



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 11 892 T2** 2007.10.25

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 651 733 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 11 892.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP03/50814**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 796 008.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2005/014741**

(86) PCT-Anmeldetag: **11.11.2003**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **17.02.2005**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **03.05.2006**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **14.02.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **25.10.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C09D 183/08** (2006.01)

C08K 5/544 (2006.01)

C08K 5/549 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

10335178 30.07.2003 DE

(73) Patentinhaber:

Degussa GmbH, 40474 Düsseldorf, DE

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR**

(72) Erfinder:

**GISSLER, Sabine, 79618 Rheinfelden, DE; JUST,
Eckhard, 79618 Rheinfelden, DE; JENKNER, Peter,
79618 Rheinfelden, DE; BURGER, Rosemarie,
79594 Inzlingen, DE; MONKIEWICZ, Jaroslaw,
79618 Rheinfelden, DE**

(54) Bezeichnung: **ZUSAMMENSETZUNG EINES GEMISCHES AMINOALKYL- UND OLIGO-SILYLICIRTER AMINOALKYL-FUNKTIONELLER SILICUMVERBINDUNGEN, DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, die ein Gemisch aminoalkyl- sowie oligo-silylierter-aminoalkyl-, alkoxy- und gegebenenfalls hydroxyfunktioneller Siliciumverbindungen enthält. Unter oligo-silyliertenaminoalkylfunktionellen Siliciumverbindungen sollen nachfolgend mehrfach, d. h. mindestens zweifach silylierte Alkylamine verstanden werden, wobei die Silylgruppen im Wesentlichen an eine oder verschiedene Alkylgruppen des Amins über Si-C-Bindungen gebunden sind.

[0002] Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Zusammensetzung sowie deren Verwendung, insbesondere als Haftvermittler in Form einer wässrigen Lösung.

[0003] Aminossilane sind bekannt als wasserlösliche Haftvermittler, beispielsweise als so genannte Schlichte oder Primer in der Glasfaserindustrie.

[0004] Eine Reihe weiterer Applikationsgebiete für amino-funktionelle Silane bzw. Siloxane sind: Die Verwendung in Beschichtungssystemen, im Bereich Korrosionsschutz, für die biozide Ausrüstung von Oberflächen, bei der Holzbehandlung, bei der Herstellung elektrophotographischer Toner, als Bestandteil in Aminosiliconflüssigkeiten (US 5077421), als Bestandteil in Epoxidharzen [Chemical Abstracts (1991) – CA 114 83579s], für die Herstellung organisch modifizierter Gläser (EP 0 223 987 A2), als Antikrebsmittel [Chemical Abstracts (1983) – CA 99: 133650c], zur Modifizierung von Glas- und Glasfaseroberflächen, bei der Abwasserbehandlung, für die Pigmentbehandlung, als Bestandteil in Katalysatoren sowie zu deren Herstellung (US 4 053 534), als Flockungsmittel in Kleb- und Dichtstoffen oder Kabelanwendungen, um nur einige Beispiele zu nennen.

[0005] Darüber hinaus ist bekannt, amino-funktionelle, partiell hydrolysierte Alkoxysilanoligomere zur Minderung der Agglomeratbildung anorganischer Pulver einzusetzen. So ist aus der US 5543 173 zu entnehmen, dass solche Zubereitungen auch erhebliche Mengen an Alkohol enthalten.

[0006] Auch sind rein wasserbasierende Zusammensetzungen mit multifunktionellen Organopolysiloxanen als Haftvermittler bekannt, vgl. EP 0675 128 81 B1 und EP 0716 128 B1. Solche Polysiloxane tragen in der Regel keine Alkoxygruppen mehr, d. h. sie liegen vollständig hydrolysiert vor. Bei diesen Systemen wird die Ursache für die Verbesserung der Wasserlöslichkeit im Wesentlichen den Salzen der aminofunktionellen Gruppen zugeschrieben.

[0007] Kationische Organosilanpolykondensationsprodukte in alkoholischer Lösung sind beispielsweise aus US 5591 818 bekannt, Bei der Herstellung werden hier die Hydrogensalze ausschließlich mono-silylierter Alkylamine eingesetzt.

[0008] Oligo-silylierte Alkylamine, wie Bis-(trialkoxysilylalkyl)amin oder Tris-(3-triethoxysilylpropyl)amin, oder deren Gemische sind in Wasser auch unter Zusatz von Säure nur wenig löslich. Darüber hinaus sind solche Lösungen in der Regel nicht lange beständig. Sie neigen zur Gel- bzw. Partikelbildung, was bei Applikation vermehrt zu Verstopfung von Düsen und somit zum Ausfall der Produktion und höheren Stillstandzeiten führen kann.

[0009] In EP 1 031 593 A2 werden oligo-silylierte-aminoalkyl-funktionelle Siliciumverbindungen als „Bis-Produkte“, wie Bis-AMMO, Bis-AMEO, Bis-cyclo-AMEO, Bis-DAMO, Bis-TRIAMO, bezeichnet. EP 1 031 593 A2 offenbart somit eine im Wesentlichen alkoholfreie Zusammensetzung, die aus einem Gemisch wasserlöslicher, aminofunktioneller sowie oligo-silylierter-amino-funktioneller, alkoxygruppenfreier Siliciumverbindungen, Wasser und gegebenenfalls einem Gehalt an Säure besteht, wobei der Anteil an mono-silylierten-amino-funktionellen Gruppen gegenüber oligosilylierten-amino-funktionellen Gruppen hier deutlich höher ist. Zu deren Herstellung wird Wasser im Überschuss eingesetzt, sodass die Alkoxygruppen praktisch vollständig hydrolysiert sind, d. h. besonders reaktive Silanolgruppen vorliegen und die in der wässrigen Zusammensetzung entsprechend vorliegenden Siloxane keine Alkoxygruppen tragen. Ferner wird in EP 1 031 593 A2 berichtet, dass bei einem Gewichtsverhältnis mono-silylierter Alkylamine a gegenüber oligo-silylierten Alkylaminen b mit $a/b < 1$ Gelbildung oder eine sehr starke Trübung eintritt und dadurch einer besonders vorteilhaften Applikation entgegenwirken kann.

[0010] Man ist stetig bestrebt, die Produkt-, Anwendungs- und Verarbeitungseigenschaften aminosilan- bzw. aminosiloxan-haltiger Systeme weiter zu verbessern.

[0011] Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, eine wasserlösliche Zusammensetzung auf der Basis von Aminosilanen für die Zubereitung eines wasserlöslichen Haftvermittlers bereitzustellen, wobei der Quotient aus dem Verhältnis von mono-silylierten Aminoalkylgruppen zu oligo-silylierten Aminoalkylgruppen der in der Zusammensetzung vorliegenden Siliciumverbindungen kleiner 1 ist.

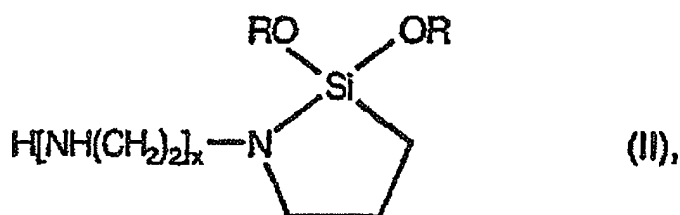
[0012] Die gestellte Aufgabe wird erfindungsgemäß entsprechend den Angaben der Patentansprüche gelöst.

[0013] Es wurde überraschenderweise gefunden, dass man in einfacher und wirtschaftlicher Weise eine gel- und partikelfreie, schüttfähige, in der Regel klare, weitgehend lagerstabile sowie in Wasser lösliche Zusammensetzung erhält, die ein Gemisch aminoalkylsowie oligo-silylierter-aminoalkyl-, alkoxy- und gegebenenfalls hydroxyfunktioneller Siliciumverbindungen enthält, wenn man

(A) mindestens ein Aminoalkylalkoxysilan der allgemeinen Formel I



worin x gleich 0, 1 oder 2 ist, Gruppen R gleich oder verschieden sind und R für ein Wasserstoffatom oder für eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht, und/oder mindestens ein Cyclo-Aminoalkylalkoxysilan der allgemeinen Formel II



worin x gleich 0, 1 oder 2 ist, Gruppen R gleich oder verschieden sind und R für ein Wasserstoffatom oder für eine lineare oder verzweigte

Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht,

und

(B) mindestens ein bis-silyliertes Alkylamin der allgemeinen Formel III



worin y und z gleich 0, 1 oder 2 und gleich oder verschieden sind, Gruppen R gleich oder verschieden sind und R für ein

Wasserstoffatom oder eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit

1 bis 4 C-Atomen steht,

und/oder mindestens ein tris-silyliertes Alkylamin der allgemeinen Formel IV



worin Gruppen R gleich oder verschieden sind und R für ein Wasserstoffatom oder für eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht,

sowie gegebenenfalls Ankondensationsprodukte basierend auf Verbindungen gemäß (A) sowie (B), die jeweils bei den oben genannten Verbindungen gemäß (A) und (B) mit einzuschließen sind, in einem Gewichtsverhältnis der Silaneinsatzstoffe (A) (B) < 0,5 mischt, geeigneterweise einen zu den eingesetzten Alkoxysilanen korrespondierenden Alkohol als Löse- bzw. Verdünnungsmittel zusetzt, vorzugsweise mehr als 20 Gew.-% Alkohol, bezogen auf die gesamte Menge an Einsatzstoffen gemäß (A) und (B), ferner eine organische oder anorganische Säure zugibt, wobei geeigneterweise ein Neutralisationsgrad der mono-silylierten Aminoalkyl- und oligo-silylierten Aminoalkyl-Gruppen von 80 bis 160 % eingestellt wird, man die eingesetzten Alkoxysilane durch Zugabe von Wasser gezielt partiell hydrolysiert, wobei in Summe 0,6 bis 1,4 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 1,2 Mol Wasser pro Mol Si der hier eingesetzten Silane verwendet werden, und man das Hydrolysat kondensieren sowie cokondensieren lässt, wobei entsprechende Organosiloxane als Kondensate bzw. Cokondensate der hier eingesetzten Siliciumverbindungen entstehen.

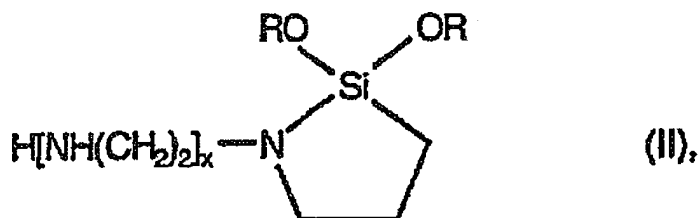
[0014] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine Zusammensetzung, die ein Gemisch aminoalkyl- sowie oligo-silylierter-aminoalkyl-, alkoxy- und gegebenenfalls hydroxy-funktioneller Siliciumverbindungen enthält, wobei

mindestens eine Siliciumverbindung des in der Zusammensetzung enthaltenen Gemischs aminoalkyl- sowie oligo-silylierter-aminoalkyl-, alkoxy- und gegebenenfalls hydroxy-funktioneller Siliciumverbindungen ein Reaktionsprodukt aus der Umsetzung von

(A) mindestens einem Aminoalkylalkoxysilan der allgemeinen Formel I

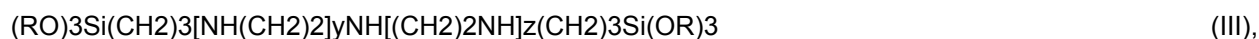


worin x gleich 0, 1 oder 2 ist, Gruppen R gleich oder verschieden sind und R für ein Wasserstoffatom oder für eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht, und/oder mindestens einem Cyclo-Aminoalkylalkoxysilan der allgemeinen Formel II



worin x gleich 0, 1 oder 2 ist, Gruppen R gleich oder verschieden sind und R für ein Wasserstoffatom oder für eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht, und

(B) mindestens einem bis-silylierten Alkylamin der allgemeinen Formel III



worin y und z gleich 0, 1 oder 2 und gleich oder verschieden sind, Gruppen R gleich oder verschieden sind und R für ein Wasserstoffatom oder für eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht,

und/oder mindestens einem tris-silylierten Alkylamin der allgemeinen Formel IV



worin Gruppen R gleich oder verschieden sind und R für ein Wasserstoffatom oder für eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht, und/oder einem Reaktionsprodukt aus mindestens zwei Alkylaminen gemäß Formel III und/oder IV darstellt und

der Quotient aus dem Gewichtsverhältnis der eingesetzten Aminoalkylverbindungen gemäß (A) zu den eingesetzten Aminoalkylverbindungen gemäß (B) kleiner gleich 0,5 ist.

[0015] Geeigneterweise enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung einen Gehalt an Alkohol von 25 bis 99,99 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 80, besonders bevorzugt 40 bis 70 Gew.%, insbesondere ≤ 37 Gew.-% Alkohol, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung. Erfindungsgemäße Zusammensetzungen mit einem Gehalt von weniger als 25 Gew.-% Alkohol sind in der Regel hochviskos bis fest. Auch bevorzugt man dabei den zu der in den Siliciumverbindungen vorliegenden Alkoxygruppe korrespondierenden Alkohol. Vorteilhaft enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung Methanol, Ethanol oder Isopropanol.

[0016] Darüber hinaus weist die erfindungsgemäße Zusammensetzung vorzugsweise einen Gehalt an organischer oder anorganischer Säure auf, wobei geeigneterweise ein Neutralisationsgrad der Aminoalkyl- und oligosilylierten Aminoalkyl-Gruppen von 80 bis 160%, vorzugsweise 90 bis 150%, besonders bevorzugt 95 bis 140%, ganz besonders bevorzugt 100 bis 130%, bezogen auf die Aminzahl, vorliegt. Die Bestimmung der Aminzahl kann in der Regel nach DIN 32 625 (potentiographische Titration mit HCl) durchgeführt werden.

[0017] Bevorzugt handelt es sich bei der erfindungsgemäß verwendeten Säure um eine anorganische oder organische Säure, insbesondere Essigsäure oder Ameisensäure, wobei die aminoalkyl- und oligo-silylierten-aminoalkyl-funktionellen Siliciumverbindungen in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung nach chemischem Verständnis zumindest anteilig als kationisches Amingemisch vorliegen.

[0018] Der pH-Wert einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung liegt vorzugsweise im Bereich von 2,5 bis 6,5, besonders bevorzugt zwischen 3 und 5,5, insbesondere zwischen 3,5 und 5,0.

[0019] Erfindungsgemäße Zusammensetzungen zeichnen sich in der Regel durch eine Viskosität von 1 bis 100 mPa s, vorzugsweise 2 bis 50 mPa s, besonders bevorzugt von 4 bis 25 mPa s aus, wobei die Viskosität beispielsweise gemäß DIN 53015 bestimmt werden kann.

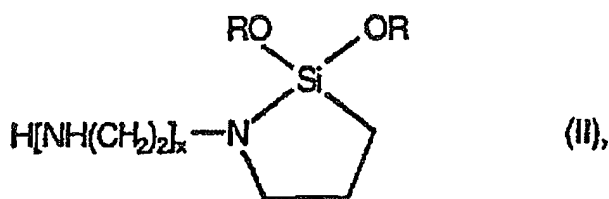
[0020] Insbesondere zeichnen sich die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auch durch eine überraschend gute Wasserlöslichkeit aus.

[0021] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner das Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung, wobei man

(A) mindestens ein Aminoalkylalkoxysilan der allgemeinen Formel

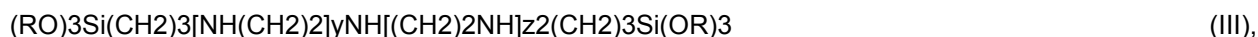


worin x gleich 0, 1 oder 2 ist, Gruppen R gleich oder verschieden sind und R für ein Wasserstoffatom oder für eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht, und/oder mindestens ein Cyclo-Aminoalkylalkoxysilan der allgemeinen Formel II



worin x gleich 0, 1 oder 2 ist und R für eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht, und

(B) mindestens ein bis-silyliertes Alkylamin der allgemeinen Formel III



worin y und z gleich 0, 1 oder 2 und gleich oder verschieden sind, Gruppen R gleich oder verschieden sind und R für ein Wasserstoffatom oder für eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht,

und/oder mindestens ein tris-silyliertes Alkylamin der allgemeinen Formel IV



worin Gruppen R gleich oder verschieden sind und R für ein Wasserstoffatom oder für eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht,

und/oder Ankondensationsprodukten auf der Basis von Verbindungen gemäß

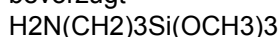
Formel III und/oder IV

in einem Gewichtsverhältnis (A):(B) $\leq 0,5$ mischt, einen Alkohol als Löse- bzw. Verdünnungsmittel zusetzt, eine organische oder anorganische Säure zugebt, die eingesetzten Alkoxysilane durch Zugabe von Wasser gezielt partiell hydrolysiert, wobei man in Summe 0,6 bis 1,4 Mol Wasser pro Mol Silan einsetzt, und man das Hydrolysat kondensieren sowie cokondensieren lässt. Die erfindungsgemäße Umsetzung wird geeigneterweise unter guter Durchmischung durchgeführt.

[0022] Beim erfindungsgemäßen Verfahren setzt man bevorzugt Aminosilane gemäß (A) und oligo-silylierte Alkylamine gemäß (B) in einem Gewichtsverhältnis (A):(B) von 0,001 bis 0,5, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,4, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 0,3 ein.

[0023] In der vorliegenden Patentanmeldung sollen unter mono-silylierten Aminen solche gemäß den Formeln I und II verstanden werden. Unter oligo-silylierten Aminen sind insbesondere solche zu verstehen, die zwei und mehr als zwei Silylgruppen an einer Aminogruppe bzw. Alkylamin tragen, beispielsweise gemäß Formel III (bis-silyliert) oder Formel IV (tris-silyliert) und/oder entsprechende Verbindungen, die cyclisiert vorliegen.

[0024] Beim erfindungsgemäßen Verfahren setzt man als Aminoalkylalkoxysilane der allgemeinen Formel I bevorzugt



(AMMO),

$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 (AMEO),
 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 (DAMO),
 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 (TRIAMO),
 sowie hierzu entsprechende cyclische Verbindungen gemäß Formel II ein.

[0025] Als Verbindungen gemäß Formel III bevorzugt man
 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (Bis-AMMO),
 $(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (Bis-AMEO),
 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (Bis-DAMO),
 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (Bis-TRIAMO),
 sowie als Verbindungen gemäß Formel IV
 $\text{N}[(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]_3$ (Tris-AMMO)
 $\text{N}[(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]_3$ (Tris-AMEO).

[0026] Ebenfalls kann man beim vorliegenden Verfahren Gemische, die Verbindungen der allgemeinen Formeln I, II, III und/oder IV enthalten, vorteilhaft einsetzen. Auch können solche erfindungsgemäßen einsetzbaren Gemische so genannte Ankondensationsprodukte besagter Aminoalkoxysilane enthalten. Unter Ankondensationsprodukten bzw. Reaktionsprodukten von Aminoalkoxysilanen der allgemeinen Formeln I, II, III und/oder IV werden geeigneterweise solche dimeren, trimeren, tetrameren oder höheren oligomeren Produkte verstanden, die in der Regel durch Kondensation bzw. Cokondensation und/oder Vorhydrolyse der jeweiligen Monomeren unter Abspaltung von Alkohol entstehen. In entsprechenden Kondensaten bzw. Cokondensaten sind somit die Eduktkomponenten über Si-O-Si-Bindungen verknüpft. Es ist ferner bekannt, dass ein Cyclus gemäß Formel II bei Hydrolyse oder Alkoholyse öffnet und das entsprechende Aminoalkylalkoxysilan bzw. -silanol erhalten wird. Ebenso können Verbindungen der allgemeinen Formel III in cyclischer bzw. bicyclischer Form vorliegen und als solche beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

[0027] Als Löse- bzw. Verdünnungsmittel verwendet man beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt den korrespondierenden Alkohol zu den jeweils eingesetzten Aminoalkoxysilanen. Somit sind Methanol oder Ethanol besonders bevorzugt. Man kann aber auch höhere Alkohole, wie Isopropanol, oder Alkoholgemische einsetzen.

[0028] Weiterhin setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt eine organische oder anorganische Säure ein. So kann man vorteilhaft wässrige Essigsäure oder wässrige Ameisensäure verwenden, wobei der dadurch eingebrachte Anteil an Wasser gleichzeitig der zur erfindungsgemäß einzubringenden Wassermenge für die gezielte Hydrolyse der Alkoxysilane zuzurechnen ist.

[0029] Geeigneterweise führt man beim erfindungsgemäßen Verfahren die Umsetzung, insbesondere Hydrolyse und Kondensation bzw. Cokondensation, bei einer Temperatur $< 100^\circ\text{C}$, vorzugsweise von 10 bis 80°C , besonders bevorzugt von 15 bis 60°C , insbesondere von 20 bis 50°C , durch.

[0030] Im Allgemeinen führt man das erfindungsgemäße Verfahren derart aus, dass man zunächst die besagten Aminoalkoxysilane gemäß (A) sowie (B) vorlegt und unter Zusatz von Alkohol mischt, gezielt Säure sowie Wasser zusetzt und unter Temperaturkontrolle sowie unter guter Durchmischung die vorliegenden Alkoxysilane hydrolysiert sowie kondensiert bzw. cokondensiert. Gegebenenfalls kann man zur Einstellung des Gehalts an Alkohol in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung Alkohol zusetzen oder durch Destillation aus dem System entfernen.

[0031] Bei der erfindungsgemäßen Umsetzung entsteht nach chemischem Verständnis im wesentlichen ein Gemisch Aminogruppen-haltiger Alkoxysiloxane basierend auf Kondensations- und Cokondensationsprodukten ausgehend von Verbindungen der allgemeinen Formeln I, II, III, IV und/oder entsprechender Ankondensationsprodukte. Die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorliegenden Siliciumverbindungen können, um nur einige Beispiele anzuführen, im Wesentlichen gemäß der Formel V



worin Gruppen R gleich oder verschieden sind und R für ein Wasserstoffatom oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht, x gleich 0, 1 oder 2 und r gleich 0, 1 oder ist,

sowie gemäß Formel VI



worin Gruppen R gleich oder verschieden sind und R für ein Wasserstoffatom oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht, y und z gleich 0, 1 oder 2 und gleich oder verschieden sind, q und p gleich 0, 1, 2 oder 3 und gleich oder verschieden sind, mit der Maßgabe $q + p \leq 5$, aber auch als Cokondensate von über -Si-O-Si-Bindungen verknüpften Siliciumverbindungen, auf der Grundlage der allgemeinen Formel I, II, III, IV, V und/oder VI verstanden werden. In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung können ferner zumindest anteilig monomere, gegebenenfalls partiell hydrolysierte Aminoalkoxysilane, d. h. monomere Aminoalkylalkoxysilane, enthalten sein.

[0032] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch eine Zusammensetzung, die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich ist.

[0033] So weisen erfindungsgemäße Zusammensetzungen geeigneterweise einen Wirkstoffgehalt an kationischen amino-funktionellen Siliciumverbindungen bzw. besagten Reaktionsprodukten von 0,01 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0, 1 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 35 bis 55 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 40 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, auf.

[0034] Erfindungsgemäß erhält man so in besonders vorteilhafter Weise, da überraschend zugänglich und darüber hinaus einfach und wirtschaftlich herstellbar, eine erfindungsgemäße alkoholhaltige Zusammensetzung in schüttfähiger, lagerstabiler und wasserlöslicher Form.

[0035] Besonders vorteilhaft kann man eine erfindungsgemäße Zusammensetzung für die Herstellung einer in der Regel klaren und direkt applikationsfähigen im Wesentlichen wässrigen Lösung verwenden. Dazu mischt man 100 Gewichtsteile Wasser mit geeigneterweise 0,001 bis 4 Gewichtsteilen, vorzugsweise 0,01 bis 3, besonders bevorzugt 0,1 bis 2, insbesondere 0,2 bis 1,5 Gewichtsteilen Wirkstoff der erfindungsgemäßen Zusammensetzung. Die Gewichtsangaben sind auf den Wirkstoffgehalt der erfindungsgemäßen Zusammensetzung bezogen. In einer erfindungsgemäßen wässrigen Lösung liegt somit der Aminosilan- bzw. Aminosiloxanwirkstoffgehalt bevorzugt bei ≤ 4 Gew.-%, bezogen auf die Lösung.

[0036] Ferner kann eine erfindungsgemäße wässrige Lösung einen Gehalt an Alkohol, beispielsweise Methanol, Ethanol, Isopropanol oder Mischungen daraus, aufweisen, wobei ein solcher Anteil an Alkohol in der Lösung in der Regel auf die Verwendung einer erfindungsgemäßen alkoholhaltigen Zusammensetzung zurückgeht.

[0037] Eine erfindungsgemäße, beispielsweise 2 gew.-%ige wässrige Lösung weist geeigneterweise einen pH-Wert von 4 bis 9 auf. Zur Einstellung bzw. Nacheinstellung des pH-Werts kann eine Säure oder Base, beispielsweise Essigsäure oder Ammoniak, zugesetzt werden. Erfindungsgemäße wässrige Lösungen sind in der Regel bis zu 4 Wochen vorteilhaft applikationsfähig.

[0038] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch eine wässrige Lösung, die gemäß Anspruch 12 erhältlich ist.

[0039] Erfindungsgemäße Zusammensetzungen bzw. alkoholische Zusammensetzungen sowie wässrige Verdünnungen daraus, d. h. erfindungsgemäße wässrige Lösungen, sind somit in hervorragender Weise applikationsfähig.

[0040] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung in alkoholischer, insbesondere ethanolischer Lösung. Weiterhin ist vorteilhaft, eine erfindungsgemäße Zusammensetzung oder eine erfindungsgemäße wässrige Lösung mit einem Wirkstoffgehalt von 0,001 bis 4 Gew.-% zu verwenden. Diese Anwendung betrifft zum Beispiel Schichten, die in der Glasfaserverarbeitung benutzt werden.

[0041] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können ferner zu 0,001 bis 4 Gew.-% Wirkstoff in eine wässrige Schichtlösung gegeben werden und wirken dort als Haftvermittler, um die so beschichtete Glasfaser kompatibel zu einem Polymer, z. B. glasfaserverstärktes Nylon für Anwendungen im Automobilbereich, zu machen. Eine andere vorteilhafte Anwendungsmöglichkeit stellt die Verwendung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung in Dichtstoffmassen dar. Hierbei kann vorteilhaft ca. 1 Gew.-% Wirkstoff der Dichtstoffor-

mulierung als Additiv zugegeben werden. Dadurch kann die Haftwirkung der Dichtmasse verbessert werden.

[0042] So finden erfindungsgemäße Zusammensetzungen und wässrige erfindungsgemäße Lösungen in hervorragender Weise Verwendung als Haftvermittler, als Bestandteil in Beschichtungssystemen, als Bestandteil von Farben und Lacken, als Bestandteil in Epoxidharzen sowie Phenolharzen, als Bestandteil in organisch modifizierten Gläsern, für die Modifizierung von Glas- und Mineraloberflächen sowie Glas- und Mineralfaseroberflächen, als Bestandteil in Kunststoffen, vorzugsweise in Polyamiden, Polybutylterephthalat (PBT), Polyurethan (PUR), Epoxidharzen, Melamin, für die Glasfaserverstärkung von Kunststoffen, als Bestandteil in Glasfaserschichten und für die Behandlung von Füllstoffen und Pigmenten oder in Kleb- und Dichtmassen. So können durch Applikation einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung bzw. einer erfindungsgemäßen wässrigen Lösung die Eigenschaften, wie Zugfestigkeit sowie Biegefestigkeit in entsprechend verstärkten Produkten nochmals verbessert werden.

[0043] Somit zeichnen sich erfindungsgemäße Zusammensetzungen sowie deren wässrige Lösungen bei der Applikation auch durch eine hervorragende haftungsverbessernde Wirkung aus.

[0044] Gemäß der vorliegenden Erfindung sind auf der Basis besagter Aminoalkoxysilane nun auch Zusammensetzungen sowie entsprechende wässrige Lösungen in vorteilhafter Weise zugänglich, wobei der Quotient aus dem Gewichtsverhältnis aller im System enthaltenen Aminoalkylgruppen gemäß (A) zu allen oligo-silylierten Aminoalkyl-Gruppen gemäß (B) kleiner gleich 0,5 ist.

[0045] Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Apparatur:

500-ml-Rührreaktor, Innenthermometer, Dosiervorrichtung, Heizbad

Edukte:

[0046] Aminoalkoxysilanmischung mit 63 Gew.-% Cyclo-bis-(3-triethoxysilylpropyl)amin, 30 Gew.-% Bis-(3-triethoxysilylpropyl)amin, 2 Gew.-% Aminopropyltriethoxysilan, 3 Gew.-% Tris-(3-triethoxysilylpropyl)amin und 2 Gew.-% Siloxane, d. h. Ankondensationsprodukte, wobei das Silangemisch durch einen Stickstoffgehalt von 3,2 Gew.-% und eine Aminzahl von 2,6 Gew.-% charakterisiert ist, Ethanol (99%ig, vergällt, mit Petroether oder Methylethylketon), VE-Wasser und Eisessig (100%ig).

[0047] In der Rührapparatur wurden zu 200 g der Aminosilanmischung, 260,5 g Ethanol zugemischt und 29,3 g Eisessig innerhalb von 10 Minuten so zugegeben, dass eine Temperatur von 50°C nicht überschritten wurde. Anschließend wurden 10,2 g VE-Wasser innerhalb von 10 Minuten bei einer Sumpftemperatur von 50 °C zudosiert. Zur Nachreaktion wurde 4 Stunden bei 50 °C gerührt.

[0048] Das erhaltene Produkt wies eine Lagerstabilität von ca. zwölf Monaten auf, besaß einen pH zwischen 4 und 5, eine Farbzahl von ca. 8 Gardner sowie eine Aminzahl von ca. 1,1 Gew.-%. Die Trübung des Produktes betrug 3,7 TE/F (DIN/EN27027). Der Flammpunkt lag bei rd. 13°C. Der Gesamtstickstoffgehalt betrug ca. 1,3 Gew.-%.

[0049] Aus dem so erhaltenen Produkt wurde ferner durch Zugabe von Wasser eine wässrige Lösung mit einem Wirkstoffgehalt von 2 Gew.-% hergestellt. Dabei konnte der pH-Wert von 4 bis 9 durch Zugabe von zusätzlicher Essigsäure oder Ammoniak variiert werden. Eine so hergestellte wässrige Lösung war 1 Monat stabil.

Beispiel 2

Apparatur

500-ml-Rührreaktor, Innenthermometer, Dosiervorrichtung, Heizbad

Edukte:

[0050] 81 Gew.-% Bis-(3-triethoxysilylpropyl)amin, 6 Gew.-% (3-Triethoxysilylpropyl)amin, 0,2 Gew.-% Cyclo-(3-triethoxysilylpropyl)amin, 2 Gew.-% Cyclo-bis(3-triethoxysilylpropyl)amin, 2 Gew.-% Tris-(3-triethoxysilylpropyl)amin und 8,8 Gew.-% Siloxane, charakterisiert durch einen Stickstoffgehalt von 3,21 Gew.-% und eine Aminzahl von 2,55 Gew.-%. Weitere Einsatzstoffe waren VE-Wasser und Essigsäure.

[0051] In der Rührapparatur wurden 200 g der ethanolischen Silanmischung mit weiteren 148,6 g Ethanol verdünnt. Unter Rühren wurden 17,3 g Essigsäure innerhalb von 10 Minuten so zugegeben, dass eine Temperatur von 50 °C nicht überschritten wurde. Anschließend wurden 6,2 g VE-Wasser innerhalb von 10 Minuten bei einer Sumpftemperatur von 50 °C zudosiert. Zur Nachreaktion wurde 4 Stunden bei 50 °C gerührt. Die technischen Daten der erhaltenen Zusammensetzung sind in der folgenden Tabelle aufgelistet. Die Lagerstabilität der erhaltenen Zusammensetzung betrug bislang mehr als zwölf Monate.

Technische Daten

Bestimmungsmethode

Flammpunkt	> 13 °C	DIN 51 755
Dichte	0,884 g/cm ³	DIN 51 757
Viskosität	14,2 mPas	DIN 53015
Farbzahl	8 Gardner	ISO 4630
pH	4,5	DIN 19268 (20 °C, 1000 g/l)

Vergleichsbeispiel

[0052] Verwendet wurde hier ein dem Beispiel 1 vergleichbarer Rührreaktor mit Innenthermometer, Dosiervorrichtung und Heizbad.

[0053] Eingesetzt wurde ein Silangemisch aus 42 Gew.-% Aminopropyltriethoxysilan und 27 Gew.-% Bis-(3-triethoxysilylpropyl)amin, 27 Gew.-% Cyclo-bis-(3-triethoxysilylpropyl)amin, 2 Gew.-% Tris-aminopropyltriethoxysilan und ca. 2 Gew.-% Siloxane, charakterisiert durch einen Stickstoffgehalt von 4,6 Gew.-%.

[0054] In der Rührapparatur wurden zunächst 200 g der Silanmischung mit 80 g Ethanol verdünnt. Unter Rühren wurden nun 65,2 g Essigsäure innerhalb von 10 Minuten zugegeben, wobei eine Temperatur von 50 °C nicht überschritten wurde. Anschließend wurden 12,6 g VE-Wasser mit 20 g Ethanol innerhalb von 60 Minuten bei einer Sumpftemperatur von 50 °C zudosiert. Danach wurde zur Nachreaktion über 4 Stunden bei 50 °C gerührt. Anschließend wurde mit 122 g Ethanol verdünnt.

[0055] Das hier hergestellte Produkt geliert bereits nach einer Lagerzeit von ca. 1 Monat bei Raumtemperatur.

Ausprüfung:

[0056] Zusammensetzungen gemäß den Beispielen 1 und 2 wurden zum einen in einem glasfaserverstärkten Polyamid 6,6 und zum anderen in einem glasfaserverstärkten Epoxidharz getestet.

[0057] Für die Epoxidharzversuche wurden 0,5 Gew.-% Wirkstoffgehalt in der wässrigen Schlichte verwendet. Während des Glasfaserspinnverfahrens wurden die in wässriger Lösung angesetzten Haftvermittler auf die Glasfaser aufgetragen. Danach wurden unidirektionale Prepregs auf einer Wickelmaschine durch Tauchen der Glasfaser im Harz hergestellt. 10 Prepreglagen wurden dann auf einer hydraulischen Plattenpresse zu Laminaten verarbeitet.

[0058] Von den Laminaten wurden die Querkzugfestigkeit trocken und nach Feuchteeinwirkung bestimmt.

Hierzu diente eine Zwick-Prüfmaschine 1456. Zur Untersuchung des Einflusses von Feuchte wurden die Prüfkörper vor der Ermittlung der Querkzugfestigkeit 2 Stunden in Wasser gekocht und dann mit Filterpapier abgetupft (DIN 53 499).

[0059] Die unter Verwendung der Zusammensetzungen gemäß den Beispielen 1 und 2 hergestellten Lamine zeigten Querkzugfestigkeiten von 54,9 MPa trocken bzw. 45,8 MPa nach Feuchteeinwirkung.

[0060] Hingegen ergaben Lamine im Vergleich, hergestellt mit 3-Aminopropyltriethoxysilan, Werte von 53,9 MPa und 45,3 MPa.

[0061] Bei weiteren Messungen zu Epoxidlaminaten, wo gemäß ISO 178 die Biegefestigkeit mit der Zwick-Maschine Z010 gemessen wurde, zeigte sich auch, dass die Zusammensetzungen gemäß den Beispielen 1 und 2 deutliche Vorteile aufweisen. Die Probe aus den Beispielen bewirkte im Laminat eine Festigkeit von 648 MPa, während die Vergleichsprobe mit 3-Aminopropyltriethoxysilan nur eine Festigkeit von 604 MPa aufwies.

[0062] Für die Polyamidversuche wurde 1 Gew.-% Wirkstoffgehalt, bezogen auf den Si-Gehalt der Zusammensetzung, in der Glasfaserschlichte verwendet. Die Glasfaser wurde dann im Zweischneckenextruder mit PA 6.6 verarbeitet.

[0063] Bei den Polyamidversuchen wurden die Glasfasern ebenfalls während des Spinnprozesses mit Haftvermittler versehen. Kurzfaserverstärkte Polyamidverbunde wurden dann durch Compoundierung auf einem Doppelschneckenextruder hergestellt. Von diesen Verbunden wurden die Zugfestigkeit (ISO 527-211A/5 Zwick-Prüfmaschine 1456) und die Schlagbiegefestigkeit (ISO 179/1eU, Charpy-Schlagzähigkeit mit Pendelschlagwerk PSW 4J) geprüft. Das E-Modul aus der Messung der Zugfestigkeit wurde für die Zusammensetzung gemäß Beispiel 1 mit 8 690 MPa und für den Vergleichsversuch mit 3-Aminopropyltriethoxysilan mit 8 527 MPa bestimmt. Bei der Schlagzähigkeit wurden entsprechend Werte von 58,6 kJ/m² und 58,4 kJ/m² (Vergleichsversuch) gemessen.

Patentansprüche

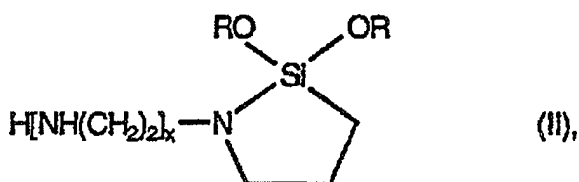
1. Zusammensetzung, die ein Gemisch aminoalkyl- sowie oligo-silylierter-aminoalkyl-, alkoxy- und gegebenenfalls hydroxy-funktioneller Siliciumverbindungen enthält, wobei

mindestens eine Siliciumverbindung des in der Zusammensetzung enthaltenen Gemisches aminoalkyl- sowie oligo-silylierter-aminoalkyl-, alkoxy- und gegebenenfalls hydroxy-funktioneller Siliciumverbindungen ein Reaktionsprodukt aus der Umsetzung von

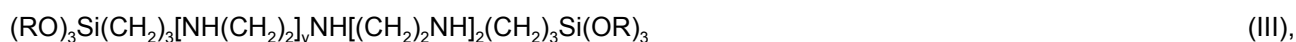
(A) mindestens einem Aminoalkylalkoxysilan der allgemeinen Formel I



worin x gleich 0, 1 oder 2 ist, Gruppen R gleich oder verschieden sind und R für ein Wasserstoffatom oder für eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht, und/oder mindestens einem Cyclo-Aminoalkylalkoxysilan der allgemeinen Formel II



worin x gleich 0, 1 oder 2 ist, Gruppen R gleich oder verschieden sind und R für ein Wasserstoffatom oder für eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht, und (B) mindestens einem bis-silylierten Alkylamin der allgemeinen Formel III



worin y und z gleich 0, 1 oder 2 und gleich oder verschieden sind und R für eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht, und/oder mindestens einem tris-silylierten Alkylamin der allgemeinen Formel IV



worin Gruppen R gleich oder verschieden sind und R für ein Wasserstoffatom oder für eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht, oder ein Reaktionsprodukt aus mindestens zwei silylierten Alkylaminen gemäß Formel III und/oder IV darstellt und der Quotient aus dem Gewichtsverhältnis der eingesetzten Aminoalkylverbindungen gemäß (A) zu den eingesetzten oligo-silylierten Aminoalkylverbindungen gemäß (B) kleiner gleich 0,5 ist.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Alkohol von 25 bis 99,99 Gew.-%.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Säure.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch einen Neutralisationsgrad der Aminoalkyl- und oligo-silylierten Aminoalkyl-Gruppen von 80 bis 160 %, bezogen auf die Aminzahl.

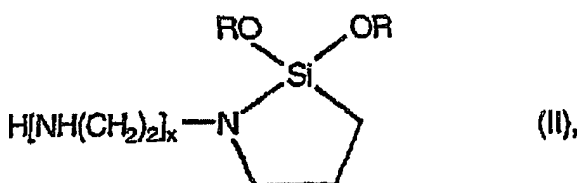
5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Reaktionsprodukt von 0,01 bis 60 Gew.-%.

6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Alkohol.

7. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei man (A) mindestens ein Aminoalkylalkoxysilan der allgemeinen Formel I

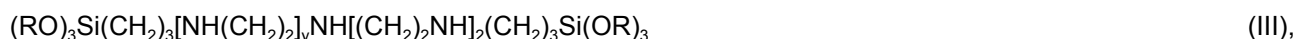


worin x gleich 0, 1 oder 2 ist, Gruppen R gleich oder verschieden sind und R für ein Wasserstoffatom oder für eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht, und/oder mindestens ein Cyclo-Aminoalkylalkoxysilan der allgemeinen Formel II



worin x gleich 0, 1 oder 2 ist, Gruppen R gleich oder verschieden sind und R für ein Wasserstoffatom oder für eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht, und

(B) mindestens ein bis-silyliertes Alkylamin der allgemeinen Formel III



worin y und z gleich 0, 1 oder 2 und gleich oder verschieden sind, Gruppen R gleich oder verschieden sind und R für ein Wasserstoffatom oder für eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht, und/oder mindestens ein tris-silyliertes Alkylamin der allgemeinen Formel IV



worin Gruppen R gleich oder verschieden sind und R für ein Wasserstoffatom oder für eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht, in einem Gewichtsverhältnis (A)/(B) $\leq 0,5$ mischt, einen Alkohol als Löse- bzw. Verdünnungsmittel zusetzt, eine organische oder anorganische Säure zugibt, die eingesetzten Alkoxysilane durch Zugabe von Wasser gezielt partiell hydrolysiert, wobei man in Summe 0,6 bis 1,4 Mol Wasser pro Mol Silan einsetzt, und das Hydrolysat kondensieren sowie cokondensieren lässt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man Aminosilane gemäß (A) und oligo-silylierte Alkylamine gemäß (B) in einem Gewichtsverhältnis (A)/(B) von 0,001 bis 0,5 einsetzt.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei einer Temperatur $< 100^\circ\text{C}$ durchführt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als Säure Essigsäure oder Ameisensäure einsetzt.

11. Zusammensetzung erhältlich nach einem der Ansprüche 7 bis 10.

12. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11 für die Herstellung einer im Wesentlichen wässrigen Lösung durch Mischen von 100 Gewichtsteilen Wasser und 0,001 bis 4 Gewichtsteilen Wirkstoff der Zusammensetzung.

13. Wässrige Lösung erhältlich gemäß Anspruch 12.

14. Verwendung einer Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 6, einer Zusammensetzung erhalten nach den Ansprüchen 7 bis 11 sowie einer wässrigen Lösung nach Anspruch 12 oder 13 als Haftvermittler, als Bestandteil in Beschichtungssystemen, als Bestandteil in Farben und Lacken, als Bestandteil in Epoxid- sowie Phenolharzen, als Bestandteil in Kunststoffen, als Bestandteil in organisch modifizierten Gläsern, für die Modifizierung von Glas- und Mineralfaseroberflächen, für die Glasfaserverstärkung von Kunststoffen, als Bestandteil in Schichten und für die Behandlung von Füllstoffen und Pigmenten sowie als Zusatz in Kleb- und Dichtmassen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen