff/Polyurethan-Blockcopolymeren durch die Reaktion von aminofunktionellen Siloxanen mit Polyisocyanaten und organischen Polyhydroxyverbindungen sowie die Verwendung der mittels des Verfahrens hergestellten Organopolysiloxan/Polyharnstoff/Polyurethan-Blockcopolymeren.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur lösungsmittelfreien Herstellung von Organopolysiloxan/Polyharnstoff/Polyurethan-Blockcopolymeren und deren Verwendung.

[0002] Die Eigenschaften von Polyurethanen und Siliconelastomeren sind in weiten Bereichen komplementär. Polyurethane zeichnen sich durch ihre hervorragende mechanische Festigkeit, Elastizität und eine sehr gute Haftung, Abriebfestigkeit sowie eine einfache Verarbeitung durch Extrusion aus der Schmelze aus. Siliconelastomere dagegen besitzen eine ausgezeichnete Temperatur-, UV-, und Bewitterungsstabilität. Dabei behalten sie ihre elastischen Eigenschaften bei tieferen Temperaturen bei und neigen deshalb auch nicht zur Versprödung. Daneben besitzen sie spezielle wasserabweisende und antihaftende Oberflächeneigenschaften.

[0003] Durch die Kombination von Urethan- und Silicon-Polymeren werden Materialien mit guten mechanischen Eigenschaften zugänglich, die sich zugleich durch eine gegenüber den Siliconen stark vereinfachten Verarbeitungsmöglichkeiten auszeichnen, jedoch weiterhin die positiven Eigenschaften der Silicone besitzen. Die Kombination der Vorteile beider Systeme kann daher zu Verbindungen mit niedrigen Glastemperaturen, geringen Oberflächenenergien, verbesserten thermischen und photochemischen Stabilitäten, geringer Wasseraufnahme und physiologisch inerten Materialien führen.

[0004] Durch Herstellung von Polymerblends konnten nur in wenigen speziellen Fällen ausreichende Verträglichkeiten erreicht werden. Erst mit der in I. Yilgör, Polymer, 1984 (25), 1800 und in EP-A-250248 beschriebenen Herstellung von Polydiorganosiloxan-Harnstoffblockcopolymeren konnte dieses Ziel erreicht werden. Dabei werden als Ausgangsmaterialien für die Siloxan-Harnstoff-Copolymere als Siloxanbausteine aminoalkyl-terminierte Polysiloxane verwendet. Diese bilden die Weichsegmente in den Copolymeren, analog zu den Polyethern in reinen Polyurethansystemen. Als Hartsegmente werden gängige Diisocyanate eingesetzt, wobei diese auch noch durch Zusatz von Diaminen, wie z.B. 1,6-Diaminohexan zur Erreichung höherer Festigkeiten modifiziert werden können. Die Umsetzung der Aminverbindungen mit Isocyanaten erfolgt dabei spontan und benötigt in aller Regel keinen Katalysator.

[0005] Die Silicon- und Isocyanat-Polymerbausteine sind in einem weiten Bereich problemlos mischbar. Durch die starken Wechselwirkungen der Wasserstoffbrücken zwischen den Harnstoffeinheiten besitzen diese Verbindungen einen definierten Erweichungspunkt und es werden thermoplastische Materialien erhalten. Der Einsatz dieser thermoplastischen Materialien ist in vielen Anwendungen denkbar: in Dichtmassen, Klebstoffen, als Material für Fasern, als Kunststoffadditiv z.B. als Schlagzähverbesserer oder Flammschutzmittel, als Material für Entschäumerformulierungen, als Hochleistungspolymer (Thermoplast, thermoplastisches Elastomer, Elastomer), als Verpackungsmaterial für elektronische Bauteile, in Isolations- oder Abschirmungsmaterialien, in Kabelummantelungen, in Antifoulingmaterialien, als Additiv für Putz-, Reinigungs- oder Pflegemittel, als Additiv für Körperpflegemittel, als Beschichtungsmaterial für Holz, Papier und Pappe, als Formentrennmittel, als biokompatibles Material in medizinischen Anwendungen wie Kontaktlinsen, als Beschichtungsmaterial für Textilfasern oder textile Gewebe, als Beschichtungsmaterial für Naturstoffe wie z.B. Leder und Pelze, als Material für Membranen und als Material für photoaktive Systeme z.B. für lithographische Verfahren, opt. Datensicherung oder optische Datenübertragung.

[0006] Es besteht also ein Bedarf an Siloxan-Harnstoff-Copolymeren, welche hohe Molekulargewichte und dadurch bedingt günstige mechanische Eigenschaften wie z.B. hohe Reißfestigkeiten und Reißdehnungen aufweisen und zusätzlich gute Verarbeitungseigenschaften, wie niedrige Viskosität bei erhöhten Temperaturen und Lösungsmittelfreiheit zeigen. Ein weiterer Härtungsschritt zur Vernetzung dieser Materialien ist nicht nötig, da diese durch schmelzbare Bestandteile physikalische Vernetzungsstellen aufweisen, welche durch Temperaturerhöhung wieder aufgelöst und neu orientiert werden können.

[0007] In der europäischen Patentschrift EP 0 250 248 und bei Yilgör et al. werden die entsprechenden Polymere jedoch in Lösung hergestellt, was für den großtechnischen Einsatz ein teures Verfahren ist, da hier in einem zusätzlichen Verfahrensschritt das Lösungsmittel entfernt werden muss. In der europäischen Patentschrift EP 0 822 951 wird ein kontinuierliches Reaktorverfahren zur lösungsmittelfreien Synthese solcher Siloxan-Harnstoff-Blockcopolymeren beschrieben, bei dem die Edukte direkt miteinander zur Reaktion gebracht werden. Um die mechanischen Eigenschaften reiner Siloxan-Harnstoff-Copolymere zu verbessern, werden hier in geringen Mengen zusätzlich organische Diamine zugesetzt, wodurch weitere Harnstoff-Gruppen generiert werden und damit die Reißfestigkeit der entsprechenden Polymere ansteigt. Nachteilig an diesem Verfahren ist jedoch das starke Ansteigen der Erweichungstemperaturen der entsprechenden Siloxan-Harnstoff-Copolymeren durch die Verwendung von niedermolekularen Diaminen. Dies führt während der Herstellung bzw.

Verarbeitung zu einer starken Erhöhung der Arbeitstemperaturen im Reaktor bei steigendem Anteil von niedermolekularen Diaminen. Da aber die Zersetzungstemperaturen von Siloxan-Harnstoff-Copolymeren bei ca. 200°C liegen, ist eine Erhöhung der Reaktionstemperaturen im Reaktorprozess über diese Temperatur hinaus nicht erwünscht bzw. teilweise unmöglich. Daher kann auch die Menge an niedermolekularen Diaminen nicht beliebig gesteigert werden. Bei einer Überschreitung dieser kritischen Menge ist ein kontinuierlicher Reaktorprozess nicht mehr möglich, da hier das Material nicht mehr in einer Viskosität erhalten wird, die es z.B. gestattet dieses zu extrudieren. In der Regel können bei einer reaktiven Extrusion nur bis zu max. 4 Gew.-% an organischen Diaminen zugesetzt werden, ohne dass das gleichmäßige Entfernen des Polymeren aus dem Extruder behindert und ein kontinuierlicher Prozess unmöglich wird. Steigert man den Anteil an organischen Diaminen, so führt dies zu einer Verhärtung des Polymeren im Extruder, was zu einem Abreißen des Extrusionsstranges oder Verstopfen des Extruders bzw. zu einer sehr starken Dickenvariation des Extrusionsstranges führt, so dass eine anschließende Aufarbeitung durch Granulieren mit den gängigen technischen Mitteln nicht mehr kontinuierlich möglich ist.

[0008] Bei diesen Materialien ist z.B. in Beschichtungsanwendungen die Erreichung gleichmäßig dünner Schichten deutlich erschwert. Weiterhin sind die meisten organischen primären Diamine Feststoffe, was zur kontinuierlichen Förderung dieser Substanzen heizbare Pumpen und Rohre erfordert, was ein technischer Nachteil ist. Aufgrund des aminischen Charakters zeigen diese organischen Verbindungen einen unangenehmen Geruch und weiterhin noch eine gewisse Vergilbungsneigung, was sich vor allen Dingen in Verbindungen mit den zur Extrusion benötigten hohen Temperaturen deutlich nachteilig auswirkt. Dies ist z.B. auch der Grund, warum reine organische Polyharnstoff-Polymere in der Regel nicht per Extruder-Verfahren verarbeitet werden, da diese so viele polare Gruppen besitzen, die den Erweichungsbereich des Materials bis an die Zersetzungstemperaturen der Harnstoff-Bindung bringen. Hier werden für gewöhnlich RIM-Verfahren verwendet, d.h. die Polyreaktion findet in der Form statt.

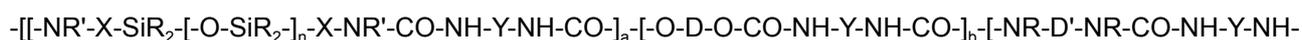
[0009] Wie von Ho et al. (Macromolecules 1993, 26, 7029-7036) gezeigt, werden bei der Reaktion von Siloxandiaminen mit Diisocyanaten und organischen Bishydroxyverbindungen ebenfalls thermoplastische Produkte erhalten, die eine ausreichende mechanische Festigkeit aufweisen, und in einem Temperaturbereich unter 200°C ohne Vergilbung verarbeitbar sind. Im Unterschied zu den erwähnten Diaminverbindungen können die organischen Dihydroxyverbindungen auch noch in Gewichtsanteilen von mehr als 20% eingesetzt werden.

[0010] Dabei zeigt sich, dass die Erweichungstemperaturen ab einem gewissen Anteil nicht mehr ansteigen, sondern beinahe konstant bleiben, die mechanischen Eigenschaften jedoch noch weiter verbessert werden. Das von Ho et al. beschriebene Verfahren ist jedoch ein zweistufiges Verfahren, bei dem die zweite Polymerisationsstufe in verdünnter Lösung durchgeführt wird. Dies hat für ein technisches Verfahren den großen Nachteil, dass anschließend das Lösungsmittel wieder entfernt werden muss.

[0011] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nunmehr, ein Verfahren zur kontinuierlichen, lösungsmittelfreien Herstellung thermoplastischer Silicon-Harnstoff-Copolymeren mit verbesserten mechanischen Eigenschaften bei gleichzeitig guter Extrudierbarkeit in einem Temperaturbereich von 80 – 190°C zur Verfügung zu stellen. Weiterhin sollte das Verfahren die Schwierigkeit, dass die Reaktion von Aminen mit Isocyanaten deutlich schneller verläuft als die Reaktion von Alkoholen mit Isocyanaten, demnach in einem kontinuierlichen Verfahren also eine Zweistufen-Reaktion während einer bestimmten Verweilzeit quantitativ abgeschlossen werden muss, in der es u.a. Entmischungphänomene oder Viskositätszunahmen in der Polymerschmelze gibt, überwunden werden.

[0012] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass bei der kontinuierlichen Reaktion von Siloxandiaminen mit Diisocyanaten und organischen Bishydroxyverbindungen in einem Reaktor thermoplastische Produkte erhalten werden, die eine ausreichende mechanische Festigkeit aufweisen, und in einem Temperaturbereich unter 200°C ohne Vergilbung verarbeitbar sind. Dieses Verfahren hat insbesondere den Vorteil, dass die verwendeten Bishydroxyverbindungen in der Regel Flüssigkeiten sind, also leicht durch einfache Pumpen gefördert werden können und nicht zur Vergilbung neigen. Im Unterschied zu den erwähnten Diaminverbindungen können die organischen Dihydroxyverbindungen auch noch in Gewichtsanteilen von mehr als 20% eingesetzt werden. Dabei zeigt sich, dass die Erweichungstemperaturen ab einem gewissen Anteil nicht mehr ansteigen, sondern beinahe konstant bleiben, die mechanischen Eigenschaften jedoch noch weiter verbessert werden.

[0013] Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines Organopolysiloxan/Polyharnstoff/Polyurethan-Blockcopolymeren (A) der allgemeinen Formel (1):





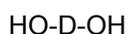
welches dadurch gekennzeichnet ist, dass ein Aminoalkylpolydiorganosiloxan der allgemeinen Formel (2):



mit Diisocyanat der allgemeinen Formel (3):



[0014] Bishydroxyverbindungen der allgemeinen Formel (4):



und gegebenenfalls geringen Mengen Diaminverbindungen der allgemeinen Formel (5):



umgesetzt wird, wobei

R einen einwertigen, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,

X einen Alkylen-Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, in dem einander nicht benachbarte Methylenheiten durch Gruppen -O- ersetzt sein können,

R' Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,

Y einen zweiwertigen, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,

D einen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₆-Alkyl- oder C₁-C₆-Alkylester substituierten Alkylenrest mit 1 bis 700 Kohlenstoffatomen, in dem einander nicht benachbarte Methylenheiten durch Gruppen -O-, -COO-, -OCO-, oder -OCOO-, ersetzt sein können,

D' einen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₆-Alkyl- oder C₁-C₆-Alkylester substituierten Alkylenrest mit 1 bis 700 Kohlenstoffatomen, in dem einander nicht benachbarte Methylenheiten durch Gruppen -O-, -COO-, -OCO-, oder -OCOO-, ersetzt sein können,

n eine Zahl von 1 bis 4000,

a eine Zahl von mindestens 1,

b eine Zahl größer 1,

b' eine Zahl von 0 bis 40,

c eine Zahl von 0 bis 30 und

d eine Zahl größer 0 bedeuten.

[0015] Die Herstellung des Aminoalkylpolydiorganosiloxans der allgemeinen Formel (2) kann dabei über bekannte Methoden wie Äquilibrierungsreaktionen, Hydrosilylierungsreaktionen oder Funktionalisierungsreaktionen mit reaktiven Aminosilanen hergestellt werden.

[0016] Vorzugsweise bedeutet R einen einwertigen, Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere nicht substituiert. Besonders bevorzugte Reste R sind Methyl, Ethyl, Vinyl und Phenyl.

[0017] Vorzugsweise bedeutet X einen Alkylen-Rest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise ist der Alkylen-Rest x nicht unterbrochen.

[0018] Vorzugsweise bedeutet die NR'-Gruppe eine NH-Gruppe.

[0019] Vorzugsweise bedeutet Y einen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 13 Kohlenstoffatomen, der vorzugsweise nicht substituiert ist. Vorzugsweise bedeutet Y einen Aalkylen-, linearen oder cyclischen Alkylen-Rest.

[0020] Vorzugsweise bedeutet D einen Alkylenrest mit mindestens 2, insbesondere mindestens 4 Kohlenstoffatomen und höchstens 12 Kohlenstoffatomen. Ebenfalls vorzugsweise bedeutet D einen Polyoxyalkylenrest, insbesondere Polyoxyethylenrest oder Polyoxypropylenrest mit mindestens 20, insbesondere mindestens 100 Kohlenstoffatomen und höchstens 700, insbesondere höchstens 200 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt ist der Rest D nicht substituiert.

- [0021]** n bedeutet vorzugsweise eine Zahl von mindestens 3, insbesondere mindestens 25 und vorzugsweise höchstens 800, insbesondere höchstens 400, besonders bevorzugt höchstens 250.
- [0022]** Vorzugsweise bedeutet a eine Zahl von höchstens 50.
- [0023]** Vorzugsweise bedeutet b eine Zahl von mindestens 5 aber höchstens 100, insbesondere höchstens 50.
- [0024]** c bedeutet vorzugsweise eine Zahl von höchstens 10, insbesondere höchstens 5.
- [0025]** Das Polydiorganosiloxan-Harnstoff-Urethan-Copolymer der allgemeinen Formel (1) zeigt hohe Molekulargewichte und gute mechanische Eigenschaften bei guten Verarbeitungseigenschaften.
- [0026]** Der Kettenverlängerer der allgemeinen Formel (6) kann in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform auch vor der Umsetzung im zweiten Schritt mit Diisocyanat der allgemeinen Formel (5) umgesetzt werden. Gegebenenfalls kann als Kettenverlängerer auch Wasser eingesetzt werden.
- [0027]** Beispiele für die zu verwendenden Diisocyanate der allgemeinen Formel (5) sind aliphatische Verbindungen wie Isophorondiisocyanat, Hexamethylen-1,6-diisocyanat, Tetramethylen-1,4-diisocyanat und Methylendicyclohexy-4,4'-diisocyanat oder aromatische Verbindungen wie Methylendiphenyl-4,4'-diisocyanat, 2,4-Toluoldiisocyanat, 2,5-Toluoldiisocyanat, 2,6-Toluoldiisocyanat, m-Phenylendiisocyanat, p-Phenylendiisocyanat, m-Xyloldiisocyanat, Tetramethyl-m-xyloldiisocyanat oder Mischungen dieser Isocyanate. Ein Beispiel für kommerziell erhältliche Verbindungen sind die Diisocyanate der DESMODUR®-Reihe (H, I, M, T, W) der Bayer AG, Deutschland. Bevorzugt sind aliphatische Diisocyanate, bei denen Y ein Alkylenrest ist, da diese Materialien dazu führen, dass die resultierenden Copolymere verbesserte UV-Stabilitäten zeigen, welche bei einer Außenanwendung der Polymere von Vorteil ist.
- [0028]** Weiterhin können Polyalkylene oder Polyoxyalkylene einpolymerisiert werden. Diese sind vorzugsweise weitgehend frei von Kontaminationen aus mono-, tri- oder höherfunktionellen Polyoxyalkylenen. Hierbei können Polyetherpolyole, Polytetramethyldiole, Polyesterpolyole, Polycaprolactondiole aber auch α,ω -OH-terminierte Polyalkylene auf Basis von Polyvinylacetat, Polyvinylacetatethylencopolymere, Polyvinylchloridcopolymer, Polyisobutyldiole eingesetzt werden. Bevorzugt werden dabei Polyoxyalkyle verwendet, besonders bevorzugt Polypropylenglykole. Derartige Verbindungen sind als Basismaterialien unter anderem für Polyurethan-Weichschäume und für Beschichtungsanwendungen kommerziell mit Molekularmassen M_n bis über 10 000 erhältlich. Beispiele hierfür sind die BAYCOLL® Polyetherpolyole und Polyesterpolyole der Bayer AG, Deutschland oder die Acclaim® Polyetherpolyole der Lyondell Inc., USA. Weiterhin sind als Dihydroxyverbindungen im Sinne der Erfindung ebenfalls Bishydroxyalkylsilicone zu verstehen, wie sie z.B. von der Firma Goldschmidt unter dem Namen Tegomer H-Si 2111, 2311 und 2711 vertrieben werden. Diese können unter anderem dazu verwendet werden, die Erweichungsbereiche der erhaltenen Copolymere in gewissen Bereichen zu beeinflussen.
- [0029]** Die Herstellung der oben beschriebenen Copolymere der allgemeinen Formel (1) erfolgt dabei in einem kontinuierlichen Prozess. Wesentlich dabei ist, dass für die gewählte Polymermischung unter den Reaktionsbedingungen eine optimale und homogene Durchmischung der Bestandteile erfolgt.
- [0030]** Die Herstellung sollte für eine bessere Reproduzierbarkeit generell unter Ausschluss von Feuchtigkeit und unter Schutzgas, üblicherweise Stickstoff oder Argon erfolgen.
- [0031]** Dabei erfolgt die Reihenfolge der Dosierung der eingesetzten Komponenten in der Regel nicht willkürlich. Es muss darauf geachtet werden dass Entmischungs- und Unverträglichkeitsphänomene so weit wie möglich minimiert werden. Vorzugsweise werden in den Reaktor zuerst die niedermolekularen Komponenten wie das Isocyanat und die Hydroxyverbindung dosiert, wobei eine gute Durchmischung erhalten wird, ohne dass die Komponenten bei Abwesenheit entsprechender Katalysatoren in größerem Ausmaße miteinander reagieren, d.h. sie bleiben in flüssigem Zustand. Anschließend werden die Aminosilicone und der Katalysator zudosiert, wobei es sofort zu einer Reaktion zwischen den Amino-Gruppen und den Isocyanat-Gruppen kommt, was an einer starken Viskositätszunahme erkennbar ist. Dabei ist jedoch die Diolkomponente durch die vorherige Vermischung mit dem Isocyanat ebenfalls schon im Polymer gelöst und kann im weiteren Prozess mit den im Polymer noch vorhandenen Isocyanat-Gruppen unter Molekulargewichtserhöhung abreagieren. Im Gegensatz zu Ho et al. werden bei diesem Verfahren also in einem Verfahrensschritt zuerst die Harnstoff-Gruppen gebildet und erst danach anschließend die Urethan-Gruppen, ohne das zusätzlich Lösungsmittel entfernt wer-

den muss.

[0032] Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise durch Zugabe eines Katalysators. Geeignete Katalysatoren für die Herstellung sind Dialkylzinnverbindungen, wie beispielsweise Dibutylzinnndilaurat, Dibutylzinnndiacetat, oder Amine wie beispielsweise N,N-Dimethylcyclohexanamin, 2-Dimethylaminoethanol, 4-Dimethylaminopyridin.

[0033] Bevorzugte Anwendungen der Polydiorganosiloxan-Harnstoff-Urethan-Copolymere der allgemeinen Formel (1) sind Verwendungen als Bestandteil in Kleb- und Dichtstoffen, als Basisstoff für thermoplastische Elastomere wie beispielsweise Kabelumhüllungen, Schläuche, Dichtungen, Tastaturmatten, für Membranen, wie selektiv gasdurchlässige Membranen, als Zusatzstoffe in Polymerblends, oder für Beschichtungsanwendungen z.B. in Antihafbeschichtungen, gewebeverträglichen Überzügen, flammgehemmten Überzügen und als biokompatible Materialien.

[0034] Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf.

[0035] In den folgenden Beispielen sind, falls jeweils nicht anders angegeben, alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen und alle Drücke 0,10 MPa (abs.). Alle Viskositäten wurden bei 20°C bestimmt. Die Molekularmassen wurden mittels GPC in Toluol (0,5 ml/min) bei 23°C bestimmt (Säule: PLgel Mixed C + PLgel 100 A, Detektor: RI ERC7515). Erweichungsbereiche wurden durch Thermisch Mechanische Analyse (TMA) bestimmt.

Beispiel 1 (nicht erfindungsgemäß)

[0036] In einem 2000 ml-Kolben wurden 1700 g Octamethylcyclotetrasiloxan (D4) und 124 g Bisaminopropyltetramethyldisiloxan (M = 248 g/mol) vorgelegt. Anschließend wurden 1500 ppm Tetramethylammoniumhydroxid zugegeben und die Mischung wurde bei 100°C für 12 Stunden äquilibriert. Danach wurde für 2 Stunden auf 150°C erhitzt und anschließend 220 g D4-Cylus abdestilliert. Man erhielt so ein Bisaminopropyl-terminiertes Polydimethylsiloxan mit einem Molekulargewicht von 3200 g/mol.

Beispiel 2 (nicht erfindungsgemäß)

[0037] In einem 2000 ml-Kolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden 15008 Bishydroxy-terminiertes-Polydimethylsiloxan (Mol-Gewicht 3000 g/mol) vorgelegt. Anschließend wurde bei 50°C 116 g 1-(3-Aminopropyl-1,1-dimethylsilyl)-2,2-dimethyl-1-aza-2-sila-cyclopentan zugetropft und danach 1 Stunde stehen gelassen. Man erhielt so ein glasklares Bisaminopropylterminiertes Polydimethylsiloxan mit einem Molekulargewicht von 3200 g/mol, das laut ²⁹Si-NMR frei von Si-OH-Gruppen war.

Beispiel 3 (nicht erfindungsgemäß)

[0038] In einem 2000 ml-Kolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden 10808 Bishydroxy-terminiertes-Polydimethylsiloxan (Mol-Gewicht 10800 g/mol) vorgelegt. Anschließend wurde bei einer Temperatur von 60°C 23,2 g 1-(3-Aminopropyl-1,1-dimethylsilyl)-2,2-dimethyl-1-aza-2-sila-cyclopentan zugetropft und danach 5 Stunden bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen erhielt man ein Bisaminopropyl-terminiertes Polydimethylsiloxan mit einem Molekulargewicht von 11000 g/mol, das laut ²⁹Si-NMR frei von Si-OH-Gruppen war.

Beispiele 4 (nicht erfindungsgemäß) und 5 – 10

[0039] In einem Zweiwellenknetter der Firma Collin, Ebersberg/Deutschland, mit 6 Heizzonen wurde unter Stickstoffatmosphäre in der ersten Heizzone Isophorondiisocyanat (IPDI) mit einem Molekulargewicht von 222 g/mol und Butandiol und in der zweiten Heizzone das Aminopropyl-terminierte Siliconöl aus Beispiel 2 mit einem Molekulargewicht von 3200 g/mol dosiert. Dabei war das Aminopropyl-terminierte Siliconöl noch mit 200 ppm Dibutylzinnndilaurat versetzt. Das Temperaturprofil der Heizzonen war wie folgt programmiert: Zone 1 30°C, Zone 2 100°C, Zone 3 160°C, Zone 4 180°C, Zone 5 160°C, Zone 6 125°C. Die Drehzahl betrug 50 u/min. An der Düse des Extruders konnten kontinuierlich farblose Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Polyurethan-Blockcopolymer abgenommen werden, welche nach dem Abkühlen granuliert wurden.

Bei- spiel Nr.	Dosierung [g/min]			Silicon- gehalt [%]	Reiß- festig- keit [MPa]	Erweichungs- punkt TMA [°C]
	IPDI	Amino- silicon	Butan- diol			
4	0,248	4	0	94	0,8	80
5	0,335	4	0,034	92	0,8	81
6	0,360	4	0,044	91	0,8	83
7	0,403	4	0,064	90	1,1	96
8	0,495	4	0,103	87	1,6	119
9	0,741	4	0,205	81	4,7	142
10	1,19	4	0,395	72	6,4	158

[0040] Es zeigt sich, dass mit zunehmendem Gehalt an Butandiol die Reißfestigkeiten der Polymere sowie deren Erweichungspunkte erhöht werden.

Beispiel 11 (nicht erfindungsgemäß)

[0041] In einem Zweiwellenknetzer der Firma Collin, Ebersberg/Deutschland, mit 6 Heizzonen wurde unter Stickstoffatmosphäre in der ersten Heizzone Isophorondiisocyanat (IPDI) mit einem Molekulargewicht von 222 g/mol mit 1,09 g/min und Dytek™ A (Methyl-Diaminopentan) mit 0,395 g/min und in der zweiten Heizzone Aminopropylterminiertes Siliconöl aus Beispiel 2 mit einem Molekulargewicht von 3200 g/mol mit 4 g/min dosiert. Das Temperaturprofil der Heizzonen war wie folgt programmiert: Zone 1 30°C, Zone 2 100°C, Zone 3 180°C, Zone 4 210°C, Zone 5 180°C, Zone 6 140°C. Die Drehzahl betrug 50 u/min. An der Düse des Extruders konnten teilweise Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Blockcopolymere abgenommen werden, welche nach dem Abkühlen granuliert wurden. Es war jedoch kein kontinuierlicher Prozess möglich, da der Extruder immer wieder verstopfte.

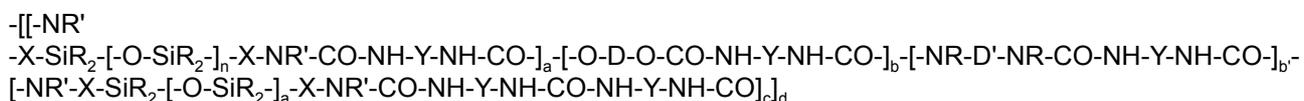
Beispiel 12

[0042] In einem Zweiwellenknetzer der Firma Collin, Ebersberg mit 6 Heizzonen wurde unter Stickstoffatmosphäre in der ersten Heizzone Isophorondiisocyanat (IPDI) mit einem Molekulargewicht von 222 g/mol mit 0,75 g/min und Butandiol mit 0,205 g/min und in der zweiten Heizzone das Aminopropyl-terminierte Siliconöl aus Beispiel 3 mit einem Molekulargewicht von 11000 g/mol mit 13,5 g/min dosiert. Dabei war das Aminopropyl-terminierte Siliconöl noch mit 200 ppm Dibutylzinrdilaurat versetzt. Das Temperaturprofil der Heizzonen war wie folgt programmiert: Zone 1 30°C, Zone 2 100°C, Zone 3 160°C, Zone 4 180°C, Zone 5 160°C, Zone 6 125°C. Die Drehzahl betrug 50 u/min. An der Düse des Extruders konnten farblose Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Polyurethan-Blockcopolymer abgenommen werden, welche nach dem Abkühlen granuliert wurden. Es zeigte einen Erweichungspunkt von 110°C sowie eine Reißfestigkeit von 2.1 MPa.

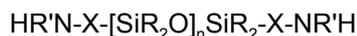
[0043] Die vorangegangenen Beispiele zeigen, dass hochmolekulare Siloxan-Harnstoff-Urethan-Blockcopolymere in einem kontinuierlichen Reaktorverfahren hergestellt werden können. Diese Materialien zeigen bessere mechanische Eigenschaften und bessere Verarbeitbarkeit als reine Siloxan-Harnstoff-Systeme.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Organopolysiloxan/Polyharnstoff/Polyurethan-Blockcopolymeren (A) der allgemeinen Formel (1):



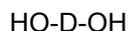
welches **dadurch gekennzeichnet** ist, dass ein Aminoalkylpolydiorganosiloxan der allgemeinen Formel (2)



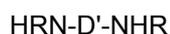
mit Diisocyanat der allgemeinen Formel (3):



Bishydroxyverbindungen der allgemeinen Formel (4):



und gegebenenfalls geringen Mengen Diaminverbindungen der allgemeinen Formel (5):



umgesetzt wird, wobei

R einen einwertigen, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,

X einen Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, in dem einander nicht benachbarte Methylenheiten durch Gruppen -O- ersetzt sein können,

R' Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,

Y einen zweiwertigen, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,

D einen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₆-Alkyl- oder C₁-C₆-Alkylester substituierten Alkylrest mit 1 bis 700 Kohlenstoffatomen, in dem einander nicht benachbarte Methylenheiten durch Gruppen -O-, -CO-, -OCO-, oder -OCOO-, ersetzt sein können,

D' einen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₆-Alkyl- oder C₁-C₆-Alkylester substituierten Alkylrest mit 1 bis 700 Kohlenstoffatomen, in dem einander nicht benachbarte Methylenheiten durch Gruppen -O-, -COO-, -OCO-, oder -OCOO-, ersetzt sein können,

n eine Zahl von 1 bis 4000,

a eine Zahl von mindestens 1,

b eine Zahl größer 1,

b' eine Zahl von 0 bis 40,

c eine Zahl von 0 bis 30 und

d eine Zahl größer 0 bedeuten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R ein Methyl-, Ethyl-, Vinyl- oder Phenylrest ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Y ein Aralkylen-, linearer oder cyclischer Alkylrest mit 3 bis 13 Kohlenstoffatomen ist.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass D ein Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass D ein Polyoxalkylenrest, Polyoxyethylenrest oder Polyoxypropylenrest mit 20 bis 700 Kohlenstoffatomen ist.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass n eine Zahl von 25 bis 400 ist.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass $a \leq 50$ ist.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass b eine Zahl von 5 bis 50 ist.

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass $c \leq 10$ ist.

10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Diisocyanat der allgemeinen Formel (5) ausgewählt wird aus der Gruppe enthaltend Isophorondiisocyanat, Hexamethylen-1,6-diisocyanat, Tetramethylen-1,4-diisocyanat, Methylendicyclohexy-4,4'-diisocyanat, Methylendiphe-

nyl-4,4'-diisocyanat, 2,4-Toluoldiisocyanat, 2,5-Toluoldiisocyanat, 2,6-Toluoldiisocyanat, m-Phenylendiisocyanat, p-Phenylendiisocyanat, m-Xyloldiisocyanat, Tetramethyl-m-xyloldiisocyanat und Mischungen dieser Isocyanate.

11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Bishydroxyverbindung der allgemeinen Formel (4) ausgewählt wird aus der Gruppe enthaltend Polyetherpolyole, Polypropylenglykole, Polytetramethyldiole, Polyesterpolyole, Polycaprolactondiole, α,ω -OH-terminierte Polyalkylene auf Basis von Polyvinylacetat, Polyvinylacetatethylencopolymere, Polyvinylchloridcopolymere, Polyisobutyldiole und Bishydroxyalkylsilicone.

12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung unter Zugabe eines Katalysators ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Dialkylzinnverbindungen, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndiacetat, Amine, N,N-Dimethylcyclohexanamin, 2-Dimethylaminoethanol und 4-Dimethylaminopyridin erfolgt.

13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass im Reaktor zuerst die niedermolekularen Komponenten vermischt und anschließend die Aminosilicone und der Katalysator zudosiert werden.

14. Verwendung eines Organopolysiloxan/Polyharnstoff/Polyurethan-Blockcopolymers erhältlich gemäß einem Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15 als Bestandteile in Kleb- und Dichtstoffen, als Basisstoffe für thermoplastische Elastomere, Zusatzstoffe in Polymerblends, Beschichtungsmaterial oder biokompatible Materialien oder für Kabelumhüllungen, Schläuche, Dichtungen, Tastaturmatten, Membranen, selektiv gasdurchlässige Membranen, Antihafbeschichtungen, gewebeverträgliche Überzüge oder flammgehemmte Überzüge.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen