(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
2. Dezember 2010 (02.12.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/136280 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 77/46 (2006.01) *C09J 101/10* (2006.01)
C08L 101/10 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/055502

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. April 2010 (26.04.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102009022631.1 25. Mai 2009 (25.05.2009) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **EVONIK GOLDSCHMIDT GMBH** [DE/DE]; Goldschmidtstrasse 100, 45127 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **SCHUBERT, Frank** [DE/DE]; Wiesfurthstraße 2a, 47506 Neukirchen-Vluyn (DE). **KNOTT, Wilfried** [DE/DE]; Rechtstr. 9-11, 45355 Essen (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)*

WO 2010/136280 A1

(54) **Title**: CURABLE COMPOSITIONS CONTAINING SILYL GROUPS, AND USE THEREOF

(54) **Bezeichnung** : HÄRTBARE SILYLGRUPPEN ENTHALTENDE ZUSAMMENSETZUNGEN UND DEREN VERWENDUNG

(57) **Abstract**: The invention relates to curable compositions containing hydroxyl compounds that carry silyl groups as well as to the use of said compositions.

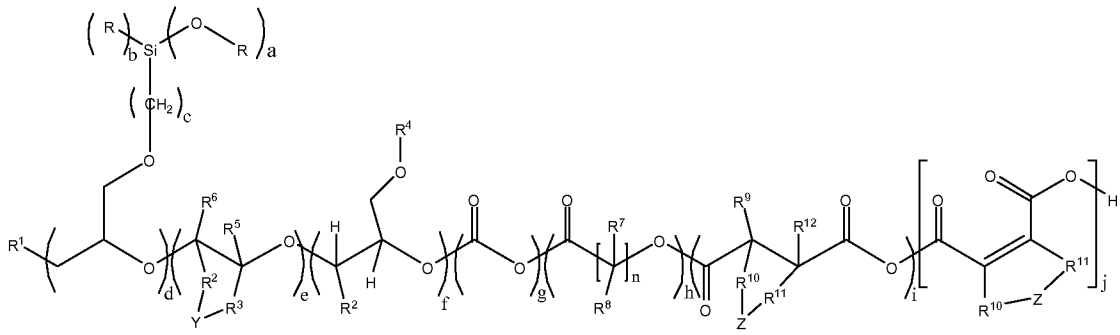
(57) **Zusammenfassung**: Die Erfindung betrifft Silylgruppen tragende Hydroxylverbindungen enthaltende härtbare Zusammensetzungen und deren Verwendung.

E v o n i k G o l d s c h m i d t GmbH, Essen

Härtbare Silylgruppen enthaltende Zusammensetzungen und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft Silylgruppen tragende Hydroxylverbindungen enthaltende härtbare Zusammensetzungen und deren Verwendung.

Als Silylgruppen tragende Hydroxylverbindungen, die im Sinne dieser Erfindung Verwendung finden, werden als Reaktionsprodukte verstanden, die durch Alkoxylierung von epoxyfunktionellen Silanen an Doppelmetallcyanid-Katalysatoren gemäß dem in der noch nicht vorveröffentlichten Schrift DE 10 2008 000360.3 beschriebenen Verfahren hergestellt werden können. Diese Produkte werden im Weiteren als Silylpolyether 1 bezeichnet. Eine Silylgruppe im Rahmen dieser Erfindung ist durch unterschiedliche oder gleiche organische oder oxyorganische Reste gekennzeichnet.



Silylpolyether 1 - Formel 1

Im Rahmen dieser Erfindung umfasst der Begriff Polyether sowohl Polyether, Polyetherole, Polyetheralkohole, Polyetherester aber auch Polyethercarbonate, die gegebenenfalls synonym zueinander verwendet werden. Dabei ist nicht erforderlich, dass der Ausdruck „Poly" damit einhergehen muss, dass es sich um eine Vielzahl von

Etherfunktionalitäten oder Alkoholfunktionalitäten im Molekül oder Polymer handelt. Vielmehr wird dadurch nur angedeutet, dass zumindest Wiederholungseinheiten einzelner Monomerbausteine oder aber Zusammensetzungen vorliegen, die eine höhere Molmasse und zudem auch noch eine gewisse Polydispersität aufweisen.
Das Wortfragment „Poly" umfasst im Zusammenhang mit dieser Erfindung nicht nur ausschließlich Verbindungen mit zumindest 3 Wiederholungseinheiten eines oder mehrerer Monomere im Molekül, sondern insbesondere auch solche Zusammensetzungen von Verbindungen, die eine Molekulargewichtsverteilung aufweisen und dabei ein mittleres Molekulargewicht von mindestens 200 g/mol besitzen. Bei dieser Definition ist dem Umstand Rechnung getragen, dass es auf dem betrachteten Gebiet der Technik üblich ist, solche Verbindungen bereits als Polymere zu bezeichnen, auch wenn sie nicht einer Polymerdefinition analog OECD- oder REACH-Richtlinien zu genügen scheinen.

Auf dem Gebiet der Verklebung oder Beschichtung von Flächengebilden wurden vielfältige Anstrengungen unternommen, zu gesteuert abbindenden Systemen zu gelangen, die in Abhängigkeit vom Anwendungsgebiet ein optimiertes Härte-/Abbindungsverhalten zeigen.
Die Isocyanat-basierten Systeme, die unter Ausbildung von Polyurethanen zur Verklebung/Beschichtung von Flächen genutzt werden, sind wegen der toxikologischen Bedenklichkeit der Isocyanate in Verruf gekommen und müssen teilweise ersetzt werden.

Dazu wurden verschiedene Wege vorgeschlagen. Einerseits wird die Isocyanatgruppe geschützt und nur während der Vernetzung/Polymerisation in situ umgesetzt, indem Allophanat- oder Biuretstrukturen genutzt werden, andererseits werden neuartige Kleb- und Beschichtungsmittel genutzt, die vollkommen frei von

Isocyanaten sind oder aber diese zumindest teilweise ersetzen.

Präpolymersysteme, die über reaktive Alkoxysilylgruppen verfügen, sind seit langem bekannt und werden vielfach zur Herstellung von elastischen Dicht- und Klebstoffen im Industrie- und Baubereich verwendet. In Gegenwart von Luftfeuchtigkeit und geeigneten Katalysatoren sind diese alkoxysilanterminierten Präpolymere bereits bei Raumtemperatur in der Lage, unter Abspaltung der Alkoxygruppen und Ausbildung einer Si-O-Si-Bindung miteinander zu kondensieren. Somit lassen sich diese Präpolymere u.a. als einkomponentige Systeme verwenden, welche den Vorteil einer einfachen Handhabung besitzen, da keine zweite Komponente zudosiert und eingemischt werden muss.

Auch sind terminal alkoxysilanfunktionelle Polyurethane, die über eine Silanpolykondensation vernetzen, ebenfalls lange bekannt. Ein Übersichtsartikel zu dieser Thematik findet sich z.B. in "Adhesives Age" 4/1995, Seite 30 ff. (Autoren: Ta-Min Feng, B. A. Waldmann). Derartige Alkoxysilan-terminierte, feuchtigkeitshärtende Einkomponenten-Polyurethane werden in zunehmendem Maße als weichelastische Beschichtungs-, Dichtungs- und Klebemassen im Bauwesen und in der Automobilindustrie verwendet.

Solche alkoxysilanfunktionellen Polyurethane können gemäß US 3,627,722 oder US 3,632,557 hergestellt werden, indem z.B. Polyetherpolyole zunächst mit einem Überschuss Polyisocyanat zu NCO-haltigen Präpolymeren umgesetzt werden, die dann mit einem aminofunktionellen Alkoxysilan weiter umgesetzt werden. Die entstehenden alkoxysilanfunktionellen Präpolymeren enthalten Harnstoff und Urethangruppen in hoher Konzentration, die zu einer

hohen Viskosität der Produkte führen.

Allophanate werden in der Technik durch die Umsetzung eines ein- oder mehrwertigen Alkohols mit großen Mengen an überschüssigem aromatischen, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanat hergestellt (vgl. GB A 994 890, US 3,769,318, EP A 0 000 194 oder EP A 0 712 840). Hier werden ausschließlich Di- oder Polyisocyanate eingesetzt, um wiederum ein isocyanatfunktionelles Bindemittel zu erhalten. Um eine vorzeitige Vernetzung zu unterbinden, ist es notwendig, einen Überschuss an Polyisocyanat zu verwenden, der nach erfolgter Urethanisierung und Allophanatisierung mittels Abdestillation im Vakuum entfernt werden muss. Bei diesem Konzept ist über den Allophanat-Stickstoff eine weitere Isocyanat-Gruppe als funktionelle Gruppe verknüpft. Die Tatsache, dass Polyisocyanate mit Allophanatstrukturen verglichen mit Analogen ohne Allophanatstrukturen relativ niedrigviskos sind, wird in der Literatur vielfältig, beispielsweise in EP A1 0 682 012, beschrieben. Es ist ebenfalls möglich, Allophanate indirekt, aus anderen Isocyanatderivaten als Urethanen und Isocyanaten herzustellen. So beschreibt die EP A 0 825 211 ein Verfahren zum Aufbau von Allophanatstrukturen aus Oxadiazintrionen; ein weiterer Weg ist die Öffnung von Uretdionen (vgl. Proceedings of the International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium 2001, 28, 405-419 sowie US-A-2003 0153713) zu Allophanat-Strukturen. Beide Wege benötigen allerdings veredelte Rohstoffe als Ausgangsmaterial und führen nur zu einem an Nebenprodukten reichen Allophanatprodukt. Auch werden beim Aufbau der Vorstufen ausschließlich mindestens difunktionelle Polyisocyanate eingesetzt. Auch die Verwendung von Monoisocyanaten wurde schon im Zusammenhang mit der Allophanatchemie offenbart. In den Anmeldungen US 5,663,272 und US 5,567,793 wird

Phenylisocyanat verwendet, um nach Umsetzung mit einem polyfunktionellen Alkohol zu einem NCO- und OH-Gruppen-freien Urethan zu gelangen, das anschließend durch Allophanatisierung mit speziellen MDI-Typen zu einem flüssigen MDI-Polyisocyanat modifiziert wird. Bei dieser Vorgehensweise enthält das Produkt vor der Weiterverarbeitung monomeres Diisocyanat.

Die WO 2007/025667 beschreibt weiterhin modifizierte Alkoxysilangruppen aufweisende Polyurethanpräpolymere, die eine deutlich reduzierte Viskosität aufweisen sollen. Nachteilig bei diesen Präpolymeren ist allerdings die relativ geringe Dichte an Funktionalisierung, die zur Vernetzung bereitgestellt wird.

Die Reaktivität der verkappten Isocyanate mit Biuret- oder Allophanatstruktur ist verglichen mit den freien Isocyanaten verständlicherweise deutlich geringer, kann allerdings durch Zugabe geeigneter Katalysatoren anwendungsbedingt optimiert werden.
Demgegenüber besteht ein weiterer Vorteil von alkoxysilanfunktionellen Präpolymeren in der Tatsache, dass bei der Härtung weder Säuren noch Oxime oder Amine freigesetzt werden. Außerdem entsteht anders als bei Kleb- oder Dichtstoffen auf Isocyanatbasis kein gasförmiges CO_2, durch dessen Entstehung nach dem Verkleben von Bauteilen die Klebemasse nachträglich noch expandieren würde. Des Weiteren sind alkoxysilanfunktionelle Präpolymermischungen im Gegensatz zu isocyanatbasierenden Systemen toxikologisch unbedenklich.

Bei einem besonders verbreiteten Typ von alkoxysilanfunktionellen Präpolymeren handelt es sich um alkoxysilanterminierte Präpolymere. Diese können aus unterschiedlichen Bausteinen aufgebaut sein.

Üblicherweise besitzen diese Präpolymere ein organisches Rückgrat, d.h. sie sind beispielsweise aus Polyurethanen, Polyethern, Polyestern, Polyacrylaten, Polyvinylestern, Ethylen-Olefincopolymeren, Styrol-Butadiencopolymeren oder Polyolefinen aufgebaut, beschrieben u.a. in EP 0 372 561, WO 00/37533 oder US 6,207,766. Daneben sind aber auch Systeme weit verbreitet, deren Rückgrat ganz oder zumindest zum Teil aus Organosiloxanen besteht, beschrieben u.a. in WO 96/34030.

Bei einem besonders vorteilhaften Herstellverfahren für alkoxysilanterminierte Präpolymere wird von Polyolen, z.B. von Polyether- oder Polyesterpolyolen, ausgegangen, die in einem ersten Reaktionsschritt mit einem Überschuss eines Di- oder Polyisocyanates umgesetzt werden. Anschließend werden die dabei erhaltenen isocyanatterminierten Präpolymere mit aminoalkylfunktionellen Alkoxysilanen zu dem gewünschten alkoxysilanterminierten Präpolymer umgesetzt. Alternativ können alkoxysilanterminierte Präpolymere auch hergestellt werden, indem ein Polyol oder ein OH-funktionktionelles Polyurethan, wie es durch die Reaktion von Polyolen mit einem Unterschuss an Di- oder Polyisocyanaten herstellbar ist, mit einem isocyanatoalkylfunktionellen Alkoxysilan umgesetzt wird. Diese Herstellverfahren sind beispielsweise in EP 1 421 129 oder WO 2005/000931 beschrieben. Auch weitere Herstellverfahren, z.B. die in WO 02/034838 beschriebene Umsetzung von aminofunktionellen Polyolen mit Carbamatoalkyl-alkoxysilanen, sind vorstellbar.
Des Weiteren sind auch alkoxysilanfunktionelle Präpolymere mit einem Poly-(meth-)acrylatrückgrat bekannt. Diese werden typischerweise durch eine Copolymerisation von (Meth-)Acryloxyalkylalkoxysilanen mit anderen (Meth-)Acrylmonomeren und/oder weiteren ungesättigten Monomerbausteinen, wie z.B. Styrol,

aufgebaut.

Zudem können alkoxysilanfunktionelle Polymere auch durch nachträgliches Aufpfropfen von ungesättigen Alkoxysilanen, z.B. von Vinyl- oder (Meth-)Acrylsilanen, hergestellt werden.

Neben einem Einsatz als Kleb- und Dichtstoff, als Beschichtungs- und Oberflächenmmodifizierungsmittel ist auch die Verwendung von alkoxysilanfunktionellen Präpolymeren zur Herstellung von silanvernetzenden Hart- und Weichschäumen, insbesondere von isocyanatfreien sprühbaren Montageschäumen bekannt und z.B. in EP-A1-1 098 920 oder EP-A1-1 363 960 beschrieben. Diese Sprühschäume werden typischerweise aus Druckdosen appliziert und dienen vor allem zum Abdichten von Fensterfugen, als Füll- und Befestigungsmaterial für Türzargen oder allgemein zum Verfüllen und Abdichten von Hohlräumen im Bauwerk. Entsprechend dieser Anwendungen zeichnen sich durch eine möglichst niedrige Schaumdichte, d.h. einer möglichst großen Volumenausbeute pro Schaumdose und damit einer möglichst großen Ergiebigkeit aus. Die niedrigen Schaumdichten werden dabei durch eine Zugabe von einer möglichst großen Menge physikalischer Treibmittel (d.h. in der Schaumdose unter Druck verflüssigter Gase, die beim Sprühprozess die Schaumbildung treiben) erreicht.

Die WO 2008/058955 lehrt ein Verfahren zum Verkleben von Oberflächen, bei dem eine schäumbare Mischung, die Präpolymere mit ausschließlich endständigen und isolierten Alkoxysilylgruppen sowie einer basischen Gruppe im Molekül, wie beispielsweise NH_2-, NHR^3-, oder $N(R^3)_2$-Gruppe sowie Treibmittel enthält, auf einer der zu verklebenden Oberflächen oder zwischen den zu verklebenden Oberflächen zu einem Schaum verschäumt wird, oder aber der aus der Mischung herstellbare Schaum nach

der Verschäumung auf einer der zu verklebenden Oberflächen oder zwischen den zu verklebenden Oberflächen aufgebracht wird, und der Schaum anschließend zwischen den zu verklebenden Oberflächen zerdrückt wird.

Die Lehre der WO 2008/058955 sieht weiterhin vor, den bereits in der Copolymerstruktur vertretenen Trialkoxysilyleinheiten zur Verstärkung des durch sie eingetragenen Effekts weitere freie Silane als zusätzliche Komponenten hinzuzufügen, die mehrere Funktionen übernehmen können. Es wird deren Rolle als Wasserfänger (Verbesserung der Lagerstabilität), als Vernetzer und/oder Reaktivverdünner (Steigerung der Netzwerkdichte und damit Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, z.B. der Reißfestigkeit, der ausgehärteten Masse) und nicht zuletzt bevorzugt in Form der Alkoxysilane, deren Rolle als Haftvermittler diskutiert.

Den niedermolekularen Alkoxysilanen der WO 2008/058955 d.h. Alkoxysilanen, die eine basische Gruppe wie NH_2-, NHR^3-, oder $N(R^3)_2$-Gruppe besitzen, wird sogar die reine Funktion als Härtungskatalysatoren oder zumindest Härtungscokatalysatoren zugeschrieben.
Nachteilig an der beschriebenen Vorgehensweise ist die geringe Funktionalisierungsdichte des nur in α,ω-Position mit Silylgruppen terminierten Präpolymers. Angesichts des hochmolekularen Aufbaus des angestrebten Polyurethanpolymers nimmt sich die Silylmodifizierung bescheiden, um nicht zu sagen ungenügend aus, um den angestrebten Effekt einer guten und dauerhaften Substrathaftung wirksam zu adressieren. Daher bezieht sich die Lehre der WO 2008/058955 auf die Option, freie Silane der PU-Matrix hinzuzusetzen, um die gewünschten Effekte (Haftvermittlung, Trocknung, Vernetzung u.ä.) hervorzurufen. Sichergestellt ist hiermit keinesfalls der zielgerichtete Einbau von Silylankergruppen an den Stellen

des Polymers, die deren positiver Wirkung bedürfen. Insbesondere im Sinne der qualitätssichernden Reproduzierbarkeit lässt das dargestellte Verfahren Mängel erkennen.

Den dargelegten Mangel, der sich aus dieser mit Unsicherheit behafteten Formulierbarkeit der Systemkomponenten ergibt, sucht die Lehre der WO 2007/085605 zu begegnen, indem sie ausführt, dass es der stofflichen Dreierkombination bestehend aus alkoxysilan-terminierten Polymeren, freiem Aminoalkylalkoxysilan und einem freien Acrylato- bzw. Methacrylatogruppen aufweisenden Alkoxysilan bedarf, um nach Copolymerisation der Komponenten eine Haftungsverbesserung auf diversen Untergründen sicherzustellen. Die dort ausgeführten anwendungstechnischen Beispiele unterstreichen, dass die Copolymerisation der aus den binären Stoffkombinationen bestehenden alkoxysilylterminierten Polymeren mit Aminosilanen bzw. alkoxysilylterminierten Polymeren mit Methacrylsilan das Haftungsprofil verschlechtern. Da sowohl das Aminosilan als auch das Methacrylsilan nicht polymergebunden in der Präpolymermatrix vorliegen, genügt bei der späteren Copolymerisation deren Lokalisation im Polymer mehr oder minder statistischen Gesetzen. Um dennoch eine gewisse räumliche Gleichverteilung bereits im Präpolymer zu gewährleisten, bedarf es der nach der Lehre der WO 2007/085605 bevorzugten Herstellung der reaktiven Polymerabmischungen, indem zunächst eine Mischung aus dem alkoxysilylterminierten Polymer und einem Füllstoff vorbereitet wird und dann das Methacrylsilan, dann das Aminosilan zugemischt wird und schließlich zur Copolymerisation gebracht werden.

Diesen Bedarf nach einem technisch einfachen, sicheren und insbesondere reproduzierbaren Verfahren sucht die Lehre der unter DE 10 2008 043218 eingereichten, jedoch

noch nicht offengelegten Anmeldeschrift zu adressieren, indem sie darauf hinweist, dass man die zuvor dargelegten technischen Beschränkungen und Nachteile überwinden kann, indem man als Copolymerkomponente neue Alkoxysilylgruppen tragende Polyetheralkohole einsetzt, die durch Alkoxylierung epoxidfunktioneller Alkoxysilane an Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren zugänglich sind und in der noch nicht offengelegten Schrift DE 10 2008 000360.3 beschrieben werden, die hiermit vollumfänglich als Teil und Gegenstand dieser Offenbarung eingeführt wird.

Die dort beanspruchten neuen Polyetherstrukturen, hier kurz Silylpolyether 1 genannt, die sowohl Alkoxysilanfunktionen innerhalb der Sequenz der Oxyalkyleneinheiten der Polyetherkette als auch neue Alkoxysilanfunktionen in ihren Termini aufweisen können, erlauben es, die Ankergruppendichte in dem angestrebten Präpolymer nach Belieben, d.h., angepasst auf die jeweilige anwendungstechnische Fragestellung einzustellen.

Diese Polyetherstrukturen besitzen eine Molmassenverteilung von $M_w/M_n \geq 1,5$ und unterscheiden sich damit von anderen auf DMC-Katalyse beruhenden Systemen enger Polydispersität.

Die in der DE 10 2008 000360.3 beanspruchten, reaktiven Silylpolyether 1 stellen auf Grund ihrer hydrolyseempfindlichen und zur Vernetzung neigenden Alkoxysilylgruppen härtbare Polymere dar. Deren Vernetzung zu festen duroplastischen Endprodukten erfolgt auf einfache Weise in Gegenwart von Wasser und wahlweise unter Zusatz von Säure oder Base als Beschleuniger, wobei durch Erhöhung der Temperatur während des Härtungsvorgangs die Topfzeit gesteuert werden kann. Somit kann der Polymeraufbau dieser vernetzbaren Polyether je nach und Art des Starters sowie nach Art,

Menge und Abfolge der einsetzbaren Epoxidmonomere auf mannigfaltige Weise variiert werden, um auf diesem Weg wichtige anwendungstechnische Produkteigenschaften abhängig vom jeweiligen Verwendungszweck maßzuschneidern. So lässt sich beispielsweise durch eine Variation des Anteils an Alkoxysilan-Einheiten in der Polymerkette die Vernetzungsdichte und damit das mechanische und physikochemische Eigenschaftsprofil der ausgehärteten Polymere in weiten Grenzen beeinflussen. Überraschenderweise sind hier selbst mit beachtlicher Alkoxysilyl-Funktionalisierungsdichte ausgestattete Silylpolyether 1 niedrigviskose, gut handhabbare Flüssigkeiten, so dass auch im Falle angestrebter hochvernetzter, gut haftender Klebeverbindungen keinerlei Einschränkungen im Hinblick auf die Dosierung dieser Komponente zu verzeichnen sind. Diese Beobachtung differenziert die erfindungsgemäße Lehre von der in der WO 2008/058955 dargelegten Vorgehensweise, die auf das Einbringen freier Silanmonomerer als Formulierungsbestandteile in den Endrezepturen abstellt, um zu gewährleisten, dass die notwendige Vernetzungsdichte bei gleichzeitig niedriger Verarbeitungsviskosität erzielt wird. Die im Hinblick auf ihre strukturelle Vielfalt kaum einzugrenzenden Alkoxysilylgruppen aufweisenden Silylpolyether 1 eröffnen dem in der Polymerchemie vertrauten Fachmann durch den Einbau z.B. von Ester-, Carbonat- und aromatischen Strukturelementen bereits eine Gestaltungsfreiheit, die nahezu beliebige anwendungstechnische Bedürfnisse adressiert.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung neuer härtbarer Zusammensetzungen mit einstellbarem Härtungs- als auch Eigenschaftsprofil enthaltend silylgruppenhaltige Monomere.

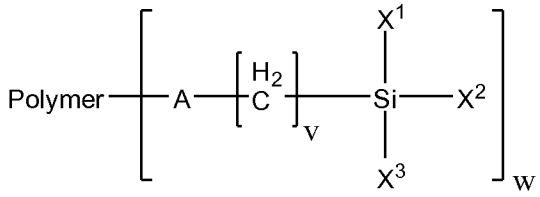
Überraschend wurde gefunden, dass sich die nach DE 10 2008 000360.3 herstellbaren Alkoxysilylgruppen tragenden Hydroxylverbindungen in idealer und vielfältiger Weise mit herkömmlichen alkoxysilylfunktionellen Präpolymeren systemkompatibel kombinieren lassen.

Die bevorzugt mehrfach-alkoxysilylfunktionellen Silylpolyether 1 eignen sich hervorragend als Komponenten in verschiedenartigsten härtbaren Zusammensetzungen, z.B. in Kombination mit alkoxysilylfunktionellen Präpolymeren wie beispielsweise alkoxysilylterminierten Polyethern, Polyestern, Polyetherestern, Polyurethanen oder auch in Mischungen mit Alkoxysilylgruppen aufweisenden Polysiloxanen. Als Formulierungskomponente übernehmen sie dank Ihrer überraschend niedrigen Viskosität die Funktion als Reaktivverdünner, vor allem in Kombination mit den typischerweise hochviskosen und hochmolekularen silylterminierten Polyurethanen und Polyethern des Standes der Technik. Sie können in dieser Funktion die bisher üblichen monomeren Reaktivverdünner wie Tetraalkoxysilane oder Alkyltrialkoxysilane ganz oder teilweise substituieren. Vorzugsweise werden die Silypolyether 1 mit weiteren, besonders bevorzugt von Formel 1 verschiedenen Silanverbindungen kombiniert.

Gleichzeitig eröffnen sie die Möglichkeit, den Mangel an Alkoxysilylfunktionalität bisheriger silylterminierter Präpolymerer zu beheben. So ist der Einsatz höher alkoxysilylfunktioneller Silylpolyether 1 in Systemen mit konventionellen Silylpolymeren eine wirksame, reproduzierbare und effiziente Methode, die Vernetzungsdichte und damit die mechanischen Eigenschaften und die Haftung auf diversen Untergründen zu erhöhen. Je nach Mischungsverhältnis und Auswahl der Systemkomponenten lassen sich so auf einfache Weise die Verarbeitungs- und Endeigenschaften gehärteter

Silylpolymersysteme gezielt einstellen. Durch eine erfindungsgemäße Kombination der Silylpolyether 1 mit Alkoxysilylgruppen tragenden Polysiloxanen, z.B. den in WO 2007/061847 beschriebenen Verbindungen, lassen sich die für Siloxane typischen Eigenschaften mit denen organischer härtbarer Polymerer vereinigen.

Die auf dem Wege der DMC-Katalyse herstellbaren Silylpolyether 1 lassen sich in Mischungen mit allen silylfunktionellen Verbindungen, die mindestens eine chemisch an ein Polymergerüst gebundene Alkoxysilylgruppe aufweisen, einsetzen. Derartige Silan-modifizierte Polymere sind Silanverbindungen des Typs der Formel (2)



(2)

wobei

X^1, X^2 und X^3 unabhängig voneinander Alkyl- oder Alkoxyreste mit 1-8 C-Atomen sind,

A einen Carboxy-, Carbamat-, Amid-, Carbonat-, Ureido- oder Sulfonatgruppe enthaltenden Rest darstellt oder ein Sauerstoffatom bedeutet,

w eine ganze Zahl von 1 bis 8 ist und

v eine ganze Zahl von 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 15 und insbesondere 1 bis 5 ist.

Der Polymerrest ist ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Alkydharzen, ölmodifizierten Alkydharzen, gesättigten oder ungesättigten Polyestern, natürlichen Ölen, Epoxiden, Polyamiden, Polycarbonaten, Polyethylenen, Polypropylenen, Polybutylenen, Polystyrolen, Ethylen-Propylen-Copolymeren, (Meth)acrylaten, (Meth)acrylamiden und deren Salzen, Phenolharzen, Polyoxymethylen-Homo- und -Copolymeren, Polyurethanen, Polysulfonen,

Polysulfidkautschuken, Nitrocellulosen, Vinylbutyraten, Vinylpolymeren, Ethylcellulosen, Celluloseacetaten und/oder -butyraten, Reyon, Schellack, Wachsen, Ethylencopolymeren, organischen Kautschuken, Polysiloxanen, Polyethersiloxanen, Siliconharzen, Polyethern, Polyetherestern und/oder Polyethercarbonaten.

Zu den bevorzugt in Mischungen mit den Silylpolyethern 1 eingesetzten Polymeren der Formel (2) zählen sogenannte α-Silan-terminierte Polymere, deren reaktive Alkoxysilylgruppen nur durch eine Methyleneinheit (v = 1) von einer Stickstoff-haltigen Polymer-gebundenen Gruppe A getrennt ist. Derartige über eine Urethan- bzw. Harnstoffeinheit an ein Polymergerüst gebundene α-Silan-Polymere enthalten als Substituenten des Siliziums meist Methoxy- oder Ethoxygruppen. Das Polymergerüst kann dabei beliebig linear oder verzweigt und sowohl organischer als auch siliconischer Natur sein. Besonders bevorzugt sind terminal an die Enden von Polyethern angebundene α-Silane. Von besonderer Bedeutung sind dabei Polyalkylenoxide, speziell Polypropylenglykole (w = 2), mit α-Silanfunktionen an jedem der beiden Kettenden, wie sie unter dem Namen Geniosil© STP-E10 und Geniosil© STP-E30 von der Firma Wacker vertrieben werden. Die Herstellung solcher α-Silan-Präpolymerer wird z.B. in PCT EP 05/003706 und EP-A1-1967550 beschrieben. Besonders geeignet zur Verwendung in Mischungen mit den Silylpolyethern (1) sind z.B. Dimethoxy(methyl)silyl-methylcarbamat- und/oder Trimethoxysilyl-methylcarbamat-terminierte Polyether.

Aus der Literatur ist der stereoelektronisch induzierte α-Effekt, der bei den terminal mit Aminoalkylen-Alkoxysilylsubstituenten ausgestatteten Polyoxyalkylen-Verbindungen zum Tragen kommt und intramolekular die

hydrolytische Ablösung der Silizium gebundenen Alkoxygruppen fördert, hinlänglich bekannt. Durch Herstellung von Abmischungen, bestehend aus reaktiven, schnell härtenden α-Silanen und den weniger schnell härtenden Silylpolyethern 1 gemäß DE 10 2008 000360.3 ist eine flexible Einstellung der Topfzeit möglich. Der α-Silananteil in der Mischung bewirkt eine rasche Anhärtung und Verkürzung der Klebfreizeit, die höher alkoxysilylfunktionellen Silylpolyether 1 gemäß DE 10 2008 000360.3 ermöglichen eine bessere Durchhärtung und das Erreichen höherer mechanischer Endfestigkeitswerte sowie bei Oberflächenmodifizierungen eine bessere chemische Verankerung auf dem jeweiligen Substrat. Die charakteristischen Eigenschaften und Vorzüge beider Typen von Silylpolymeren lassen sich so ideal kombinieren (vgl. Abb. 2).

Weitere in härtbaren Zusammensetzungen mit Silylpolyether 1 einsetzbare Silanpolymere der Formel (2) sind solche, in denen die Silangruppen terminal über eine Propyleneinheit (v = 3) an ein Polymergerüst gebunden ist und bei denen A eine Urethangruppe darstellt. Bevorzugt sind dabei Polyalkylenoxide, speziell Polypropylenglykole (w = 2), mit Silanfunktionen an jedem der beiden Kettenden, wie sie unter dem Namen Geniosil© STP-E15 und Geniosil© STP-E35 von der Firma Wacker erhältlich sind. Die Herstellung solcher Silan-Polymerer wird z.B. in EP 1824904 beschrieben. Besonders geeignet zur Verwendung in Mischungen mit den Silylpolyethern 1 sind z.B. Dimethoxy(methyl)silyl-propylcarbamat- und/oder Trimethoxysilyl-propylcarbamat-terminierte Polyether.

Ebenso als Mischungsbestandteile geeignete Verbindungen der Formel (2) sind Silan-terminierte Polyurethane, deren Herstellung aus einem Polyol durch Umsetzung mit einem Diisocyanat und anschließend mit einem aminofunktionellen

Alkoxysilan z.B. in US 7,365,145, US 3,627,722 oder US 3,632,557 beschrieben wird. Die Bindegruppe A ist dabei ein Urethan- und Harnstoffgruppen tragender Rest. Ein typischer Vertreter dieser Klasse von Silanpolymeren ist z.B. Desmoseal© S XP 2636 von Bayer Material Science. Gehärtete Silan-terminierte Polyurethane sind sehr gut als Bindemittel für elastische Kleb- und Dichtsstoffe sowie Beschichtungen geeignet. Charakteristisch und von Nachteil ist jedoch deren hohe Viskosität, die die Verarbeitbarkeit einschränkt, wie ebenfalls in US 7,365,145 herausgestellt wird. Daher werden Polymere dieses Typs nach Stand der Technik Verdünner zugesetzt. Dies können sowohl reaktive Verdünner, die nicht nur die Viskosität erniedrigen sondern gleichzeitig die Vernetzungsdichte erhöhen, wie monomere Alkoxysilane, als auch nicht reaktive Verdünner sein, welche zusätzlich weichmachende Eigenschaften haben können. Erfindungsgemäße härtbare Mischungen aus Silan-terminierten Polyurethanen mit vorzugsweise niedrig viskosen und zumeist höher alkoxysilylfunktionellen Silylpolyethern 1, hergestellt nach dem in DE 10 2008 000360.3 offenbarten Verfahren, vereinen die Produkteigenschaften beider Komponenten. Anstelle konventioneller Verdünner eingesetzt, ermöglichen sie eine flexible Einstellung, vorzugsweise Erhöhung, der Alkoxysilylfunktionalität und damit mechanischer Festigkeit sowie verbesserter Substrathaftung bei gleichzeitiger Absenkung der Viskosität, was zum Beispiel den Spielraum für den Zusatz von Füllstoffen erhöht.

Weitere im Sinne der Erfindung in Systemen mit den Produkten gemäß DE 10 2008 000360.3 verwendbare Silylpolyether 1 sind die seit langem bekannten Urethan- und Harnstoff-freien silylterminierten Polyether der Formel (2) mit A gleich Sauerstoff, in denen also die terminalen Alkoxysilylgruppen über eine Etherfunktion

direkt an das Polymergerüst angebunden sind. Derartige Silylpolymere sind in US 3,971,751 beschrieben. Sie bestehen bevorzugt aus einem Polyethergrundgerüst, wobei v in Formel (2) bevorzugt den Wert 3 und w bevorzugt den Wert 2 hat, und sind als MS Polymer©-Produkte von Kaneka erhältlich. Solche härtbaren Silylpolyether eignen sich hervorragend als elastische Dicht- und Klebstoffe, sind aber auf Grund der nur terminal an ein langes Polymergerüst von etwa 10.000 g/mol gebundenen Alkoxysilylgruppen nur zur Ausbildung einer geringen Netzwerkdichte befähigt. Deren Kombination mit niedrigviskosen, bevorzugt mehrfach alkoxysilylfunktionellen Silylpolyethern 1 bietet Zugang zu höhervernetzbaren Systemen, die die Vorzüge beider Klassen von Silylgruppen tragenden Produkten auf sich vereinen: Die Erzielung höherer Härten z.B. im ausgehärteten Film oder in der ausgehärteten Klebverbindung bei gleichzeitig guter Elastizität und Haftung. Die Verwendung von derartigen Mischungen geht einher mit einer oft gewünschten Verkürzung der Klebfreizeit, da sich im Verlaufe der Härtung wegen der höheren Zahl von vernetzbaren Silylgruppen das feste Polymerisat schneller ausbilden kann. Die alleinige Verwendung hoch-silylfunktioneller Polyether 1 führt hingegen tendenziell zu spröderen Produkten. (vgl. Abb. 1)

Auch Alkoxysilylgruppen tragende Polysiloxane wie z.B. in WO 2007/061847 beschrieben, sind mit härtbaren Silylpolyethern gemäß DE 10 2008 000360.3 kombinierbar.

Die durch DMC-Katalyse herstellbaren Silylpolyether 1 lassen sich ebenfalls in Mischungen mit konventionellen monomeren Silanen der Formel (2a)

$$W_xSiV_{(4-x)} \qquad (2a)$$

einsetzen, wobei W gleiche oder verschiedene nicht hydrolysierbare Gruppen, V = gleiche oder verschiedene hydrolysierbare Gruppen oder Hydroxygruppen und x = 1, 2, 3 oder 4 darstellt.

In Formel (2a) können die hydrolysierbaren Gruppen V beispielsweise H, Halogen-, Alkoxy- (bevorzugt Methoxy-, Ethoxy-, i-Propoxy-, n-Propoxy- oder Butoxy-), Aryloxy- (bevorzugt Phenoxy-), Acyloxy- (bevorzugt Acetoxy- oder Propionyloxy-), Acyl- (bevorzugt Acetyl-), Amino-, Monoalkylamino- oder Dialkylamino-Gruppen sein. Der nicht hydrolysierbare Rest W kann beispielsweise ein Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Aralkyl-Rest sein. Die Alkylkette kann 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 22 Kohlenstoffatome aufweisen und auch durch Heteroatome wie Sauerstoff oder Stickstoff oder Schwefel unterbrochen sein oder auch ein Siliconrest sein. Der aromatische Rest kann auch heteroaromatisch sein. Die Reste W und V können ggf. einen oder mehrere übliche Substituenten, wie beispielsweise Halogen oder Alkoxy aufweisen.

Nicht hydrolysierbare Reste W nach der Formel (2a) mit funktionellen Gruppen können ausgewählt werden aus dem Bereich der Glycidyl- oder Glycidyloxyalkylen-Reste, wie beispielsweise β-Glycidyloxyethyl, γ-Glycidyloxypropyl, δ-Glycidyloxypropyl, ε-Glycidyloxypentyl, ω-Glycidyl-oxyhexyl oder 2-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyl, der Methacryloxyalkylen- und Acryloxyalkylen-Reste, wie beispielsweise Methacryloxymethyl, Acryloxymethyl, Methacryloxyethyl, Acryloxyethyl, Methacryloxypropyl, Acryloxypropyl, Methacryloxybutyl oder Acryloxybutyl, und dem 3-Isocyanatopropyl-Rest.

Solche organofunktionellen monomeren Silane sind zum

Beispiel N-Cyclohexylaminomethyltrimethoxysilan, N-Cyclohexyl-3-aminopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyldimethoxymethylsilan, 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltriethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Phenyltriethoxysilan und/oder Hexadecyltrimethoxysilan allein oder in Mischungen miteinander. Einen Einstieg in diese Thematik bietet „Silylated Surfaces", edited by Donald E. Leyden and Ward T. Collins, Gordon and Breach Science Publishers, Inc., 1980, ISBN 0-677-13370-7.

Es ist generell dem Experten überlassen, die für das erwünschte Eigenschaftsprofil geeigneten Komponenten auszuwählen, um optimiert angepasste Copolymersysteme zu erzeugen. Es steht mithin durch die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ein Baukasten unterschiedlicher Eigenschaftsprofile zur Verfügung, aus dem sich anwendungsgerecht eine optimierte Zusammenstellung auswählen lässt.

Ferner wurde überraschenderweise gefunden, dass sich die unter der Anmeldung DE 10 2008 000360.3 beanspruchten Strukturtypen im Sinne einer Eigenschaftsverbesserung sowohl in der präpolymeren Abmischung als auch im durchgehärteten Polymer auch mit nicht Silylgruppen tragenden vernetzbaren Verbindungen kombinieren lassen. So lassen sich Mischungen der Silylpolyether 1 mit ungesättigten, Doppelbindungen z.B. in Form von Allyl-, Vinyl-, Acrylat- oder Methacrylat-Gruppen aufweisenden Verbindungen nach zwei Mechanismen - hydrolytisch über die Alkoxysilylgruppen und radikalisch oder UV-initiiert über die Doppelbindungen - herstellen und aushärten. Ebenso lassen sich Mischungen der Silylpolyether 1 mit

Epoxiden herstellen und in Gegenwart von Feuchtigkeit und Aminen gemeinsam zur Aushärtung bringen.

Neben einstellbaren Topfzeiten, die bei bestimmten Klebe- bzw. Dichtanwendungen gewünscht sind, eröffnen die hier erfindungsgemäß beanspruchten Zusammensetzungen Zugang zu Copolymersystemen mit gegenüber den Einzelkomponenten deutlich verbesserten Eigenschaften. So gewinnen beispielsweise die durch große Elastizitätmoduli aber zugleich mit geringen Stauchhärten gekennzeichneten Polymere, die sich aus der Härtung rein linearer, α,ω-Alkoxysilylgruppen aufweisender Polyoxyalkylenverbindungen ableiten, deutlich an Kompressionsfestigkeit durch die hier erfindungsgemäß beanspruchte Co-Aushärtung mit Alkoxysilylgruppen tragenden Silylpolyethern 1, die auch hydrolytisch härtbare Alkoxysilysubstituenten im Inneren der Polyoxyalkylenkette aufweisen können.

Silylpolyether 1 können ebenfalls in härtbaren Zusammensetzungen mit Alkoxysilylgruppen funktionalisierten Polyethersiloxanen, wie sie in der noch nicht vorveröffentlichten Schrift DE 10 2008 044373.5 beschrieben sind, eingesetzt werden. Vorzugsweise sind diese einsetzbaren Silanverbindungen solche Verbindungen der Formel 1, bei denen R^1 = ein siliciumhaltiger Rest oder ein Siloxanrest ist, der alkyl- und/oder arylgruppensubstituiert sein kann. Derartige ebenfalls auf dem Wege der DMC-katalysierten Alkoxylierung von epoxyfunktionellen Alkoxysilanen darstellbare silylierte Siloxan-Polyether-Copolymere stellen härtbare und gleichzeitig zumeist tensidisch wirksame Verbindungen dar. Ihr Einsatz in Systemen mit Silylpolyethern 1 und evtl. weiteren Silanverbindungen der Formeln (2) oder (2a) gestattet es, z.B. die

Benetzung von den zu beschichtenden oder zu verklebenden Untergründen und damit die Hafteigenschaften zu verbessern. Bei geeigneter Auswahl der Silylgruppen tragenden Polyethersiloxane lassen sich weitere Effekte, insbesondere Grenzflächenphänomene, wie das Spreiten der zu härtenden Zusammensetzungen in dünnen Schichten oder die Wirkung als Entlüfter nutzen, um beim Zusammenrühren der Komponenten der härtbaren Mischungen eingerührte Luftblasen zu entfernen.

Die erfindungsgemäßen härtbaren Mischungen eignen sich beispielsweise als Grundstoffe für die Her¬stellung von Klebstoffen, zur Oberflächen¬beschichtung und Oberflächenmodifizierung, als reaktive Vernetzer, als Haftvermittler und Primer sowie Bindemittel oder Dichtstoffe für verschiedene Substrate wie Metalle, Glas und Glasfasern/Glasgewebe, Holz, Holzwerkstoffen, Naturfasern, sowie beispielsweise auch Kork und generell silikatischen Materialien. So erweist sich der gezielte Einbau der sich über hydrolytische Prozesse an Mauerwerk, Beton, Mörtel, usw. verankernden Alkoxysilylgruppierungen als äußert vorteilhaft bei Einsatz derartig ausgerüsteter Systeme im Bereich der Bauwirtschaft, wo es um die verbindende und isolierende Abdichtung von z.B. Zargen für Fenstern und Türen in Rohbauten geht. Auch neuartige Weichmachersysteme sind bei Verwendung ausgewählter Komponenten zugänglich.

Da die neuartigen härtbaren Mischungen bei ihrer Härtung keine gasförmigen Reaktionsprodukte freisetzen, besteht auch die Möglichkeit, sie zur Beschichtung von Oberflächen in Form z.B. eines Lackes oder eines Lackbestandteils zu nutzen. So beschreibt die WO 2008/074489 Beschichtungsmittel mit hoher Kratzbeständigkeit und Witterungsbeständigkeit auf Basis von Polyolen und Polyisocyanaten mit hydrolysierbaren Silangruppen.

Auch ist die Anwendung durch den möglichen Verzicht auf freie Isocyanate auf Anwendungen mit Lebensmittelkontakt ausweitbar. Die erfindungsgemäßen Polymere können als Bindemittel, das heißt zur Verbindung von gleichartigen oder verschiedenartigen Stoffen miteinander, bei der Herstellung von Holzwerkstoffen, wie beispielsweise Spanplatten oder MDF-Platten, der Verklebung der Holz- oder Korkpartikel (auch Holzspänen oder Holzfasern) dienen und stehen so auch für Fußböden, Parkett und Laminatanwendungen als Ersatz zu Aminoplasten oder Isocyanat-Klebezusammensetzungen zur Verfügung. Die Umverteilung der reaktiven Gruppen vom silangruppenmodifizierten Polyisocyanat auf das Polyol unter gleichzeitiger Zurverfügungstellung multipler hydrolysierbarer Alkoxysilylgruppen führt zu neuen Kleb- und Beschichtungsstoffen mit variabel einstellbarem Eigenschaftsprofil. Die erfindungsgemäßen Polymere können auch thermoplastische Eigenschaften besitzen und damit auch zur Herstellung von Formteilen dienen, bei denen ein temperaturabhängiges Fließverhalten notwendig ist. Die Formmassen können in Verfahren wie beispielsweise Spritzgießen, Extrudieren oder Warmpressen verwendet werden. Die erfindungsgemäßen härtbaren Mischungen können auch ohne Katalysatoren eingesetzt werden, so dass eine weitere Vernetzung und Härtung während des Formgebungsprozesses unterbleibt. Nach der Vernetzung gehen die Silylgruppen tragenden Polymere in duroplastische Produkte über.

Wie dem Fachmann bekannt, geschieht die Vernetzung oder Härtung von Alkoxysilylgruppen in einem zweistufigen chemischen Prozess, bei dem in einem ersten Schritt in Gegenwart von Wasser, wobei auch Luftfeuchtigkeit ausreichen kann, die am Silizium gebundenen Alkoxygruppen als korrespondierende Alkohole abgespalten und SiOH-

Gruppen ausgebildet werden. Letztere kondensieren im Falle der Selbstkondensation anschließend unter Ausbildung von Si-O-Si-Brücken miteinander und bilden polymere Werkstoffe. Alternativ reagieren die SiOH-funktionellen Intermediate mit reaktive Gruppen aufweisenden Substraten, z.B. besonders gut mit OH-Funktionen tragenden silikatischen Oberflächen, und führen zu einer exzellenten chemischen Verankerung auf dem jeweiligen Untergrund. Die Härtungsgeschwindigkeit lässt sich auf vielfältige Weise durch Zusatz von Katalysatoren oder Temperaturvariation beeinflussen.

Auf dieser Weise können polymere Werkstoffe gegebenenfalls mit schaumartiger Struktur erhalten werden, indem die bekannten Verfahren der freien bzw. katalytisch herbeigeführten Aushärtung von Präpolymersystemen herbeigeführt werden. Durch die Variabilität und Vielzahl der möglichen erfindungsgemäßen Silylpolymermischungen kann anwendungsgerecht die zu wählende Vorzugsform bestimmt werden.

Bevorzugt weisen die in den härtbaren Mischungen enthaltenen Silylpolyether 1 im Mittel mehr als eine Alkoxysilylfunktion pro Hydroxylgruppe auf. Weiterhin bevorzugt sind Mischungen die neben mindestens einer Verbindung der Formel 1 solche enthalten, die weitere von Formel 1 verschiedene Silanverbindungen aufweisen.

Die erfindungsgemäß in Mischungen verwendbaren Silylpolyether 1, insbesondere die alkoxysilylmodifizierten Polyetherole der Formel (1), können z. B. durch die Reaktion zwischen silylgruppenmodifizierten Epoxiden und einem Startalkohol unterschiedlichster Provenienz gewonnen werden.

Die Herstellung und die einsetzbaren Epoxid-Strukturtypen sind ausführlich in der nicht vorveröffentlichen DE 10 2008 000360.3 beschrieben. Der Inhalt der Beschreibung und der Ansprüche der DE 10 2008 000360.3 ist hiermit vollumfänglich als Bestandteil dieser Offenbarung anzusehen.
Die so hergestellten Verbindungen gewähren die synthetische Freiheit, zwischen Alkoxysilylgruppen aufweisenden Polyoxyalkylenverbindungen zu wählen, die Alkoxysilylfunktionen sowohl terminal, als auch isoliert, blockartig kumuliert als aber auch statistisch eingestreut in die Polyoxyalkylenkette enthalten.

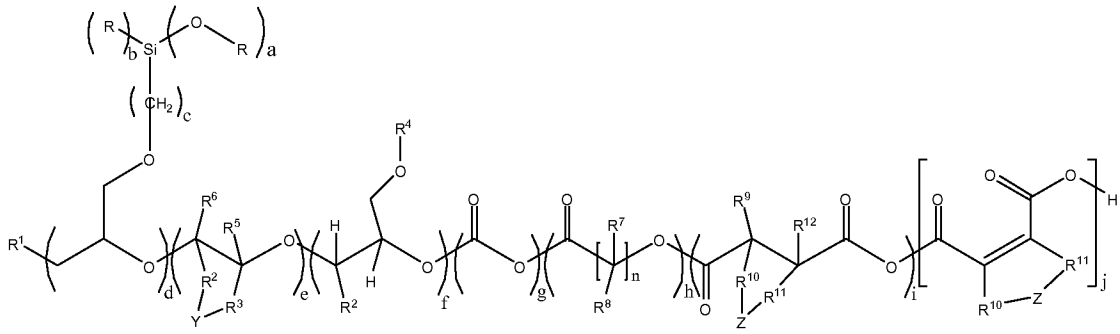
Die so hergestellten Silylverbindungen, insbesondere die alkoxysilylgruppen modifizierten Silylpolyether 1 der Formel (1), zeichnen sich dadurch aus, dass sie hinsichtlich Strukturaufbau und Molmasse gezielt und reproduzierbar hergestellt werden können. Die Sequenz der Monomereinheiten kann in weiten Grenzen variabel gestaltet werden. Epoxidmonomere können beliebig blockartig aneinander gereiht oder statistisch in die Polymerkette eingebaut sein. Die durch die Reaktion unter Ringöffnung der Reaktionskomponenten in die entstehende Polymerkette eingefügten Fragmente sind in ihrer Sequenz untereinander frei permutierbar, mit der Einschränkung, dass cyclische Anhydride sowie Kohlendioxid statistisch insertiert, also nicht in homologen Blöcken, in der Polyetherstruktur vorliegen.

Werden als Präpolymere solche der Formel (1) eingesetzt und sind am Siliziumatom des Polyethers der Formel (1) weniger als 3 Alkoxygruppen gebunden, werden hochfunktionalisierte Netzwerke gebildet, bei denen Polyetherketten, die jeweils von R^1 gestartet sind und die in ihrer Abfolge die frei permutierbaren Fragmente enthalten, die durch die Reaktion unter Ringöffnung der

Reaktionskomponenten in die entstehende Polymerkette eingefügt wurden, über $-CH_2-O-(CH_2)_c-Si-(CH_2)_c-O-CH_2-$ Brücken miteinander verknüpft sind. Es entstehen also hochkomplexe, hochfunktionalisierte Strukturen. Auch hier lassen sich die Funktionalitäten gezielt auf ein gewünschtes Anwendungsgebiet einstellen. Der Vernetzungsgrad und die Komplexität der erhaltenen Polymerstrukturen steigen mit zunehmender Epoxyfunktionalität der Silylmonomere. Ganz besonders bevorzugt sind 3-Glycidyloxyalkyltrialkoxysilane als Monomere.

Dabei können die Fragmente, die durch die Reaktion unter Ringöffnung in die entstehende Polymerkette eingefügt wurden, im Rahmen der vorhergehenden Definitionen blockartig oder statistisch verteilt, nicht nur in der Kette einer Polyether-Struktureinheit vorkommen, sondern auch statistisch verteilt über die Vielzahl der gebildeten und über $-CH_2-O-(CH_2)_c-Si-(CH_2)_c-O-CH_2-$Brücken miteinander verbundenen Polyetherstruktureinheiten, vorkommen. Die Mannigfaltigkeit der Strukturvariationen der Verfahrensprodukte gestattet damit keine absolut eindeutige formelmäßige Beschreibung.

Bevorzugt werden als Silylpolyether 1 Polyetherstrukturen der Formel (1) - siehe auch Figur 1 - eingesetzt. Diese bestehen aus Alkoxysilylgruppen substituierten, linearen Ketten, die durch die Wahl der Fragmente d bis j, entsprechend der durch die Reaktion unter Ringöffnung der Reaktionskomponenten in die Polymerkette eingefügten Fragmente, gezielt hochfunktionalisiert sind und damit für verschiedenartige Anwendungsgebiete zugeschnitten werden können.



Silylpolyether 1 der Formel (1) (siehe auch Fig. 1)

wobei

a eine ganze Zahl von 1 bis 3, vorzugsweise 3 ist,

b eine ganze Zahl von 0 bis 2, vorzugsweise 0 bis 1, besonders bevorzugt 0 ist, und die Summe von a und b gleich 3 ist,

c eine ganze Zahl von 0 bis 22, vorzugsweise von 0 bis 12, besonders bevorzugt von 0 bis 8, ganz besonders bevorzugt von 0 bis 4 und insbesondere gleich 1 oder 3 ist,

d eine ganze Zahl von 1 bis 1.000, bevorzugt 1 bis 100, besonders bevorzugt 4 bis 20 und ganz besonders bevorzugt 5 bis 10 und insbesondere größer als 4 oder 10 ist,

e eine ganze Zahl von 0 bis 10.000, bevorzugt 1 bis 2000, besonders bevorzugt 1 bis 1000 und insbesondere 1 bis 500 ist,

f eine ganze Zahl von 0 bis 1.000, bevorzugt 0 bis 100, besonders bevorzugt 0 bis 50 und insbesondere 0 bis 30 ist,

g eine ganze Zahl von 0 bis 1.000, bevorzugt 0 bis 200, besonders bevorzugt 0 bis 100 und insbesondere 0 bis 70 ist,

h, i und j ganze Zahlen von 0 bis 500, bevorzugt 0 bis 300, besonders bevorzugt 0 bis 200 und insbesondere 0 bis 100 ist,

n eine ganze Zahl zwischen 2 und 8 ist
und mit der Maßgabe, dass die Fragmente mit den Indices d bis j untereinander frei permutierbar, d.h. in der Sequenz innerhalb der Polyetherkette gegeneinander austauschbar sind
und

R einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt aus linearen oder verzweigten, gesättigten, einfach oder mehrfach ungesättigten Alkylresten mit 1 bis 20, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Halogenalkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellt. Bevorzugt entspricht R Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl- und sek.-Butylgruppen; sowie

R^1 entspricht einem gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls verzweigten Rest, der vorzugsweise über ein Sauerstoffatom angebunden ist, oder stellt einen Polyetherrest vom Typ einer Alkoxy-, Arylalkoxy- oder Alkylarylalkoxygruppe dar, bei der die Kohlenstoffkette durch Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, oder R^1 bedeutet eine ggf. einfach oder mehrfach annelierte aromatische Aryloxy-Gruppe, wobei der Rest R^1 im Silylpolyether 1 vorzugsweise kein Siliziumatom aufweist, sowie

R^2 oder R^3, sowie R^5 oder R^6 gleich oder auch unabhängig voneinander H oder ein gesättigter oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach ungesättigter, auch weiter substituierter, gegebenenfalls ein- oder mehrwertiger Kohlenwasserstoffrest, wobei für die Reste R^5 oder R^6 gilt, dass sie gleich einem einwertigen Kohlenwasserstoffrest sind. Der Kohlenwasserstoffrest kann cycloaliphatisch über das Fragment Y verbrückt sein; Y kann nicht vorhanden sein, oder aber eine Methylenbrücke mit 1 oder 2 Methyleneinheiten sein, ist Y nicht vorhanden, so sind R^2 oder R^3 unabhängig voneinander gleich ein

linearer oder verzweigter Rest mit 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt ein Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butyl-, Vinyl-, Allylrest oder Phenylrest. Vorzugsweise ist zumindest einer der beiden Reste R^2 oder R^3 Wasserstoff. R^2-R^3 kann eine $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$Gruppe, Y damit eine $-(CH_2CH_2-)-$Gruppe sein. Die Kohlenwasserstoffreste R^2 und R^3 können ihrerseits weiter substituiert sein und funktionelle Gruppen wie Halogene, Hydroxylgruppen oder Glycidyloxypropylgruppen tragen.

R^4 entspricht einem linearen oder verzweigten Alkylrest von 1 bis 24 Kohlenstoffatomen oder einem aromatischen oder cycloaliphatischen Rest, der gegebenenfalls seinerseits Alkylgruppen tragen kann;

R^7 und R^8 sind unabhängig voneinander entweder Wasserstoff, Alkyl-, Alkoxy-, Aryl- oder Aralkylgruppen, die unter Ringöffnungspolymerisation zu vernetzbaren, Alkoxysilangruppen enthaltenden Polyetherestern copolymerisiert werden.

R^9, R^{10}, R^{11} und R^{12} sind unabhängig voneinander entweder Wasserstoff, Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy-, Aryl- oder Aralkylgruppen. Der Kohlenwasserstoffrest kann cycloaliphatisch oder aromatisch über das Fragment Z verbrückt sein, wobei Z sowohl einen divalenten Alkylen- als auch Alkenylenrest darstellen kann.

Wie ^{29}Si-NMR- und GPC-Untersuchungen ergeben, bedingt das verfahrensbedingte Vorhandensein von kettenendständigen OH-Gruppen die Möglichkeit zu Umesterungsreaktionen am Siliziumatom sowohl während der DMC-katalysierten Herstellung als auch z.B. in einem nachgeschalteten Prozessschritt. Dabei wird formal der über ein Sauerstoffatom an das Silizium gebundene Alkylrest R gegen einen langkettigen modifizierten Alkoxysilylpolymerrest ausgetauscht. Bimodale wie auch

multimodale GPC Kurven belegen, dass die Alkoxylierungsprodukte neben den nicht umgeesterten Spezies, wie sie in Formel (1) wiedergegeben sind, solche mit der doppelten, zum Teil dreifachen oder gar vielfachen Molmasse enthalten. Formel (1) gibt mithin die komplexe chemische Realität nur vereinfacht wieder.

Somit stellen die Silylpolyether 1 Zusammensetzungen dar, die auch Verbindungen enthalten, in denen die Summe der Indices (a) plus (b) in Formel (1) im statistischen Mittel kleiner als 3 ist, da ein Teil der OR-Gruppen durch Silylpolyethergruppen ersetzt werden kann. Die Zusammensetzungen enthalten somit Spezies, die am Siliziumatom unter Abspaltung von R-OH und Kondensationsreaktion mit der reaktiven OH-Gruppe eines weiteren Moleküls der Formel (1) ausgebildet werden. Diese Reaktion kann mehrfach ablaufen bis z.B. alle RO-Gruppen am Silizium gegen weitere Moleküle der Formel (1) ausgetauscht sind. Das Vorhandensein von mehr als einem Signal in typischen ^{29}Si-NMR-Spektren dieser Verbindungen untermauert das Auftreten von Silylgruppen mit unterschiedlichem Substitutionsmuster.
Die angegebenen Werte und Vorzugsbereiche für die Indizes (a) bis (j) sind somit auch nur als Mittelwerte über die verschiedenen, einzeln nicht fassbare Spezies zu verstehen. Die Vielfalt an chemischen Strukturen und Molmassen spiegelt sich auch in den für Silylpolyether 1 typischen und für konventionelle DMC-basierende Polyether völlig ungewöhnlichen breiten Molmassenverteilungen von M_w/M_n von meist $\geq$ 1,5 wieder.

Als Starter oder Startverbindungen für die Alkoxylierungsreaktion können alle Verbindungen der Formel (3)

$$R^1\text{-H} \qquad (3)$$

(das H gehört zur OH-Gruppe einer mindestens eine Hydroxygruppe aufweisenden Verbindung, wie z. B. eines Alkohols oder einer phenolischen Verbindung) allein oder in Mischungen miteinander eingesetzt werden, die gemäß Formel (3) mindestens eine reaktive Hydroxylgruppe aufweisen. R^1 entspricht einem gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls verzweigten Rest, der über mindestens ein Sauerstoffatom einer Hydroxygruppe verfügt, oder stellt einen Polyetherrest vom Typ einer Alkoxy-, Arylalkoxy- oder Alkylarylalkoxygruppe dar, bei der die Kohlenstoffkette durch Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, oder R^1 bedeutet eine ggf. einfach oder mehrfach annelierte aromatische Aryloxy-Gruppe. Die Kettenlänge der als Startverbindung einsetzbaren Alkoxy-, Arylalkoxy- oder Alkylarylalkoxygruppen aufweisenden Polyetherreste ist beliebig. Vo
rzugsweise enthält die Polyether-, Alkoxy-, Arylalkoxy- oder Alkyarylalkoxygruppe 1 bis 1.500 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt 2 bis 300 Kohlenstoffatome, insbesondere 2 bis 100 Kohlenstoffatome.

Unter Startverbindungen werden Substanzen verstanden, die den Anfang (Start) des herzustellenden Polyethermoleküls (1) bilden, das durch die Anlagerung von epoxidfunktionellen Monomeren erhalten wird. Die in dem Verfahren eingesetzte Startverbindung ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Alkohole, Polyetherole oder Phenole. Bevorzugt wird als Startverbindung ein ein- oder mehrwertiger Polyetheralkohol oder Alkohol R^1-H (das H gehört zur OH-Gruppe des Alkohols oder Phenols) eingesetzt.

Als OH-funktionelle Startverbindungen R^1-H (3) werden vorzugsweise Verbindungen mit Molmassen von 18 bis 10.000

g/mol, insbesondere 50 bis 2000 g/mol und mit 1 bis 8, bevorzugt mit 1 bis 4 Hydroxylgruppen eingesetzt.

Beispielhaft für Verbindungen der Formel (3) seien Allylalkohol, Butanol, Octanol, Dodecanol, Stearylalkohol, 2-Ethylhexanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Di-, Tri- und Polyethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, Di- und Polypropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit, Cellulosezucker, Lignin oder auch weitere auf Naturstoffen basierende, Hydroxylgruppen tragende Verbindungen, genannt.

Vorteilhaft werden niedermolekulare Polyetherole mit 1 bis 8 Hydroxylgruppen und Molmassen von 50 bis 2000 g/mol, die ihrerseits zuvor durch DMC-katalysierte Alkoxylierung hergestellt wurden, als Starterverbindungen verwendet.

Neben Verbindungen mit aliphatischen und cycloaliphatischen OH-Gruppen eignen sich beliebige Verbindungen mit 1 bis 20 phenolischen OH-Funktionen. Hierzu gehören beispielspweise Phenol, Alkyl- und Arylphenole, Bisphenol A und Novolake.

Die verschiedenen Monomereinheiten sowohl der Fragmente mit den Indexzahlen d bis j als auch der eventuell vorhandenen Polyoxyalkylenkette des Substituenten R^1 können untereinander blockweise aufgebaut sein oder aber auch einer statistischen Verteilung unterliegen.

Die in den hier angeführten Formeln wiedergegebenen Indexzahlen und die Wertbereiche der angegebenen Indizes verstehen sich daher als die Mittelwerte der möglichen statistischen Verteilung der tatsächlichen vorhandenen Strukturen und/oder deren Mischungen. Dies gilt auch für

als solche an sich exakt wiedergegebene Strukturformeln, wie beispielsweise für Formel (1).

Je nach verwendetem epoxidfunktionellem Alkoxysilan und evtl. eingesetzten weiteren Monomeren, sowie evtl. auch Kohlendioxid können modifizierte Alkoxysilylgruppen tragende Polyetheralkohole (1) hergestellt werden, sowie deren beliebig aufgebaute Gemische. Bevorzugt ist die Alkoxysilaneinheit in der Verbindung der Formel (1) eine Trialkoxysilaneinheit.

Die erfindungsgemäßen härtbaren Mischungen, enthaltend bevorzugt mindestens eine Komponente der Formel (2) oder (2a) und mindestens eine Komponente der Formel (1), können z. B. zur Beschichtung und Modifizierung von flächigen, partikulären, faserigen Oberflächen und Geweben und als Dichtstoffe eingesetzt werden. Die Beschichtung kann z. B. eine Klebstoffbeschichtung, insbesondere eine geschäumte Klebstoffbeschichtung sein. Die härtbare Mischung kann auch in Form einer Emulsion oder Lösung, vorzugsweise als wässrige Emulsion, eingesetzt werden.
Sollen diese erfindungsgemäßen Zusammensetzungen schäumbar sein, enthalten diese ein oder mehrere, gegebenenfalls chemisch gebildete Treibmittel.

Die zu beschichtenden Oberflächen können durch bekannte Mittel wie sprühen, streichen, tauchen, etc. beschichtet werden. Die zu verklebenden Oberflächen werden bei dem Verfahren vorzugsweise aufeinandergepresst. Das Aufbringen der gegebenenfalls schäumbaren Mischung zur Herstellung der Verklebung erfolgt vorzugsweise aus einer Druckdose, wobei die Schaumbildung durch das in der Mischung enthaltene, gegebenenfalls auch durch chemische Reaktion freigesetzte, Treibmittel erfolgt. Die Herstellung und Anwendung von Klebschäumen ist in der

noch nicht vorveröffentlichten Schrift DE 10 2008 043218 näher beschrieben.

Somit ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zum Verkleben von Oberflächen, bei dem eine schäumbare Zusammensetzung bereitgestellt wird, die zwischen den zu verklebenden Oberflächen zu einem Schaum verschäumt wird, oder aber der aus der Mischung herstellbare Schaum nach der Verschäumung auf einer der zu verklebenden Oberflächen oder zwischen den zu verklebenden Oberflächen aufgebracht wird, und der Schaum anschließend zwischen den zu verklebenden Oberflächen zerdrückt wird.

Als Treibmittel sind bereits bei relativ geringen Drücken kondensierbare Gase geeignet, die auch zur Herstellung sprühbarer Montageschäume verwendet werden. Gängige Treibmittel sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe mit jeweils 1 bis 5, insbesondere 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, insbesondere Propan-Butan-Mischungen oder Isobutan, Fluorkohlenwasserstoffe mit 1-5 Kohlenstoffatomen, z.B. 1,1,1,2-Tetrafluorethan oder 1,1-Difluorethan, oder Dimethylether sowie entsprechende Mischungen. Der Treibmittelgehalt liegt vorzugsweise bei < 10 Gew.-%, besonders bevorzugt bei < 7 bzw. < 5 Gew.-% bezogen auf die gesamte Mischung.
Bevorzugt liegt der Gehalt der Treibmittel bezogen auf die gesamte Mischung bei maximal 10 Gew.-% besonders bevorzugt bei maximal 7 Gew.-%.
Die Schaumbildung kann auch ohne Zugabe eines Treibmittels auf rein chemischer Basis erfolgen, hier allerdings bevorzugt im Fall einer Warm- oder Heißhärtung. Hierbei wird bei Erwärmung der Klebemischung ein niedrigflüchtiges Treibmittel gebildet, das beispielsweise Alkohole wie Methanol, Ethanol umfasst, die aus der Hydrolyse der Alkoxysilylgruppe entstanden

sind. Auch kann Wasser oder ein inertes Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur als Treibmittel dienen.

Wird eine Beschichtung eines Substrats erwünscht, so kann in einfacher Weise auf das Treibmittel verzichtet werden, und gegebenenfalls durch Zugabe von Lösungsmitteln oder weiteren Additiven und Hilfsstoffen, die für Beschichtungen erforderlichen Materialeigenschaften gezielt eingestellt werden. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb auch ein Verfahren zum Beschichten bzw. zum modifizieren von Oberflächen, wobei eine Zusammensetzung, die Silylpolyether 1 mit mindestens einer weiteren Silanverbindung der Formel (2) oder (2a) enthält, auf die zu behandelnde Oberfläche appliziert und ausgehärtet wird.

Als Katalysatoren für die Vernetzung oder Polymerisation der erfindungsgemäßen Präpolymermischungen können die bekannten Polyurethanisierungs-, Allophanatisierungs- oder Biuretisierungskatalysatoren verwendet werden, die dem Fachmann an sich bekannt sind. Hierzu zählen Verbindungen, wie beispielsweise die Zinksalze Zinkoctoat, Zinkacetylacetonat und Zink-2-ethylcaproat, oder Tetraalkylammoniumverbindungen, wie N,N,N-Trimethyl-N-2-hydroxypropylammoniumhydroxid, N,N,N-Trimethyl-N-2-hydroxypropylammonium-2-ethylhexanoat oder Cholin-2-ethylhexanoat verwendet werden. Bevorzugt ist die Verwendung von Zinkoctoat (Zink-2-ethylhexanoat) und der Tetraalkylammoniumverbindungen, besonders bevorzugt diejenige von Zinkoctoat. Weiterhin können als Katalysatoren die üblicherweise verwendeten organischen Zinnverbindungen, wie z.B. Dibutylzinndilaurat, Dioctylzinndilaurat, Dibutylzinndiacetylacetonat, Dibutylzinndiacetat oder Dibutylzinndioctoat etc., verwendet werden. Des Weiteren können auch Bismutkatalysatoren, z.B. der Bor-chi-Katalysator, Titanate, z.B. Titan(IV)isopropylat, Eisen(III)-Verbindungen, z.B. Eisen(III)-acetylaceto-nat, oder auch

Amine, z.B. Triethylamin, Tributyla-min, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en, N,N-Bis-(N,N-dimethyl-2-aminoethyl)-methylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N-Dimethylphenylamin, N-Ethylmorpholin etc., eingesetzt werden. Auch organische oder anorganische Brönstedsäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Methansulfonsäure, Toluolsulfonsäure oder Benzoylchlorid, Salzsäure, Phoshorsäure deren Mono- und/oder Diester, wie z.B. Butylphosphat, (Iso-)Propylphosphat, Dibutylphosphat etc., sind als Katalysatoren geeignet. Selbstverständlich können auch Kombinationen mehrerer Katalysatoren eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen härtbaren Zusammensetzungen können auch sogenannte photolatente Basen als Katalysatoren enthalten, wie sie in der WO 2005/100482 beschrieben sind. Unter photolatenten Basen sind vorzugsweise organische Basen mit einem oder mehreren basischen Stickstoffatomen zu verstehen, die zunächst in einer blockierten Form vorliegen und erst nach Bestrahlung mit UV-Licht, sichtbarem Licht oder IR-Strahlung durch Spaltung des Moleküls die basische Form freisetzen. Der Inhalt der Beschreibung und der Ansprüche WO 2005/100482 wird hiermit als Bestandteil dieser Offenbarung eingeführt.

Der Katalysator bzw. die photolatente Base wird in Mengen von 0,001 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 1,0 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gew.-% bezogen auf den Festgehalt des Verfahrensprodukts eingesetzt. Der Katalysator bzw. die photolatente Base kann in einer Portion oder aber auch portionsweise oder auch kontinuierlich zugegeben werden. Bevorzugt ist Zugabe der gesamten Menge in einer Portion.

Als weitere Komponenten können die Zusammensetzungen

Füllstoffe, Lösungsmittel, Schaumstabilisatoren sowie Katalysatoren zur Beschleunigung der Aushärtung des Schaumes enthalten. Füllstoffe führen dabei zu einer Verbesserung der Reißfestigkeit wie auch der Bruchdehnung. Gängige Füllstoffe sind beispielsweise Calciumcarbonat, pyrogene Kieselsäure und Ruß. Die unterschiedlichen Füllstoffe werden oftmals auch in Kombination eingesetzt. Als Füllstoffe eignen sich dabei sämtliche Materialien, wie sie im Stand der Technik vielfach beschrieben sind. Die Füllstoffe werden bevorzugt in einer Konzentration von 0 bis 90 Gew.-% bezogen auf die fertige Mischung eingesetzt, wobei Konzentrationen von 5 bis 70 Gew.-% besonders bevorzugt sind.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können zudem auch noch weitere organische Substanzen, bevorzugt Flüssigkeiten und Lösungsmittel enthalten. Als Lösungsmittel werden bevorzugt Verbindungen eingesetzt, die über ein Dipolmoment verfügen. Besonders bevorzugte Lösungsmittel verfügen über ein Heteroatom mit freien Elektronenpaaren, die Wasserstoffbrückenbindungen eingehen können. Bevorzugte Beispiele für solche Lösungsmittel sind Ether wie z.B. t-Butyl-methylether, Ester, wie z.B. Ethylacetat oder Butylacetat sowie Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol sowie die verschiedenen Regioisomere des Propanols und Butanols oder auch anwendungsspezifisch ausgewählte Glykoltypen.

Des Weiteren können den Zusammensetzungen auch an sich bekannte funktionelle Stoffe wie rheologische Additive, Wasserfänger, Thixotropiermittel, Flammschutzmittel, Entschäumer, Entlüfter, filmbildende Polymere, antimikrobielle und konservierende Stoffe, Antioxidantien, Farbstoffe, Färbemittel und Pigmente, Frostschutzmittel, Fungizide, Haftvermittler und/oder Reaktivverdünner sowie Weichmacher und Komplexbildner,

Sprühhilfsmittel, Netzmittel, Vitamine, Wuchsstoffe, Hormone, Duftstoffe, Lichtschutzmittel, Radikalfänger, UV-Absorber sowie weitere Stabilisatoren zugesetzt werden.

Für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen existieren zahllose verschiedene Anwendungen im Bereich der Kleb-, Dicht-, Binde- und Fugendichtstoffe. Dabei sind sie für zahllose unterschiedliche Untergründe, wie z.B. mineralische Untergründe, Metalle, Kunststoffe, Glas, Keramik, Holz, Holzwerkstoffe, Naturfaser oder auch Kork etc., geeignet. Prinzipiell eignen sich die Zusammensetzungen bzw. die daraus hergestellten Schäume zum Verkleben von jedweden Gegenständen. Vor allem aber sind sie hoch geeignet, wenn die zu verklebenden Flächen uneben sind oder aber kleinteilige Fasern oder Partikel, sowie auch beispielsweise Kork, miteinander zu einem Verbundwerkstoff verbunden werden sollen. Dies ist z.B. beim Verkleben von Bruchstellen, die durch Absplitterungen oder Materialverbiegungen nicht mehr genau übereinander passen, der Fall, oder auch beim Verkleben von Fußleisten, Deckenleisten oder sonstigen Verzierungen auf einer unebenen Wandoberfläche. Hier besitzen die Schäume den Vorteil, auch Hohlräume gut ausfüllen zu können.
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind somit auch aus den härtbaren Mischungen gewonnene Verbundwerkstoffe wie beispielsweise Holzverbundstoffe wie MDF-Platten (mitteldichte Faserplatten), Spanplatten, Korkartikel, laminierte Artikel.

Eine weitere erfindungsgemäße Anwendung der Alkoxysilylgruppen tragenden Verbindungen sind wässerige Emulsionen. Als Emulgatoren für solche Emulsionen kommen prinzipiell sämtliche anionischen, nicht-ionischen, kationischen und amphoteren Emulgatoren sowie

Emulgatormischungen in Betracht. Bevorzugte Beispiele von solchen Emulgatoren sind Alkoholethoxylate, Fettsäureethoxylate, ethoxylierte Ester, und (ethoxylierte) Sorbitanester.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und deren Verwendung werden nachfolgend beispielhaft beschrieben, ohne dass die Erfindung auf diese beispielhaften Ausführungsformen beschränkt sein soll. Sind nachfolgend Bereiche, allgemeine Formeln oder Verbindungsklassen angegeben, so sollen diese nicht nur die entsprechenden Bereiche oder Gruppen von Verbindungen umfassen, die explizit erwähnt sind, sondern auch alle Teilbereiche und Teilgruppen von Verbindungen, die durch Herausnahme von einzelnen Werten (Bereichen) oder Verbindungen erhalten werden können. Werden im Rahmen der vorliegenden Beschreibung Dokumente zitiert, so soll deren Inhalt vollständig zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Erfindung gehören.

Weitere Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Ansprüchen, deren Offenbarungsgehalt vollumfänglich Teil dieser Beschreibung ist.

In den nachfolgend aufgeführten Beispielen wird die vorliegende Erfindung beispielhaft beschrieben, ohne dass die Erfindung, deren Anwendungsbreite sich aus der gesamten Beschreibung und den Ansprüchen ergibt, auf die in den Beispielen genannten Ausführungsformen beschränkt sein soll.

Experimenteller Teil:

In den nachfolgenden Beispielen wurde der folgende Alkoxysilylgruppen enthaltende Polyether SP-1 eingesetzt, der gemäß dem in der noch nicht offengelegten Schrift

DE 10 2008 000360.3 nach dem Verfahrensprinzip der DMC-katalysierten Alkoxylierung von 3-Glycidyloxypropyl-triethoxysilan (GLYEO) ist:

Silylpolyether SP-1:

Niedermolekularer, Octanol-gestarteter, fast farbloser und niedrig viskoser, weitgehend statistisch aufgebauter Polyether der mittleren Molmasse von ca. 3000 g/mol und siebenfacher Trialkoxysilanfunktionalität.
Chemischer Aufbau gemäß Monomerendosage: 1-Octanol + 8 mol PO + (7 mol GLYEO / 10 mol PO)
Epoxidsauerstoffgehalt <0,05 %, M_w lt. GPC 2760 g/mol, Viskosität (25,0 °C): 0,15 Pa.s

MS Polymer© S303H
der Firma Kaneka, ein kettenendständig $-Si(CH_3)(OCH_3)_2$-funktionalisiertes herkömmliches alkoxysilylterminiertes Polypropylenglykol mit einer mittleren Molmasse von ca. 12.000 g/mol, Viskosität (25,0 °C): 12,0 Pa.s

Geniosil© STP-E10
der Firma Wacker, ein kettenendständig $-Si(CH_3)(OCH_3)_2$-funktionalisiertes alkoxysilyl-methylcarbamat-terminiertes Polypropylenglykol mit einer mittleren Molmasse von ca. 11.500 g/mol.

Die folgenden homogenen Zusammensetzungen aus vorgenannten Einzelkomponenten wurden durch Mischen hergestellt:
Blend 1: 50 Gew.-% SP-1 / 50 Gew.-% MS Polymer© S303H
Blend 2: 10 Gew.-% SP-1 / 90 Gew.-% MS Polymer© S303H
Blend 3: 90 Gew.-% SP-1 / 10 Gew.-% Geniosil© STP-E10
Die mechanischen Eigenschaften und Härtungscharakteristiken der Einzelkomponenten sowie ausgewählter härtbarer erfindungsgemäßer

Zusammensetzungen wurden bei 25 °C mittels oszillationsrheologischer Messungen untersucht. Die Beträge des Speichermoduls G' als Maß für den elastischen Anteil und des Verlustmoduls G'' als Maß für den viskosen Verlustanteil wurden während der Härtung, beginnend mit der Katalysatordosage, laufend untersucht. Katalysiert wurde mit 2 % einer 5 %igen wässrigen p-Toluolsulfonsäurelösung. Der Auslenkungswinkel betrug 1 Grad, die Frequenz 1 Hz. Die Kurvenverläufe von G' und G'' geben Auskunft über den Anstieg der mechanischen Festigkeit im Laufe der Härtung und erlauben u.a. Aussagen zur Reaktivität und Verarbeitungszeit.

Figur 2 zeigt die oszillationsrheologischen Untersuchungen von SP-1, Blend 1 und Blend 2 im Vergleich.

Die mechanischen und Verarbeitungseigenschaften lassen sich durch geeignete Wahl der Zusammensetzung der härtbaren Mischung flexibel an die jeweiligen Anwendungsbedürfnisse anpassen. Mit zunehmendem Anteil an Silylpolyether SP-1 sinkt die Anfangsviskosität der härtbaren Zusammensetzung (Reaktivverdünnereffekt von SP-1) und bleibt das System länger verarbeitbar, während gleichzeitig höhere Härten im Endmaterial (hohes G' bei niedrigem G'') erzielt werden.

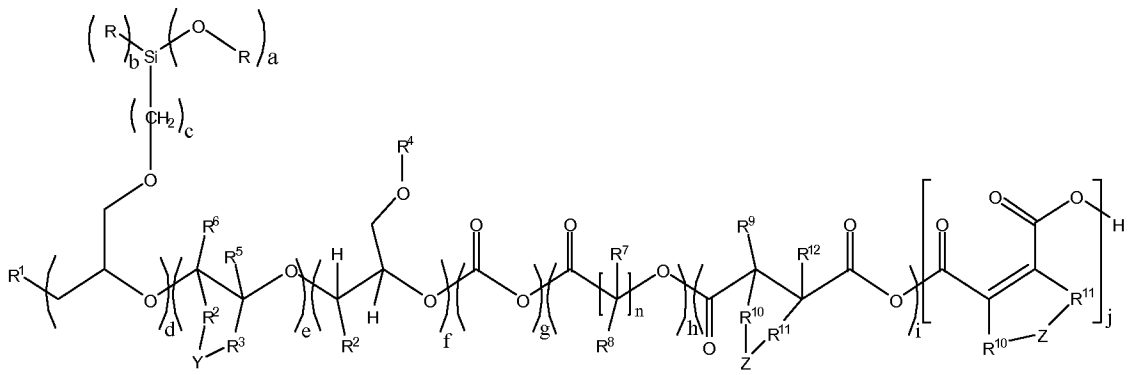
Figur 3 zeigt die oszillationsrheologischen Untersuchungen von SP-1 und Blend 3 im Vergleich.

Durch eine Kombination von 90 % Silylpolyether SP-1 mit 10 % des hoch reaktiven α-Silangruppen tragenden Silanpräpolymeren Geniosil® STP-E10 zu einer erfindungsgemäßen härtbaren Zusammensetzung lassen sich die charakteristischen Eigenschaften beider so unterschiedlicher Einzelkomponenten ideal kombinieren.

Das Ausgangssystem ist vorteilhaft niedrig viskos, durch den STP-E10-Anteil wird die Anhärtung beschleunigt (kurze Klebfreizeit) und das Endprodukt erreicht nach der Vernetzung die gewünschte hohe mechanische Festigkeit wie bei pur eingesetztem SP-1.

Patentansprüche:

1. Härtbare Zusammensetzungen enthaltend Silylgruppen tragende Hydroxylverbindungen der Formel 1



Formel 1 - Silylpolyether 1

wobei

a eine ganze Zahl von 1 bis 3,

b eine ganze Zahl von 0 bis 2,

und die Summe von a und b gleich 3 ist,

c eine ganze Zahl von 0 bis 22,

d eine ganze Zahl von 1 bis 1.000 ist,

e eine ganze Zahl von 0 bis 10.000 ist,

f eine ganze Zahl von 0 bis 1.000 ist,

g eine ganze Zahl von 0 bis 1.000 ist,

h, i und j ganze Zahlen von 0 bis 500 sind,

n eine ganze Zahl zwischen 2 und 8 ist

und mit der Maßgabe, dass die Fragmente mit den Indices d bis j untereinander frei permutierbar, d.h. in der Sequenz innerhalb der Polyetherkette gegeneinander austauschbar sind

und

R einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt aus linearen oder verzweigten, gesättigten, einfach oder mehrfach ungesättigten

Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Halogenalkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellen, sowie

R^1 gleich einem gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls verzweigten Rest, der über ein Sauerstoffatom angebunden ist, oder einen Polyetherrest vom Typ einer Alkoxy-, Arylalkoxy- oder Alkylarylalkoxygruppe darstellt, bei der die Kohlenstoffkette durch Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, oder ein Polyether¬alkoxyrest oder eine ggf. einfach oder mehrfach annelierte aromatische Aryloxy-Gruppe ist,

R^2 oder R^3, sowie R^5 oder R^6 gleich oder auch unabhängig voneinander H oder ein gesättigter oder einfach oder mehrfach ungesättigter, auch weiter substituierter, ein- oder mehrwertiger Kohlenwasserstoffrest, wobei für die Reste R^5 oder R^6 gilt, dass sie gleich einem einwertigen Kohlenwasserstoffrest sind und der Kohlenwasserstoffrest cycloaliphatisch über das Fragment Y verbrückt sein kann; Y kann nicht vorhanden sein, oder aber eine Methylenbrücke mit 1 oder 2 Methyleneinheiten sein, ist Y nicht vorhanden, so sind R^2 oder R^3 unabhängig voneinander gleich ein linearer oder verzweigter Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,

R^4 entspricht einem linearen oder verzweigten Alkylrest von 1 bis 24 Kohlenstoffatomen oder einem aromatischen oder cycloaliphatischen Rest, der gegebenenfalls seinerseits Alkylgruppen tragen kann;

R^7 und R^8 sind unabhängig voneinander entweder Wasserstoff, Alkyl-, Alkoxy-, Aryl- oder Aralkylgruppen, die unter Ringöffnungspolymerisation zu vernetzbaren, Alkoxysilangruppen

enthaltenden Polyetherestern copolymerisiert werden,

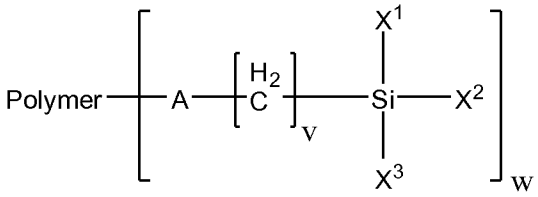
R^9, R^{10}, R^{11} und R^{12} sind unabhängig voneinander entweder Wasserstoff, Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy-, Aryl- oder Aralkylgruppen, wobei der Kohlenwasserstoffrest cycloaliphatisch oder aromatisch über das Fragment Z verbrückt sein kann und Z sowohl einen divalenten Alkylen- als auch Alkenylenrest darstellen kann,

sowie zumindest eine weitere Silanverbindung.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Silanverbindung ein alkoxysilylfunktionelles Präpolymer, ein alkoxysilylterminierter Polyether, Polyester, Polyetherester, Polyurethan, ein Alkoxysilylgruppen aufweisendes Polysiloxan oder Polyethersiloxan oder deren Mischungen verwendet werden.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Silanverbindung eine Verbindung der Formel 1 ist, wobei R^1 = ein siliciumhaltiger Rest oder ein Siloxanrest ist, der alkyl- und/oder arylgruppensubstituiert sein kann.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Silanverbindung ein Silan-modifiziertes Polymer der Formel (2) ist,



(2)

wobei

X^1, X^2 und X^3 unabhängig voneinander Alkyl- oder Alkoxyreste mit 1-8 C-Atomen sind,

A einen Carboxy-, Carbamat-, Amid-, Carbonat-, Ureido- oder Sulfonatgruppe enthaltenden Rest darstellt oder ein Sauerstoffatom bedeutet,

w eine ganze Zahl von 1 bis 8 ist und

v eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist sowie

Polymer ein Polymerrest ist ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Alkydharzen, ölmodifizierten Alkydharzen, gesättigten oder ungesättigten Polyestern, natürlichen Ölen, Epoxiden, Polyamiden, Polycarbonaten, Polyethylenen, Polypropylenen, Polybutylenen, Polystyrolen, Ethylen-Propylen-Copolymeren, (Meth)acrylaten, (Meth)acrylamiden und deren Salzen, Phenolharzen, Polyoxymethylen-Homo- und -Copolymeren, Polyurethanen, Polysulfonen, Polysulfidkautschuken, Nitrocellulosen, Vinylbutyraten, Vinylpolymeren, Ethylcellulosen, Celluloseacetaten und/oder -butyraten, Reyon, Schellack, Wachsen, Ethylencopolymeren, organischen Kautschuken, Polysiloxanen, Polyethersiloxanen, Siliconharzen, Polyethern, Polyetherestern und/oder Polyethercarbonaten.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als alkoxysilylfunktionelles

Präpolymer der Formel (2) α-Silan-terminierte Polymere verwendet werden, deren reaktive Alkoxysilylgruppen nur durch eine Methyleneinheit, v = 1, von einer Stickstoff-haltigen Polymer-gebundenen Gruppe A getrennt ist.

6. Zusammensetzung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Silylpolyether 1 mit Dimethoxy(methyl)silyl-methylcarbamat- und/oder Trimethoxysilyl-methylcarbamat-terminierten Polyethern gemischt wird.

7. Zusammensetzung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Silylpolyether (1) zusammen mit Silanpolymeren der Formel (2) verwendet wird, in denen die Silangruppen terminal über eine Propyleneinheit, v = 3, an ein Polymergerüst gebunden sind und bei denen die Bindegruppe A eine Urethangruppe ist oder einen Harnstoffgruppen tragenden Rest darstellt.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Silanpolymere der Formel (2) Dimethoxy(methyl)silyl-propylcarbamat- und/oder Trimethoxysilyl-propylcarbamat-terminierte Polyether verwendet werden.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Silylpolyether 1 zusammen mit Silanpolymeren der Formel (2) verwendet wird, in denen Urethan- und Harnstoff-freie silylterminierte Polyether mit A gleich Sauerstoff verwendet werden.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Silylpolyether 1 zusammen mit monomeren Silanen der Formel (2a) verwendet wird,

$W_xSiV_{(4-x)}$ (2a)

wobei

W gleiche oder verschiedene nicht hydrolysierbare Gruppen,

V gleiche oder verschiedene hydrolysierbare Gruppen oder Hydroxygruppen und

x 1, 2, 3 oder 4 ist

und die hydrolysierbaren Gruppen V ausgewählt sind aus der Gruppe beinhaltend Wasserstoff, Halogen-, Alkoxy-, Aryloxy-, Acyloxy-, Acyl-, Amino-, Monoalkylamino- und/oder Dialkylamino-Gruppen sowie der nicht hydrolysierbare Rest W ausgewählt ist aus der Gruppe beinhaltend Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Aralkyl-Restem wobei die Alkylkette 0 bis 50 Kohlenstoffatome aufweisen und auch durch Heteroatome wie Sauerstoff oder Stickstoff oder Schwefel unterbrochen sein kann oder auch ein Siliconrest sein kann, der Arylrest kann auch heteroaromatisch sein und die Reste W und V durch einen oder mehrere Substituenten weiter substituiert sein.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der nicht hydrolysierbare Rest W nach der Formel (2a) funktionelle Gruppen ausgewählt ist aus der Gruppe beinhaltend Glycidyl- oder Glycidyloxyalkylen-Reste, β-Glycidyloxyethyl, γ-Glycidyloxypropyl, δ-Glycidyloxypropyl, ε-Glycidyloxypentyl, ω-Glycidyloxyhexyl oder 2-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyl, Methacryloxyalkylen- und Acryloxyalkylen-Reste, Methacryloxymethyl, Acryloxymethyl, Methacryloxyethyl, Acryloxyethyl,

Methacryloxypropyl, Acryloxypropyl, Methacryloxybutyl oder Acryloxybutyl, und/oder 3-Isocyanatopropyl-Rest.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass als monomeres Silan N-Cyclohexylaminomethyltrimethoxysilan, N-Cyclohexyl-3-aminopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyldimethoxymethylsilan, 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltriethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Phenyltriethoxysilan und/oder Hexadecyltrimethoxysilan allein oder in Mischungen miteinander verwendet wird.

13. Zusammensetzungen nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass weitere Zusatzstoffe ausgewählt aus der Gruppe der Verdünner, Reaktivverdünner, Lösemittel, organische und anorganische Füllstoffe, Emulgatoren, Schaumhilfsmittel und Schaumstabilisatoren, rheologische Additive, Wasserfänger, Thixotropiermittel, Flammschutzmittel, Entschäumer, Entlüfter, filmbildende Polymere, antimikrobielle und konservierende Stoffe, Antioxidantien, Farbstoffe, Färbemittel und Pigmente, Frostschutzmittel, Fungizide, Haftvermittler und/oder Reaktivverdünner sowie Weichmacher und Komplexbildner, Sprühhilfsmittel, Netzmittel, Vitamine, Wuchsstoffe, Hormone, Duftstoffe, Lichtschutzmittel, Radikalfänger, UV-Absorber sowie weitere Stabilisatoren und/oder Katalysatoren verwendet werden.

14. Verwendung der Zusammensetzungen nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 13 in Kleb- und/oder Dichtstoffen.

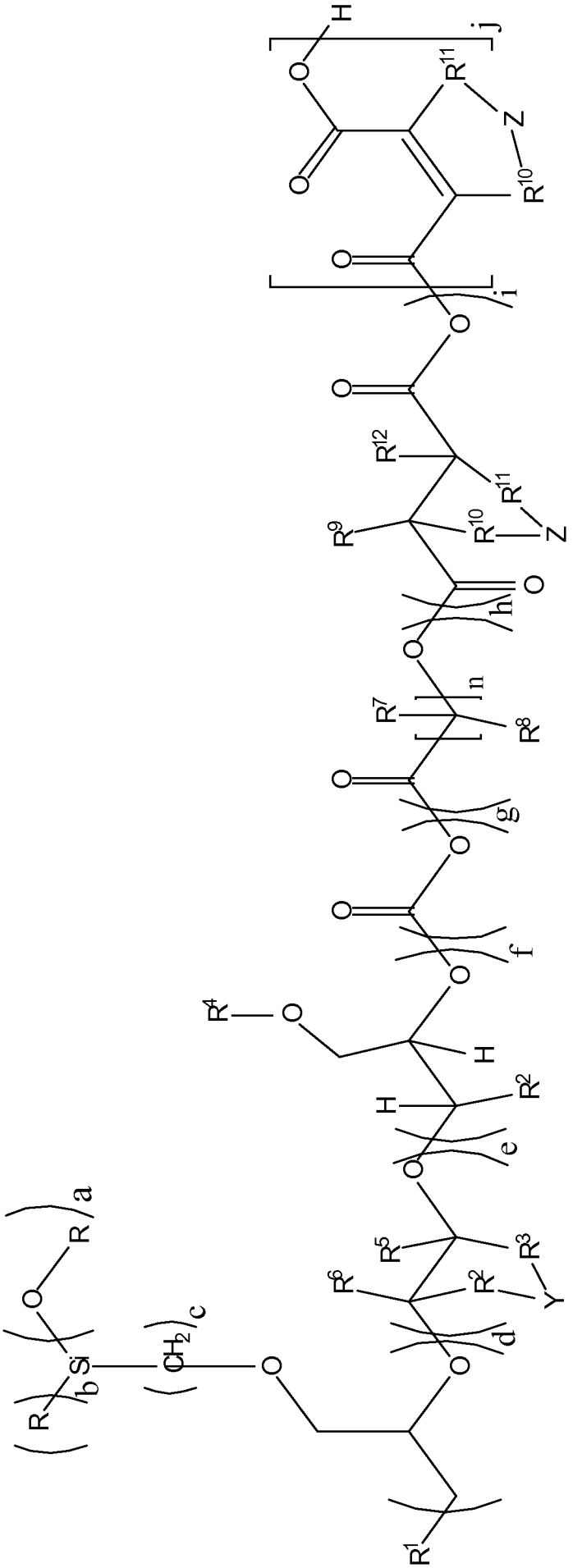
15. Verwendung der Zusammensetzungen nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 13 in härtbaren Mischungen und deren Lösungen und/oder als wässrige Emulsion, als Grundstoffe für die Her¬stellung von Klebstoffen, zur Oberflächen¬beschichtung und -modifizierung, als reaktive Vernetzer, als Haftvermittler, Spreiter und/oder Primer sowie Bindemittel oder Dichtstoffe für verschiedene Substrate wie Metalle, Glas und Glasfasern/Glasgewebe, Holz, Holzwerkstoffen, Naturfasern, und/oder Kork oder silikatischen Materialien und zur Herstellung von Partikeln.

16. Kleb- oder Dichtstoffe enthaltend die Zusammensetzungen nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 13.

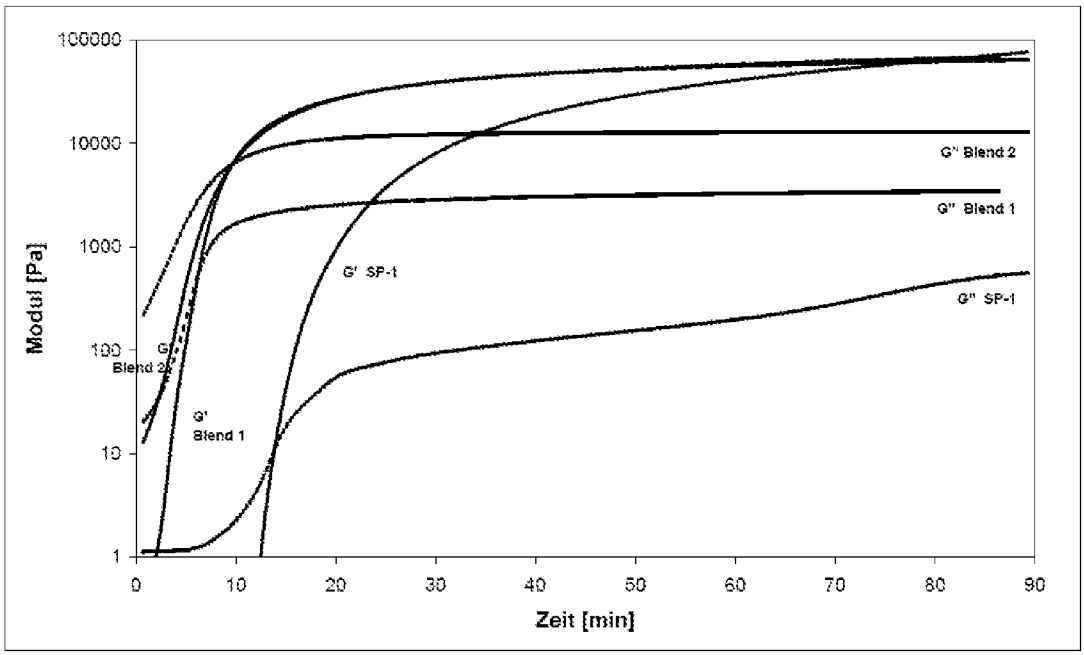
17. Schäumbarer Kleb- oder Dichtstoff nach Anspruch 16 dadurch gekennzeichnet, dass ein physikalischer und/oder chemisch freigesetztes Treibmittel mitverwendet wird.

18. Verfahren zum Verkleben von Oberflächen unter Verwendung eines Kleb- und Dichtstoffes nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass eine schäumbare Zusammensetzung zwischen den zu verklebenden Oberflächen zu einem Schaum verschäumt wird, oder aber der aus der Mischung herstellbare Schaum nach der Verschäumung auf einer der zu verklebenden Oberflächen oder zwischen den zu verklebenden Oberflächen aufgebracht wird, und der Schaum anschließend zwischen den zu verklebenden Ober-flächen zerdrückt wird.

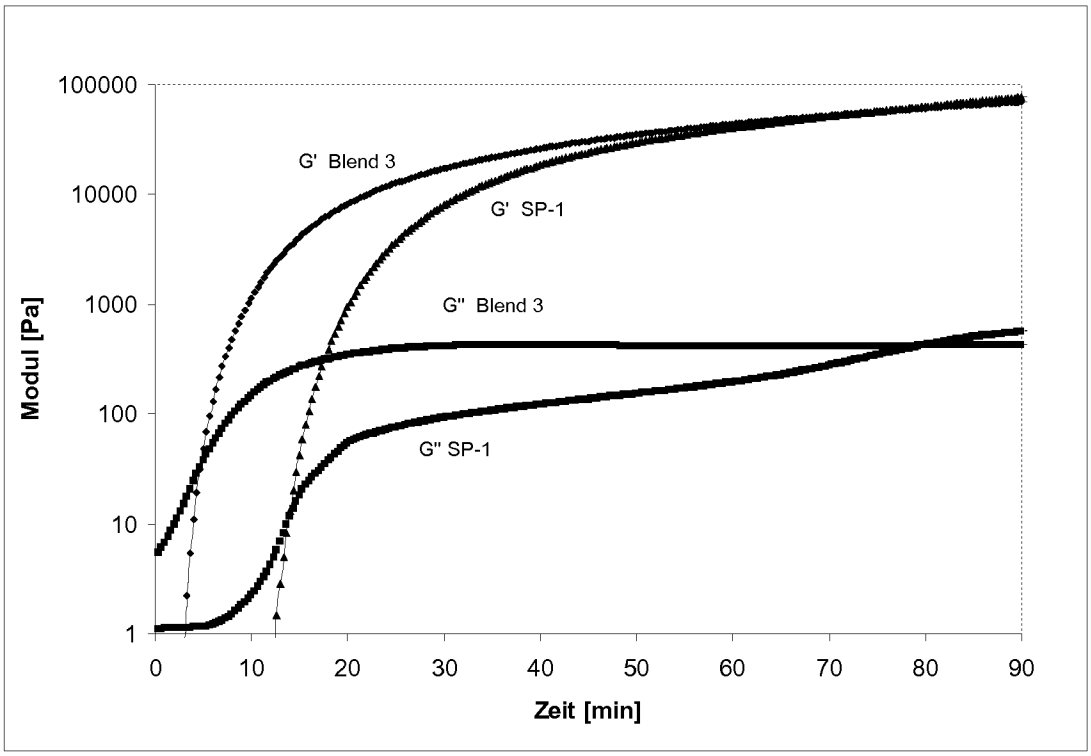
Figur 1: Struktur der Formel (1)



Figur 2:
Oszillationsrheologische Untersuchungen von SP-1, Blend 1 und Blend 2 im Vergleich



Figur 3: Oszillationsrheologische Untersuchungen von SP-1 und Blend 3 im Vergleich



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/055502

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G77/46 C08L101/10 C09J101/10
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G C08L C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 586 597 A1 (KANEKA CORP [JP]) 19 October 2005 (2005-10-19) synthetic examples 1-10; paragraphs [0083], [0086], [0093], [0095], [0096]; examples 1-5; tables	1-18
A	EP 2 036 938 A1 (ASAHI GLASS CO LTD [JP]) 18 March 2009 (2009-03-18) paragraphs [0088] - [0097], [0101]; examples; table 1	1-18
X,P	EP 2 093 244 A1 (EVONIK GOLDSCHMIDT GMBH [DE]) 26 August 2009 (2009-08-26) claims 1-8	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 September 2010	30/09/2010

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Kolitz, Roderich

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2010/055502

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1586597 A1	19-10-2005	JP 2005306912 A	04-11-2005
EP 2036938 A1	18-03-2009	CN 101484499 A	15-07-2009
		WO 2008004482 A1	10-01-2008
		KR 20090024190 A	06-03-2009
		US 2009118411 A1	07-05-2009
EP 2093244 A1	26-08-2009	CA 2654773 A1	21-08-2009
		CN 101514243 A	26-08-2009
		DE 102008000360 A1	27-08-2009
		JP 2009197232 A	03-09-2009

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/055502

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08G77/46 C08L101/10 C09J101/10
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08G C08L C09J

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 586 597 A1 (KANEKA CORP [JP]) 19. Oktober 2005 (2005-10-19) synthetic examples 1-10; Absätze [0083], [0086], [0093], [0095], [0096]; Beispiele 1-5; Tabellen	1-18
A	EP 2 036 938 A1 (ASAHI GLASS CO LTD [JP]) 18. März 2009 (2009-03-18) Absätze [0088] - [0097], [0101]; Beispiele; Tabelle 1	1-18
X,P	EP 2 093 244 A1 (EVONIK GOLDSCHMIDT GMBH [DE]) 26. August 2009 (2009-08-26) Ansprüche 1-8	1-4

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
21. September 2010	30/09/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Kolitz, Roderich

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/055502

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1586597 A1	19-10-2005	JP 2005306912 A	04-11-2005
EP 2036938 A1	18-03-2009	CN 101484499 A	15-07-2009
		WO 2008004482 A1	10-01-2008
		KR 20090024190 A	06-03-2009
		US 2009118411 A1	07-05-2009
EP 2093244 A1	26-08-2009	CA 2654773 A1	21-08-2009
		CN 101514243 A	26-08-2009
		DE 102008000360 A1	27-08-2009
		JP 2009197232 A	03-09-2009