

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. November 2007 (22.11.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/131986 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08L 83/08 (2006.01) C08K 5/544 (2006.01)
C08L 101/10 (2006.01) C08K 5/5435 (2006.01)

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/054637

(22) Internationales Anmeldedatum:

14. Mai 2007 (14.05.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2006 022 834.0 16. Mai 2006 (16.05.2006) DE

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für

jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): WACKER CHEMIE AG [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHINDLER, Wolfram [DE/DE]; Kapellenweg 8, 84577 Tüßling (DE). SCHWIEBACHER, Elke [DE/DE]; Mühlenweg 23, 84359 Simbach (DE).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(74) Anwälte: FRITZ, Helmut usw.; Wacker Chemie AG, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ALKOXYSILANE CROSS-LINKED POLYMERS HAVING IMPROVED ELASTIC RECOVERY PROPERTIES

(54) Bezeichnung: VERBESSERUNG DER ELASTISCHEN RÜCKSTELLUNG BEI ALKOXYSILANVERNETZTEN POLYMEREN

(57) Abstract: The invention relates to a method for improving the elastic recovery of the cross-linked polymer mixtures (P), whereby A) alkoxy-silane-terminated polymers (A) with at least one terminal group of general formula (I), $-A-(CH_2)_m-SiR^1_a(OR^2)_{3-a}$, wherein A represents a divalent bond selected from -O-, -S-, $-(R^3)_2N-$, $-O-CO-N(R^3)-$, $-N(R^3)-CO-O-$, $-N(R^3)-CO-NH-$, $-NH-CO-N(R^3)-$, $-N(R^3)-CO-N(R^3)-$, R^1 represents an optionally halogen-substituted alkyl, cycloalkyl, alkenyl or aryl group with 1-10 carbon atoms, R^2 represents an alkyl group with 1-6 carbon atoms or an ω -oxaalkyl-alkyl group with a total of 2-10 carbon atoms, R^3 represents hydrogen, an optionally halogen-substituted cyclic, linear or branched C_1 to C_{18} alkyl or alkenyl group or a C_6 to C_{18} aryl group, a is an integer of from 0 to 2 and m is an integer of from 1 to 6, are mixed with B) aminoalkyl-alkoxy-silane (B) and C) epoxyalkyl-alkoxy-silane (C).

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der elastischen Rückstellung der vernetzten Polymerabmischungen (P), bei dem A) alkoxy-silanterminierte Polymere (A) mit mindestens einer Endgruppe der allgemeinen Formel (1) $-A-(CH_2)_m-SiR^1_a(OR^2)_{3-a}$ wobei A eine zweibindige Bindegruppe ausgewählt aus -O-, -S-, $15-(R^3)_2N-$, $-O-CO-N(R^3)-$, $-N(R^3)-CO-O-$, $-N(R^3)-CO-NH-$, $-NH-CO-N(R^3)-$, $-N(R^3)-CO-N(R^3)-$, R^1 einen gegebenenfalls halogensubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen, R^2 einen Alkylrest mit 1-6 Kohlenstoffatomen oder einen -Oxaalkyl-alkylrest mit insgesamt 2-10 Kohlenstoffatomen, R^3 Wasserstoff, einen gegebenenfalls halogensubstituierten cyclischen, linearen oder verzweigten C_1 bis C_{18} -Alkyl- oder Alkenylrest oder einen C_6 - bis C_{18} -Arylrest, a eine ganze Zahl von 0 bis 2 und m eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeuten, mit B) Aminoalkyl-alkoxy-silan (B) und C) Epoxyalkyl-alkoxy-silan (C) versetzt werden.

WO 2007/131986 A2

Verbesserung der elastischen Rückstellung bei alkoxysilanvernetzten Polymeren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der
5 elastischen Rückstellung der vernetzten Abmischungen von
alkoxysilanterminierten Polymeren.

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

Dabei kann es sich sowohl um alkoxyterminierte Polymere
mit organischem Rückgrat handeln, z.B. um Polyurethane,
20 Polyester, Polyether etc., beschrieben u.a. in EP-A-269 819,
EP-A-931 800, WO 00/37533, US 3,971,751 und DE 198 49 817, als
auch um Polymere, deren Rückgrat ganz oder zumindest zum Teil
aus Organosiloxanen besteht, beschrieben u.a. in WO 96/34030
und US 5,254,657.

25

Entsprechend der zahllosen Möglichkeiten zur Gestaltung von
derartigen silanterminierten Polymersystemen lassen sich sowohl
die Eigenschaften der unvernetzten Polymere bzw. der
polymerhaltigen Mischungen (Viskosität, Schmelzpunkt,
30 Löslichkeiten etc.) als auch die Eigenschaften der fertig
vernetzten Massen (Härte, Elastizität, Zugfestigkeit,
Reißdehnung, Hitzebeständigkeit etc.) nahezu beliebig
einstellen. Entsprechend vielfältig sind daher auch die
Einsatzmöglichkeiten von derartigen silanterminierten

Polymersystemen. So lassen sie sich beispielsweise zur Herstellung von Elastomeren, Dichtstoffen, Klebstoffen, elastischen Klebesystemen, harten und weichen Schäumen, den unterschiedlichsten Beschichtungssystemen oder für Abformmassen
5 verwenden. Diese Produkte lassen sich in jeder Form applizieren, wie z.B. streichen, sprühen, gießen, pressen, spachteln etc. je nach Zusammensetzung der Formulierungen.

Neben der Härtung der Massen und den mechanischen Eigenschaften
10 des Vulkanisats sind vor allem bei Anwendungen im Kleb- und Dichtstoffbereich eine gute Haftung auf unterschiedlichsten Substraten und gute elastische Eigenschaften gefordert. Formulierungen silanvernetzender Polymere zeigen hier in aller Regel sehr gute Eigenschaften.

15

Das Haftungsprofil wird vielfach durch Zusatz von organofunktionellen Haftvermittlern verbessert bzw. optimiert. Die Anwendung derartiger Silane ist Stand der Technik und in diversen Monographien oder Veröffentlichungen beschrieben.

20

Daneben gibt es auch noch spezielle neu entwickelte Haftvermittlersilane, wie in EP 997469 A oder EP 1216263 A beschrieben, aber auch eine Kombination von Silanen, wie in EP 1179571 A gezeigt, ist oft zielführend.

25

Neben einer guten Haftung müssen Klebstoffe aber vor allem Dichtstoffe auch eine sehr gute Elastizität aufweisen. Dabei spielt nicht nur die Dehnung eine Rolle, sondern auch die Relaxation nach Dehnung oder Stauchung. Diese wird üblicherweise als Druckverformungsrest, Kriechverhalten oder
30 als Rückstellverhalten gemessen. Beispielsweise wird in der ISO 11600 eine Rückstellung über 60 % oder sogar 70 % für elastische Dichtstoffe gefordert.

Das elastische Verhalten wird vielfach durch die Formulierung, aber auch durch die Art der silanvernetzenden Basispolymere bestimmt. Silicondichtstoffe, die über Silane aushärten, zeigen hier meist ein hervorragendes Rückstellverhalten. In anderen silanvernetzenden Polymeren, speziell wenn nur noch difunktionelle Endgruppen am Polymer sind, zeigen oft unzureichende Rückstellungen. Hier ist die Formulierung dann maßgeblich für die Eigenschaften. Beispielsweise beschreibt US 6576733 eine Möglichkeit zur Verbesserung der Rückstellung durch ein spezielles Katalysatorsystem. Ferner ist bekannt, dass die Verwendung von verzweigten Polymeren eine Erhöhung der Netzwerkdichte und damit eine Verbesserung der Elastizität bewirkt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der elastischen Rückstellung der vernetzten Polymerabmischungen (P), bei dem

A) alkoxy-silan-terminierte Polymere (A) mit mindestens einer Endgruppe der allgemeinen Formel (1)



wobei

A eine zweibindige Bindegruppe ausgewählt aus -O-, -S-,
 - (R³)N-, -O-CO-N(R³)-, -N(R³)-CO-O-, -N(R³)-CO-NH-,
 -NH-CO-N(R³)-, -N(R³)-CO-N(R³)-,

R¹ einen gegebenenfalls halogensubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen,

R² einen Alkylrest mit 1-6 Kohlenstoffatomen oder einen ω -Oxaalkyl-alkylrest mit insgesamt 2-10 Kohlenstoffatomen,

R³ Wasserstoff, einen gegebenenfalls halogensubstituierten cyclischen, linearen oder verzweigten C₁ bis C₁₈-Alkyl- oder Alkenylrest oder einen C₆- bis C₁₈-Arylrest,

a eine ganze Zahl von 0 bis 2 und

5 **m** eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeuten,

mit

B) Aminoalkyl-alkoxysilan (B) und

C) Epoxyalkyl-alkoxysilan (C) versetzt werden.

10 Der Zusatz Silan (C) in Kombination mit Aminosilanen (B) bewirkt eine deutliche Verbesserung des Rückstellverhaltens, die durch Verwendung der einzelnen Silane alleine nicht erreicht werden kann. Auch kann die elastische Rückstellung durch Füllstoffe, wie Kreiden und Kieselsäuren alleine nur
15 geringfügig beeinflusst werden.

Die Polymerabmischungen (P) können ein- oder zweikomponentig formuliert werden. In zweikomponentigen Polymerabmischungen (P) werden die beiden Silane (B) und (C) vorzugsweise der

20 Basiskomponente zugesetzt. Besonders bevorzugt sind jedoch einkomponentig härtende Polymerabmischungen. Vorzugsweise werden bei der Herstellung der einkomponentig härtenden Polymerabmischungen zuerst Silan (C), dann Silan (B) zugesetzt, da dadurch eine besonders gleichmäßige Umsetzung der
25 Komponenten der Polymerabmischungen (P) erreicht wird.

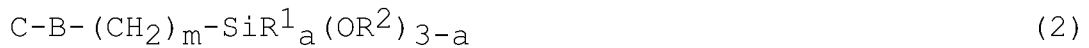
Die Hauptketten der einsetzbaren alkoxy-silan-terminierten Polymere (A) können verzweigt oder unverzweigt sein. Die mittleren Kettenlängen können beliebig entsprechend der jeweils
30 gewünschten Eigenschaften sowohl der unvernetzten Mischung als auch der ausgehärteten Masse angepaßt werden. Sie können aus unterschiedlichen Bausteinen aufgebaut sein. Üblicherweise sind dies Polysiloxane, Polysiloxan-Urea/Urethan-Copolymere,

Polyurethane, Polyharnstoffe, Polyether, Polyester, Polyacrylate und -methacrylate, Polycarbonate, Polystyrole, Polyamide, Polyvinylester oder Polyolefine wie z.B. Polyethylen, Polybutadien, Ethylen-Olefincopolymere oder Styrol-Butadiencopolymere. Selbstverständlich können auch beliebige Mischungen oder Kombinationen aus Polymeren mit verschiedenen Hauptketten eingesetzt werden.

Zur Herstellung von Polymeren (A) mit Silanterminierungen der allgemeinen Formel (1) sind eine Vielzahl von Möglichkeiten bekannt, insbesondere:

- Copolymerisationen unter Beteiligung von ungesättigten Monomeren, die über Gruppen der allgemeinen Formel (1) verfügen. Beispiele für derartige Monomere wären Vinyl-trimethoxysilan, Vinyl-methyldimethoxysilan, (Meth-) Acryloyloxypropyl-trimethoxysilan, (Meth-)Acryloyloxymethyl-trimethoxysilan, (Meth-)Acryloyloxymethyl-methyldimethoxysilan oder auch die entsprechenden Ethoxysilylverbindungen.
- Aufpfropfung von ungesättigten Monomeren, die über Gruppen der allgemeinen Formel (1) verfügen auf Thermoplaste wie Polyethylen. Beispiele für derartige Monomere wären Vinyl-trimethoxysilan, Vinyl-methyldimethoxysilan, (Meth-) Acryloyloxypropyl-trimethoxysilan, (Meth-)Acryloyloxymethyl-trimethoxysilan, (Meth-)Acryloyloxymethyl-methyldimethoxysilan oder auch die entsprechenden Ethoxysilylverbindungen.
- Hydrosilylierung von H-Silanen wie Dimethoxymethylsilan, Diethoxymethylsilan, Trimethoxymethylsilan oder Triethoxysilan an ungesättigten, endständigen oder kettenständigen Doppelbindungen meist unter Platinkatalyse.

- Umsetzung eines Präpolymeren (A1) mit einem oder mehreren Organosilanen (A2) der allgemeinen Formel (2)



5

in der \mathbf{R}^1 , \mathbf{R}^2 , \mathbf{R}^3 , \mathbf{m} und \mathbf{a} die oben genannten Bedeutungen aufweisen,

\mathbf{B} ein Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom bedeutet und

10 $\mathbf{C-B-}$ eine funktionelle Gruppe darstellt, die reaktionsfähig ist gegenüber geeigneten funktionellen Gruppen des Präpolymeren (A1).

Ist dabei das Präpolymer (A1) selbst aus mehreren Bausteinen
 15 (A11, A12 ...) zusammengesetzt, so ist es nicht unbedingt erforderlich, dass aus diesen Bausteinen (A11, A12 ...) zunächst das Präpolymer (A1) hergestellt wird, welches anschließend mit dem Silan (A2) zum fertigen Polymer (A) umgesetzt wird. So ist hier auch eine Umkehrung der

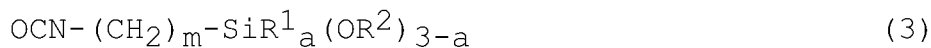
20 Reaktionsschritte möglich, bei dem einer oder mehrere Bausteine (A11, A12 ...) zunächst mit dem Silan (A2) umgesetzt werden, und die dabei erhaltenen Verbindungen erst anschließend mit den verbleibenden Bausteinen (A11, A12 ...) zum fertigen Polymer (A) umgesetzt werden.

25 Beispiele für Präpolymere (A1) bestehend aus Bausteinen A11, A12 sind OH-, NH- oder NCO-terminierte Polyurethane und Polyharnstoffe, welche sich aus Polyisocyanaten (Baustein A11) sowie Polyolen (Baustein A12) herstellen lassen.

30 Bevorzugte Polymere (A) mit Silanterminierungen der allgemeinen Formel (1) sind silanterminierte Polyether und Polyurethane, besonders bevorzugt Polyether, die aus Organosilan (A2) der

allgemeinen Formel (4) und dem Präpolymeren (A1) hergestellt werden.

Bei einer bevorzugten Herstellungsweise der Polymere (A) wird
5 vorzugsweise ein Silan (A2) eingesetzt, das ausgewählt wird aus Silanen der allgemeinen Formeln (3)



10 wobei

R¹, **R²**, **R³** und **a** die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und **m** gleich 1 oder 3 ist.

Bei der Herstellung des Polymeren (A) sind die Konzentrationen
15 aller an sämtlichen Reaktionsschritten beteiligter Isocyanatgruppen und aller isocyanatreaktiver Gruppen sowie die Reaktionsbedingungen bevorzugt so gewählt, daß im Laufe der Polymersynthese sämtliche Isocyanatgruppen abreagieren. Das fertige Polymer (A) ist somit bevorzugt isocyanatfrei.

20

Als Polyole für die Herstellung der Polymere (A) eignen sich besonders aromatische und aliphatische Polyesterpolyole und Polyetherpolyole, wie sie in der Literatur vielfach beschrieben sind. Prinzipiell können aber sämtliche polymeren, oligomeren
25 oder auch monomeren Alkohole mit ein oder mehr OH-Funktionen eingesetzt werden.

Vorzugsweise bedeutet **R¹** einen Phenylrest oder Alkyl- oder Alkenylrest mit 1-6 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl-,
30 Ethyl- oder Vinylrest.

Vorzugsweise bedeutet **R²** einen Alkylrest mit 1-3 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl- oder Ethylrest.

Vorzugsweise bedeutet **R³** Wasserstoff, einen Phenylrest oder Alkyl- oder Alkenylrest mit 1-6 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl-, Ethyl- oder n-Propylrest.

m ist vorzugsweise 1 oder 3.

5

Bevorzugte Aminoalkyl-alkoxysilane (B) sind solche der allgemeinen Formel (4)



10

in der

R⁷ einen gegebenenfalls halogensubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen,

15 **R⁸** einen einwertigen, gegebenenfalls halogensubstituierten, SiC-gebundene Aminogruppe aufweisende C₁-C₃₀-Kohlenwasserstoffrest,

R⁹ einen Alkylrest mit 1-6 Kohlenstoffatomen oder einen Oxaalkyl-alkylrest mit insgesamt 2-10 Kohlenstoffatomen,

20 **u** 0, 1 oder 2 und

v 1, 2 oder 3 bedeuten,

mit der Maßgabe, daß die Summe aus **u** und **v** kleiner oder gleich 3 ist.

25 Beispiele und bevorzugte Beispiele für den Rest **R⁷** sind vorstehend bei Rest **R¹** aufgeführt.

Beispiele und bevorzugte Beispiele für den Rest **R⁸** sind vorstehend bei Rest **R²** aufgeführt.

30 Bevorzugt handelt es sich bei Rest **R⁸** um einen Rest der allgemeinen Formel (5)



worin

R¹⁰ Wasserstoffatom oder einwertige, gegebenenfalls
 5 substituierte C₁-C₁₀-Kohlenwasserstoffreste oder C₁-C₁₀-
 Aminokohlenwasserstoffreste und

R¹¹ einen zweiwertigen C₁-C₁₅-Kohlenwasserstoffrest bedeuten.

Beispiele für den Rest **R¹⁰** sind die für Rest **R¹** gegebenen
 10 Beispiele für Kohlenwasserstoffreste, sowie mit Aminogruppen
 substituierte Kohlenwasserstoffreste, wie Aminoalkylreste,
 wobei der Aminoethylrest besonders bevorzugt ist.

Beispiele für Rest **R¹¹** sind der Methylen-, Ethylen-, Propylen-,
 15 Butylen-, Cyclohexylen-, Octadecylen-, Phenylen- und
 Butenylrest. Bevorzugt handelt es sich bei Rest **R¹¹** um
 zweiwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 10
 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 1 bis 4
 Kohlenstoffatomen, insbesondere um den n-Propylenrest.

20

Beispiele für den Rest **R⁸** sind Aminopropyl-, Aminoethylamino-
 propyl-, Ethylaminopropyl-, Butylaminopropyl-, Cyclohexylamino-
 propyl-, Phenylaminopropyl-, Aminomethyl-, Aminoethyl-
 aminomethyl-, Ethylaminomethyl-, Butylaminomethyl-,
 25 Cyclohexylaminomethyl-, Phenylaminomethylgruppen.

Vorzugsweise weist das Silan (C) die allgemeine Formel (6)



30

auf, in der

R⁴ einen Methyl-, Ethyl- oder iso-Propylrest,

R⁵ einen gegebenenfalls halogensubstituierten C₁-C₁₀-Kohlenwasserstoffrest,
R⁶ einen gegebenenfalls halogensubstituierten, eine Epoxygruppe aufweisenden C₂-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, der
 5 durch Ethersauerstoffatome unterbrochen sein kann,
R⁹ einen Alkylrest mit 1-6 Kohlenstoffatomen,
n eine ganze Zahl von 1 bis 6 und
s 0, 1 oder 2 bedeuten.

10 Vorzugsweise bedeutet **n** die Zahlen 1 oder 3. Vorzugsweise bedeutet **s** die Zahlen 1 oder 0. Vorzugsweise bedeutet **R⁵** einen Methyl- oder Phenylrest. Beim Epoxygruppe aufweisenden C₂-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest **R⁶** sind die Kohlenstoffatome der Epoxygruppe mit eingeschlossen. Vorzugsweise bedeutet **R⁶** einen
 15 Rest der allgemeinen Formel (7)



20 in der
e 0, 1 oder 2,
f 1, 2 oder 3, und
g 0, 1, 2 oder 3 bedeuten.

Bevorzugte Beispiele für den Rest **R⁶** sind Glycidoxy- und (3,4-
 25 Epoxycyclohexyl)ethylreste.

In den Polymerabmischungen (P) beträgt der Anteil an alkoxy-silanterminierten Polymeren (A) vorzugsweise 10-70 Gew.-%, besonders bevorzugt 15-50 Gew.-%, insbesondere 20-40 Gew.-%.
 30 Der Anteil an Aminoalkyl-alkoxysilan (B) beträgt vorzugsweise 0,1-10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1-5 Gew.-%, insbesondere 0,2-3 Gew.-%. Der Anteil an Silan (C) beträgt vorzugsweise 0,1-

10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5-5 Gew.-%, insbesondere 1-3 Gew.-%.

Die Polymerabmischungen (P) können Kondensationskatalysatoren
5 enthalten, beispielsweise Titanatester, wie Tetrabutyltitanat,
Tetrapropyltitanat, Tetraisopropyltitanat, Tetraacetylacetonat-
titanat;

Zinnverbindungen, wie Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinnmaleat,
Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndioctanoat,
10 Dibutylzinnacetylacetonat, Dibutyztinnoxid, oder entsprechende
Verbindungen des Dioctylzinn;

basische Katalysatoren, die mit dem Aminoalkyl-alkoxysilan (B)
identisch sein können, wie Aminopropyltrimethoxysilan, Amino-
propyltriethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxy-
15 silan, und andere organische Amine, wie Triethylamin,
Tributylamin, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan, N,N-Bis-(N,N-
dimethyl-2-aminoethyl)-methylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin,
N,N-Dimethylphenylamin, N-Ethylmorpholinin etc.;

Saure Katalysatoren, wie Phosphorsäure- bzw. Phosphorsäure-
20 ester, Toluolsulfonsäuren, Mineralsäuren.

Bevorzugt sind Aminosilane alleine oder in Kombination mit
Dibutylzinnverbindungen.

Die Kondensationskatalysatoren werden bevorzugt in
Konzentrationen von 0,01-10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1- 2
25 Gew.-% der Polymerabmischungen (P) eingesetzt.

Die verschiedenen Katalysatoren können sowohl in reiner Form
als auch als Mischungen verwendet werden.

Die Polymerabmischungen (P) können Füllstoffe enthalten,
30 beispielsweise Calciumcarbonate in Form von natürlichen
gemahlene Kreiden, gemahlene und beschichtete Kreiden,
gefällte Kreiden, gefällte und beschichtete Kreiden,
Tonmineralien, Bentonite, Kaoline, Talkum, Titandioxide,

Aluminiumoxide, Aluminiumtrihydrat, Magnesiumoxid, Magnesiumhydroxyl, Ruße, gefällte oder pyrogene Kieselsäuren. Die Füllstoffe werden bevorzugt in Konzentrationen von 10-70 Gew.-%, besonders bevorzugt 30-60 Gew.-% der

5 Polymerabmischungen (P) eingesetzt.

Die Polymerabmischungen (P) können Wasserfänger und Silanvernetzer enthalten, beispielsweise Vinylsilane wie Vinyltrimethoxy-, Vinyltriethoxy-, Vinylmethyldimethoxy-, O-Methylcarbamatomethyl-methyldimethoxysilan, O-Methylcarbamatomethyltrimethoxysilan, O-Ethylcarbamatomethyl-methyldiethoxysilan, O-Ethylcarbamatomethyl-triethoxysilan, allgemein Alkylalkoxysilane oder aber auch weitere organofunktionelle Silane.

Die Wasserfänger und Silanvernetzer werden bevorzugt in
15 Konzentrationen von 0,1 - 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0.5-2 Gew.-% der Polymerabmischungen (P) eingesetzt.

Die Polymerabmischungen (P) können Weichmacher enthalten, beispielsweise Phthalatester, wie Dioctylphthalat, Diisooctylphthalat, Diundecylphthalat, Adipinsäureester, wie Dioctyladipat, Benzoessäureester, Glycolester, Phosphorsäureester, Polyester, Polyether, Polystyrole, Polybutadiene, Polyisobutene, paraffinische Kohlenwasserstoffe, höhere, verzweigte Kohlenwasserstoffe etc.

25 Die Weichmacher werden bevorzugt in Konzentrationen von bis zu 40 Gew.-%, der Polymerabmischungen (P) eingesetzt.

Die Polymerabmischungen (P) können Thixotropiermittel enthalten, beispielsweise hydrophile pyrogene Kieselsäuren, beschichtete pyrogene Kieselsäuren, gefällte Kieselsäuren, Polyamidwache, hydrierte Ricinusöle, Stearatsalze oder gefällte Kreiden. Auch die o.g. Füllstoffe können zur Einstellung der Fließeigenschaften benutzt werden.

Die Thixotropiermittel werden bevorzugt in Konzentrationen von 1-5 Gew.-% der Polymerabmischungen (P) eingesetzt.

Die Polymerabmischungen (P) können weiterhin Lichtschutzmittel,
5 wie sogenannte HALS-Stabilisatoren, Fungizide, Flammschutzmittel, Pigmente etc. enthalten, wie sie für den Einsatz in herkömmlichen alkoxyvernetzenden einkomponentigen Massen bekannt sind.

10 Zur Erzeugung der jeweils gewünschten Eigenschaftsprofile sowohl der unvernetzten Polymerabmischungen (P) als auch der ausgehärteten Massen werden vorstehende Zusätze bevorzugt eingesetzt.

15 Vorzugsweise wird bei der Herstellung der Polymerabmischungen (P) zuerst eine Mischung aus Polymer (A) und Füllstoff hergestellt, anschließend Silan (C) eingemischt und danach Aminoalkyl-alkoxysilan (B) zugemischt.

20 Für die Polymerabmischungen (P) existieren zahllose verschiedene Anwendungen im Bereich der Kleb-, Dicht- und Fugendichtstoffe, Oberflächenbeschichtungen sowie auch bei der Herstellung von Abformmassen und Formteilen.

25 Dabei sind die Polymerabmischungen (P) für zahllose unterschiedliche Untergründe wie z.B. mineralische Untergründe, Metalle, Kunststoffe, Glas, Keramik etc. geeignet.

Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre
30 Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf. In allen Formeln ist das Siliciumatom vierwertig.

In den folgenden Beispielen sind soweit nicht anders angegeben, alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen.

Beispiele

5

Beispiele 1

Formulierungen mit einem silanterminierten Polyether mit Methylene-Methyldimethoxysilylendgruppen (alpha-Dimethoxy)

125 g des silanterminierten Polyethers, erhältlich unter der
10 Bezeichnung GENIOSIL® STP-E10 bei der Wacker Chemie AG werden
in einem Laborplanetenmischer der Fa. PC-Laborsystem,
ausgestatte mit zwei Balkenmischern bei ca. 25 °C mit 75 g
Diisodecyl-phthalat (Fa. Merck) und 10 g Vinyltrimethoxysilan,
erhältlich unter der Bezeichnung GENIOSIL® XL10 (Wacker Chemie
15 AG), 2 Minuten bei 200 U/min vermischt. Danach werden 10 g
einer hydrophilen Kieselsäure HDK® V15 (Wacker Chemie AG)
eingerührt bis sie homogen verteilt ist. Anschließend werden 252
g Kreide BLR3 (Fa. Omya) eingebracht und der Füllstoff unter
Rühren eine Minute bei 600 U/min aufgeschlossen. Nach
20 Einarbeitung der Kreide werden 5 g Glycidoxypropyl-
trimethoxysilan (GENIOSIL® GF80 - Wacker Chemie AG) 1 Minute
bei 200 U/min verteilt. Abschließend werden 5 g Aminopropyl-
trimethoxysilan (GENIOSIL® GF96 - Wacker Chemie AG) während 1
Minute bei 200 U/min verteilt, 2 Minuten bei 600 U/min und 1
25 Minute bei 200 U/min im Teilvakuum (ca. 100 mbar) homogenisiert
und blasenfrei gerührt.

Die Formulierung wird in 310 ml PE-Kartuschen abgefüllt und
einen Tag bei 25 °C gelagert.

30 Die Vergleichsbeispiele 1b und 1c werden analog hergestellt.
Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1:

	Beispiel 1a	Vergleichs- beispiel 1b*	Vergleichs- beispiel 1c*
GENIOSIL® STP-E10	25%	30%	30%
Diisodecylphthalat	15%	15%	30%
GENIOSIL® XL 10	2%	2%	1%
HDK® V 15	2%		
HDK® H18		3%	3%
Kreide - Carbital 110	54%		
Kreide Omya® BLR 3		50%	35%
GENIOSIL® GF 80	1%		
GENIOSIL® GF 96	1%	1%	1%

Hautbildungszeit	46 min	38 min	52 min
------------------	--------	--------	--------

**Vulkanisat nach DIN 53504 und
DIN 53505**

Modul S1 in N/mm ²	2,15	0,89	0,56
Shore A	62	48	32
Reißdehnung S1 in %	107	289	268
Reißfestigkeit S1 in N/mm ²	2,2	1,1	0,8

Rückstellvermögen (ISO 7389; nach 4 Wochen bei RT)	50%	20%	26%
--	-----	-----	-----

* nicht erfindungsgemäss

5 Bestimmung der mechanischen Eigenschaften

Die Proben werden auf ausgefrästen Teflon®-Platten mit 2 mm Tiefe ausgestrichen und 2 Wochen bei 23 °C, 50 rel. Luftfeuchte gehärtet.

- 10 Die mechanischen Eigenschaften werden nach DIN 53504 (Zugprüfung) und DIN 53505 (Härte Shore A) bestimmt. Die Messung der Rückstellung erfolgt nach ISO 7389 und vierwöchiger Vorlagerung der H-Prüfkörper bei 23°C, 50 rel. Luftfeuchte. Die Bestimmung der Rückstellung erfolgt mit 25 % gedehnten
- 15 Prüfkörpern.

Vergleichsbeispiele 1b und 1c zeigen, dass der Füllstoff nicht viel Einfluss hat.

Beispiele 2

5 Formulierungen mit einem silanterminierten Polyether mit Propylen-Trimethoxysilylendgruppen (gamma-Trimethoxy).

Die Herstellung der Formulierungen und die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Beispiele 2a-c und der nicht erfindungsgemäßen Beispiele 2d-e wird analog zum
10 Beispiel 1 durchgeführt. Als Polymer wird GENIOSIL® STP-E35 (Wacker Chemie AG) verwendet.

Die Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt:

15 **Tabelle 2**

Beispiel	2a	2b	2c	2d*	2e*
GENIOSIL® STP-E35	20,0%	20,0%	21,0%	20,0%	22,0%
Diisodecylphthalat	40,0%	40,0%	41,0%	40,0%	42,0%
GENIOSIL® XL 10	1,0%	2,0%	2,0%	2,0%	2,0%
GENIOSIL® XL 65	1,0%		1,0%	1,0%	
GENIOSIL® GF 80	1,0%	1,0%	1,0%		
HDK® H18	3,0%	3,0%		3,0%	
Kreide - Socal U1S2	33,0%	33,0%	33,0%	33,0%	33,0%
GENIOSIL® GF 96	1,0%	1,0%	1,0%	1,0%	1,0%
Dibutylzinndilaurat	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%

Hautbildungszeit	18 min	18 min	23 min	25 min	11 min
------------------	--------	--------	--------	--------	--------

Vulkanisat nach DIN 53504 und DIN 53505

Modul S1 in N/mm ²	0,58	0,70	0,43	0,29	0,33
Shore A	27	33	23	20	20
Reißdehnung S1 in %	296	254	192	759	382
Reißfestigkeit S1 in N/mm ²	1,4	1,4	0,8	1,6	1,2

Rückstellung (ISO 7389; nach 4 Wo RT)	95%	96%	94%	53%	77%
---------------------------------------	-----	-----	-----	-----	-----

* nicht erfindungsgemäss

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verbesserung der elastischen Rückstellung der vernetzten Polymerabmischungen (P), bei dem

- 5 A) alkokysilanterminierte Polymere (A) mit mindestens einer Endgruppe der allgemeinen Formel (1)



10 wobei

A eine zweibindige Bindeguppe ausgewählt aus -O-, -S-,
 -(R³)N-, -O-CO-N(R³)-, -N(R³)-CO-O-, -N(R³)-CO-NH-,
 -NH-CO-N(R³)-, -N(R³)-CO-N(R³)-,

R¹ einen gegebenenfalls halogensubstuierten Alkyl-,
 15 Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen,

R² einen Alkylrest mit 1-6 Kohlenstoffatomen oder einen ω -Oxaalkyl-alkylrest mit insgesamt 2-10 Kohlenstoffatomen,

R³ Wasserstoff, einen gegebenenfalls halogensubstuierten
 20 cyclischen, linearen oder verzweigten C₁ bis C₁₈-Alkyl- oder Alkenylrest oder einen C₆- bis C₁₈-Arylrest,

a eine ganze Zahl von 0 bis 2 und

m eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeuten,
 mit

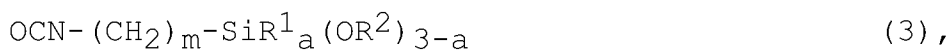
25 B) Aminoalkyl-alkokysilan (B) und

C) Epoxyalkyl-alkokysilan (C) versetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Hauptketten der alkokysilanterminierten Polymere (A) aufgebaut sind aus
 30 Polymeren, die ausgewählt werden aus Polysiloxanen, Polysiloxan-Urea/Urethan-Copolymeren, Polyurethanen, Polyharnstoffen, Polyethern, Polyestern, Polyacrylaten und

-methacrylaten, Polycarbonaten, Polystyrolen, Polyamiden, Polyvinylestern oder Polyolefinen Polybutadien, Ethylen-Olefincopolymeren oder Styrol-Butadiencopolymeren und Mischungen und Kombinationen aus Polymeren mit
5 verschiedenen Hauptketten.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, bei dem die Polymere (A) erhältlich sind durch Umsetzung von Silanen der allgemeinen Formel (3)



wobei \mathbf{R}^1 , \mathbf{R}^2 , \mathbf{R}^3 und \mathbf{a} die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen und

- 15 \mathbf{m} gleich 1 oder 3 ist,
mit Polyesterpolyolen oder Polyetherpolyolen.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, bei dem \mathbf{R}^2 einen Alkylrest mit 1-3 Kohlenstoffatomen bedeutet.

- 20 5. Polymerabmischungen (P) nach Anspruch 1 bis 4, bei dem \mathbf{m} den Wert 1 bedeutet.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, bei dem einkomponentig
25 härtende Polymerabmischungen (P) hergestellt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem zuerst Silan (C), dann Silan (B) zugesetzt werden.