



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2006 035 846 A1** 2008.02.07

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 035 846.5**

(22) Anmeldetag: **01.08.2006**

(43) Offenlegungstag: **07.02.2008**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C07F 7/07** (2006.01)

**C07F 7/18** (2006.01)

**C08G 77/26** (2006.01)

**C08G 77/14** (2006.01)

**C08G 77/06** (2006.01)

**C09D 183/04** (2006.01)

**C09J 183/04** (2006.01)

**C09K 3/10** (2006.01)

(71) Anmelder:

**Wacker Chemie AG, 81737 München, DE**

(72) Erfinder:

**Tacke, Reinhold, Prof. Dr. Dipl.-Chem., 97249 Eisingen, DE; Dragota, Simona, Dr. Dipl.-Chem., 97218 Gerbrunn, DE; Stanjek, Volker, Dr. Dipl.-Chem., 81477 München, DE; Briehn, Christoph, Dr. Dipl.-Chem., 81369 München, DE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung:  **$\lambda$ 5Si-Silicat-funktionelle Prepolymere**

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind feuchtigkeitshärtbare Prepolymere (A), die über mindestens ein Strukturelement, ausgewählt aus den allgemeinen Formeln (1) bis (3),

$\text{-NR}_2\text{-B-SiL}_4$ ,

$\text{=NR-B-SiL}_4$ ,

$\text{≡N-B-SiL}_4$ ,

verfügen, wobei

L einen einzähligen Liganden, der ausgewählt wird aus Fluor-, Alkohol-, Carbonsäure- und Hydroximrest,

L<sub>2</sub> einen zweizähligen Liganden, der ausgewählt wird aus Diol-, Aminoalkohol-, Hydroxycarbonsäure-, Aminocarbonsäure- und Dicarbonsäurerest,

mit der Maßgabe, dass die vier Liganden L in der Lage sind, das pentakoordinierte Siliciumatom zu stabilisieren und B und R die in Anspruch 1 bezeichneten Bedeutungen aufweisen, wobei das Stickstoffatom in der allgemeinen Formel (2) als endocyclisches Stickstoffatom Teil eines aliphatischen Heterozyklus ist und das Stickstoffatom in der allgemeinen Formel (3) als endocyclisches Stickstoffatom Teil eines aromatischen Heterozyklus ist.

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft feuchtigkeitshärtbare  $\lambda^5$ Si-Silicatfunktionelle Prepolymere, Verfahren zu deren Herstellung sowie Polymerabmischungen, die diese Prepolymere enthalten.

**[0002]** Prepolymere, 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 Alkoxysilan-terminierten Prepolymere bereits bei Raumtemperatur in der Lage, unter Abspaltung der Alkoxygruppen und Ausbildung von Si-O-Si-Bindungen miteinander zu kondensieren. Somit lassen sich diese Prepolymere u.a. als einkomponentige an der Luft härtende Systeme verwenden, welche den Vorteil einer leichten Handhabung besitzen.

**[0003]** Je nach Gehalt an Alkoxysilylgruppen und deren Aufbau bilden sich bei der Härtung dieses Polymer-typs hauptsächlich langkettige Polymere (Thermoplaste), relativ weitmaschige dreidimensionale Netzwerke (Elastomere) oder aber hochvernetzte Systeme (Duroplaste).

**[0004]** Alkoxysilan-funktionelle Prepolymere können aus unterschiedlichen Bausteinen aufgebaut sein. Sie besitzen üblicherweise ein organisches Rückgrat, d.h. sie sind beispielsweise aus Polyurethanen, Polyethern, Polyestern, Polyacrylaten, Polyvinylestern, Ethylen-Olefin-Copolymeren, Styrol-Butadien-Copolymeren oder Polyolefinen aufgebaut, wie u.a. in US 6 207 766 B und US 3 971 751 A beschrieben. Daneben sind auch Prepolymere weit verbreitet, deren Rückgrat ganz oder zumindest zum Teil aus Organosiloxanen bestehen, beschrieben u.a. in US 5 254 657 A.

**[0005]** Von zentraler Bedeutung bei der Prepolymerherstellung sind jedoch die monomeren Alkoxysilane, über die das Prepolymer mit den für die Feuchtigkeitshärtung erforderlichen Alkoxysilanfunktionen ausgestattet wird. Dabei können prinzipiell die unterschiedlichsten Silane und Kupplungsreaktionen zum Einsatz kommen, z.B. eine Addition von Si-H-funktionellen Alkoxysilanen an ungesättigte Prepolymere, eine Copolymerisation von ungesättigten Organosilanen mit anderen ungesättigten Monomeren oder eine Reaktion von Hydroxyfunktionellen Prepolymeren mit Isocyanat-funktionellen Alkoxysilanen, wie beispielsweise in US 5 068 304 A beschrieben.

**[0006]** Nachteilig an den meisten bekannten und derzeit verwendeten Systemen ist jedoch deren nur mäßige Reaktivität gegenüber Feuchtigkeit, sowohl in Form von Luftfeuchtigkeit als auch in Form von – gegebenenfalls zugesetztem – Wasser. Um auch bei Raumtemperatur eine hinreichende Härtungsgeschwindigkeit zu erreichen, ist daher der Zusatz eines Katalysators unbedingt erforderlich. Das ist vor allem deshalb problematisch, da die in der Regel als Katalysatoren eingesetzten zinnorganischen Verbindungen toxikologisch bedenklich sind. Zudem enthalten die eingesetzten Zinnkatalysatoren oftmals auch noch Spuren hochtoxischer Tributylzinninderivate.

**[0007]** Einen großen Vorteil können daher Alkoxysilan-terminierte Prepolymere darstellen, wie sie beispielsweise in DE 101 42 050 A und DE 10 2004 059 379 A beschrieben sind. Diese Prepolymere zeichnen sich dadurch aus, dass sie Alkoxysilylgruppen enthalten, die nur durch einen Methylenspacer von einem Stickstoffatom getrennt sind. Dadurch besitzen diese Prepolymere eine extrem hohe Reaktivität gegenüber (Luft) Feuchtigkeit, so dass sie zu Prepolymerabmischungen verarbeitet werden können, die ohne metallhaltige Katalysatoren auskommen können, und dennoch bei Raumtemperatur mit z.T. extrem kurzen Klebzeiten bzw. mit sehr hoher Geschwindigkeit aushärten. Da diese Prepolymere somit über eine Aminofunktion in  $\alpha$ -Position zur Silylgruppe verfügen, werden sie auch als  $\alpha$ -Alkoxysilan-terminierte Prepolymere bezeichnet.

**[0008]** Diese  $\alpha$ -Alkoxysilan-terminierten Prepolymere werden typischerweise durch eine Reaktion eines  $\alpha$ -Aminosilans, d.h. eines Aminomethyl-funktionellen Alkoxysilans, mit einem Isocyanat-funktionellen Prepolymer oder einer Isocyanatfunktionellen Vorstufe des Prepolymers hergestellt. Gängige Beispiele für  $\alpha$ -Aminosilane sind N-Cyclohexylaminomethyl-trimethoxysilan, N-Cyclohexylaminomethylmethyldimethoxysilan, N-Ethylaminomethyl-trimethoxysilan, N-Ethylaminomethyl-methyldimethoxysilan, N-Butylaminomethyltrimethoxysilan, N-Cyclohexylaminomethyl-triethoxysilan, N-Cyclohexylaminomethyl-methyldiethoxysilan, Piperazinomethyltrimethoxysilan, Piperazinomethyl-methyldimethoxysilan und Piperazinomethyl-dimethylmethoxysilan sowie die entsprechenden Ethoxysilane.

**[0009]** Sämtlichen der in der Literatur beschriebenen feuchtigkeitsvernetzbaaren Prepolymeren ist jedoch gemeinsam, dass sie in Gegenwart von Wasser nur bedingt lagerstabil sind und damit nur eine sehr geringe Topfzeit besitzen. So tritt bei Zutritt von (Luft-)Feuchtigkeit meistens spontan die zur Vernetzung des Polymers füh-

rende Hydrolyse und Kondensation der Alkoxysilylgruppen des Prepolymers ein. Diese spontane Hydrolyse und Kondensation der Alkoxysilylgruppen ist auch ohne Zusatz eines Katalysators in der Regel nicht zu vermeiden. Die Herstellung eines Prepolymers, das gegenüber Wasser stabil ist und bei Bedarf zur Feuchtigkeitsvernetzung aktiviert werden kann, ist bislang nicht gelungen.

**[0010]** Dabei wäre ein solches – insbesondere wasserlösliches – Prepolymer, welches gegenüber (Luft-)Feuchtigkeit stabil ist und bei Bedarf durch Ausbildung von Siloxangruppen vernetzt werden kann, besonders wünschenswert, da derartige in wässriger Lösung vorliegende Polymere bei der Härtung – abgesehen von den durch Hydrolyse und Kondensation freigesetzten Alkoholen der Alkoxysilylgruppe – kein organisches Lösungsmittel freisetzen würden und zudem in Wasser eine sehr hohe Topfzeit besäßen.

**[0011]** In den letzten Jahren wurden zahlreiche zwitterionische  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate in der Literatur beschrieben (u.a. Tacke, R.; Bertermann, R.; Burschka, C.; Dragota, S.; Penka, M.; Richter, I. J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 14493–14505). Diese Verbindungen besitzen ein pentakoordiniertes, formal negativ geladenes Siliciumatom und ein tetrakoordiniertes, formal positiv geladenes Stickstoffatom. Beim Auflösen der meisten dieser zwitterionischen  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate in Wasser erfolgt spontane Hydrolyse und Kondensation mit Gel-Bildung. Kürzlich wurde über ein neuartiges zwitterionischen  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat berichtet, das zwei zweizählige an Silicium gebundene meso-Oxolan-3,4-diolato(2-)-Liganden besitzt (Tacke, R.; Bertermann, R.; Burschka, C.; Dragota, S. Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 5292–5295). Diese Verbindung besitzt eine deutlich größere Stabilität in Wasser ohne spontane Gel-Bildung.

**[0012]** Es bestand die Aufgabe, ein feuchtigkeitshärtbares Prepolymersystem zu entwickeln, das in Gegenwart von Wasser bzw. in wässriger Lösung stabil ist und bei Bedarf durch Ausbildung eines Siloxannetzwerks gehärtet werden kann.

**[0013]** Gegenstand der Erfindung sind feuchtigkeitshärtbare Prepolymere (A), die über mindestens ein Strukturelement, ausgewählt aus den allgemeinen Formeln [1] bis [3],



verfügen, wobei

L einen einzähligen Liganden, der ausgewählt wird aus einem Fluor-, Alkohol-, Carbonsäure- und Hydroximrest,

$L_2$  einen zweizähligen Liganden, der ausgewählt wird aus einem Diol-, Aminoalkohol-, Hydroxycarbonsäure-, Aminocarbonsäure- und Dicarbonsäurerest, mit der Massgabe, dass die vier Liganden L in der Lage sind, das pentakoordinierte Siliciumatom zu stabilisieren,

B ein Strukturelement  $(\text{CR}^1)_m$  oder einen durch Heteroatome unterbrochenen gegebenenfalls substituierten Alkylen-, Arylen- oder Heteroarylenrest,

R Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest und

$R^1$  Wasserstoff, Halogene oder einen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeuten und

m die Werte 1, 2, 3, 4 oder 5 annehmen kann, wobei das Stickstoffatom in der allgemeinen Formel [2] als endocyclisches Stickstoffatom Teil eines aliphatischen Heterozyklus ist, und das Stickstoffatom in der allgemeinen Formel [3] als endocyclisches Stickstoffatom Teil eines aromatischen Heterozyklus ist.

**[0014]** Die Strukturelemente der allgemeinen Formeln [1] bis [3] sind dadurch gekennzeichnet, dass das Stickstoffatom eine positive Formalladung, und das Siliciumatom des Silylfragments  $\text{SiL}_4$  eine negative Formalladung trägt. Die Liganden  $L_4$  sind über die Atome F, O oder N an das Siliciumatom gebunden. Zweizählige Liganden  $L_2$  zählen in den allgemeinen Formeln [1] bis [3] doppelt, beispielsweise werden für  $L_4$  zwei zweizählige Liganden  $L_2$  benötigt.

**[0015]** Die Prepolymere (A) sind in Gegenwart von Wasser bzw. in wässriger Lösung bzw. Suspension in einem von der Art des jeweiligen Strukturelements der allgemeinen Formeln [1] bis [3] abhängigen pH-Wertbereich stabil und können bei Bedarf, insbesondere durch Änderung des pH-Wertes, nach erfolgter Hydrolyse durch Kondensation der Silanolgruppen gehärtet werden.

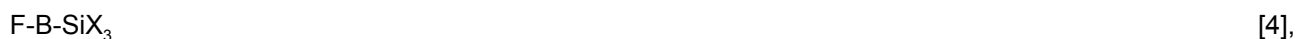
**[0016]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält  $L_4$  einen oder zwei zweizählige Liganden

$L_2$ . In einer besonders bevorzugten Ausführung der Erfindung steht  $L_4$  für zwei identische zweizählige Liganden  $L_2$ , die sich von Alkan-1,2-diolen,  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren, Dicarbonsäuren oder Alkylhydroxamsäuren ableiten.

**[0017]** Der Rest B ist vorzugsweise ein  $C_1$ -,  $C_2$ -,  $C_3$ - oder  $C_4$ -Spacer oder ein Phenylenrest. Besonders bevorzugt stellt B einen  $C_1$ -Spacer dar. Die Reste R und  $R^1$  sind vorzugsweise Wasserstoff, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 10, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt sind die Reste Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Cyclohexyl und Phenyl. m nimmt bevorzugt die Werte 1, 2, 3 oder 4, besonders bevorzugt den Wert 1 an.

**[0018]** Bei den aliphatischen Heterozyklen, die Teil des Strukturelements der allgemeinen Formel [2] sind, handelt es sich bevorzugt um gegebenenfalls substituiertes Aziridin, Morpholin, Pyrrolidin, Piperazin und Piperidin. Bei den aromatischen Heterozyklen, die Teil des Strukturelements der allgemeinen Formel [3] sind, handelt es sich bevorzugt um gegebenenfalls substituiertes Pyridin, Pyrrol, Imidazol, Benzimidazol, Indol, Chinolin, Benzoxazol, Benzthiazol, Pyrazol oder Triazol. Falls die aliphatischen Heterozyklen, die Teil des Strukturelements der allgemeinen Formel [2] sind, oder die aromatischen Heterozyklen, die Teil des Strukturelements der allgemeinen Formel [3] sind, Substituenten tragen, sind dies bevorzugt Fluor-, Chlor- oder  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkylreste.

**[0019]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Herstellung von Prepolymeren (A) nach einem Verfahren, bei dem funktionelle Prepolymere (A1) mit einer gegenüber F reaktiven Gruppe in einer ersten Stufe mit Silanen (S1) der allgemeinen Formel [4],



zu Prepolymeren (A2) umgesetzt und diese im Anschluss durch Reaktion mit Verbindungen (V), die ausgewählt werden aus Alkoholen, Carbonsäuren, Diolen, Aminoalkoholen, Dicarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren, Hydroximin, in die Prepolymere (A) überführt werden, wobei F eine gegenüber den funktionellen Prepolymeren (A1) reaktive Gruppe, X einen monovalenten, gegebenenfalls substituierten Alkoxyrest, Aryloxyrest, Acyloxyrest mit jeweils 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder ein Halogen bedeuten und B die bei den allgemeinen Formeln [1] bis [3] angegebenen Bedeutungen aufweisen.

**[0020]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Herstellung von Prepolymeren (A) nach einem Verfahren, bei dem funktionelle Prepolymere (A1) mit einer gegenüber F reaktiven Gruppe mit  $\lambda^5$ Si-Silicaten (S2) der allgemeinen Formel [5],



umgesetzt werden, wobei B, F und L die bei den allgemeinen Formeln [1]–[4] angegebenen Bedeutungen aufweisen, mit der Maßgabe, dass in den  $\lambda^5$ Si-Silicaten (S2) das Strukturelement F-B in kationischer Form vorliegt und die nach diesem Verfahren hergestellten Prepolymere (A) mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel [1] bis [3] aufweisen.

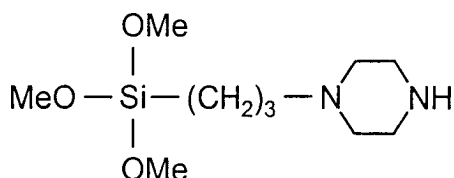
**[0021]** Alternativ können Prepolymere (A) auch dadurch erhalten werden, dass die Silane (S1) der allgemeinen Formel [4] bzw.  $\lambda^5$ Si-Silicate (S2) der allgemeinen Formel [5] durch anionische, kationische oder radikalische Polymerisation mit einem polymerisierbaren Monomer (M) umgesetzt werden, mit der Maßgabe, dass im Falle des Einsatzes von Silanen (S1) die entstehenden Prepolymere (A2) anschließend mit Verbindungen (V) zu Prepolymeren (A) umgesetzt werden. Auch diese Verfahren sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

**[0022]** Verfahren zur Herstellung der Copolymerisate (A) bzw. der Polymere (A2) sowie eine Auflistung der geeigneten polymerisierbaren Monomere (M) und Silane (S1) findet sich beispielsweise in US 5 827 922 A und EP 0 853 645 A. Die Herstellung der zur Polymerisation eingesetzten  $\lambda^5$ Si-Silicate (S2) ist im folgenden Text beschrieben.

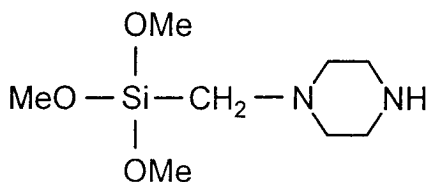
**[0023]** X ist bevorzugt ein Halogen, ein Methoxy-, Ethoxy- oder Acetoxyrest; besonders bevorzugt ist X ein Chloratom oder ein Methoxyrest. Vorzugsweise enthält die reaktive Gruppe F eine Amino-, Methacrylato-, Acrylato-, Epoxy-, Isocyanato-, Vinyl-, Carbinol-, Carboxyl- oder Thiolgruppe.

**[0024]** Als Silane (S1) der allgemeinen Formel [4] kommen vorzugsweise Chlor- und Alkoxy-funktionelle Si-

lane zum Einsatz, die als funktionelle Gruppen F Isocyanato- und Aminogruppen tragen. Beispiele für derartige Silane sind Isocyanatopropyl-trimethoxysilan, Isocyanatopropyl-methyldimethoxysilan, Isocyanatopropyl-phenyldimethoxysilan, Isocyanatomethyltrimethoxysilan, Isocyanatomethyl-methyldimethoxysilan, Isocyanatomethyl-phenyldimethoxysilan, Aminopropyltrimethoxysilan, Aminopropyl-methyldimethoxysilan, Aminopropyl-phenyldimethoxysilan, Aminomethyl-trimethoxysilan, Aminomethyl-methyldimethoxysilan, Aminomethyl-phenyldimethoxysilan, Cyclohexylaminomethyl-trimethoxysilan, Cyclohexylaminomethyl-methyldimethoxysilan, Cyclohexylaminomethyl-phenyldimethoxysilan, Anilinomethyl-trimethoxysilan, Anilinomethyl-methyldimethoxysilan, Anilinomethyl-phenyldimethoxysilan, Piperazinopropyl-trimethoxysilan (Formel [6]), Piperazinopropyl-methyldimethoxysilan, Piperazinopropyl-phenyldimethoxysilan, Piperazinomethyl-trimethoxysilan (Formel [7]), Piperazinomethyl-methyldimethoxysilan, Piperazinomethyl-phenyldimethoxysilan sowie die entsprechenden Chlor- und Ethoxysilane.

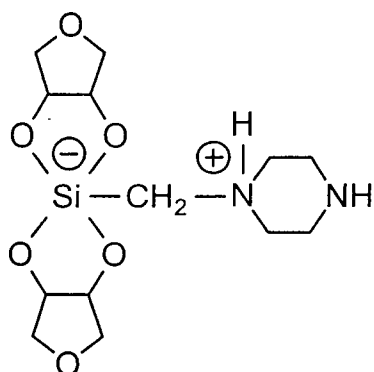


[6]



[7]

**[0025]** Als  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate (S2) der allgemeinen Formel [5] kommen vorzugsweise  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate zum Einsatz, die als funktionelle Gruppen F Isocyanato- oder Aminogruppen tragen. Ein besonders bevorzugtes Beispiel für derartige  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate ist die Verbindung [8].



[8]

**[0026]** Die Herstellung der  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate (S2) der allgemeinen Formel [5] erfolgt ausgehend von den Silanen (S1) der allgemeinen Formel [4] durch Umsetzung mit geeigneten Verbindungen (V), die ein pentakoordiniertes (formal negativ geladenes) Siliciumatom in der allgemeinen Formel [5] stabilisieren und damit zur Ausbildung der zwitterionischen Strukturelemente der allgemeinen Formel [5] befähigt sind.

**[0027]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kommen als Verbindungen (V) solche Verbindungen zum Einsatz, die Strukturelemente mit vicinal angeordneten Hydroxygruppen enthalten, die nach Depro-

tonierung als Chelat-Liganden an das Siliciumatom binden können. Beispiele für derartige Verbindungen sind monomere, oligomere oder polymere Zucker sowohl in acyclischer als auch in cyclischer Form, wie beispielsweise Glycerinaldehyd, Erythrose, Threose, Arabinose, Ribose, Ribulose, Glucose, Fructose, Galactose, Saccharose, Maltose, Cellulose, Stärke und Cyclodextrine sowie deren reduzierte sowie oxidierte Formen, Ascorbinsäure, Ethylenglykol, Propylenglykol, 2-Hydroxyessigsäure, Oxalsäure, Milchsäure, Weinsäure, Mandelsäure, Citronensäure, Glycerin, 3,4-Dihydroxyprolin, Tetrahydro-3,4-furandiol, 1,2-Cyclohexandiol, Dioxolan-3,4-diol und Catechol. Besonders bevorzugte Verbindungen (V) sind Tetrahydro-3,4-furandiol, Dioxolan-3,4-diol, Fructose, Sorbit, Citronensäure, Weinsäure und 3,4-Dihydroxyprolin.

**[0028]** Durch Umsetzung der Silane (S1) mit den Verbindungen (V) werden unter Abspaltung der Gruppen X der Silylgruppen  $\text{SiX}_3$  der allgemeinen Formel [4] die zwitterionischen  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate (S2) der allgemeinen Formel [5] gebildet. Diese Reaktion kann sowohl mit als auch ohne Katalysator erfolgen, bevorzugt wird die Reaktion aber ohne Katalysator durchgeführt. Die Herstellung der Silane (S2) kann dabei sowohl in einem organischen oder wässrigen Lösungsmittel oder auch in Substanz erfolgen.

**[0029]** Typische Synthesen der zwitterionischen  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate der allgemeinen Formel [5] sind in der Literatur (z.B.: Tacke, R.; Pülm, M.; Wagner, B. Adv. Organomet. Chem. 1999, 44, 221–273) beschrieben. Bei einer bevorzugten Variante der Silanherstellung wird die Verbindung (V) im Überschuss eingesetzt.

**[0030]** Bei den funktionellen Polymeren (A1) handelt es sich um Polymere, die gegenüber den Gruppen F der Silane (S1) und  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate (S2) reaktiv sind und allgemein aus einem Polymerrückgrat (R) und den gegenüber den Silanen (S1) und  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicaten (S2) reaktiven Gruppen (D) aufgebaut sind. Beispiele für geeignete Polymere (R) sind Polyorganosiloxane, Polyurethane, Polyether, Polyester, Epoxidharze, Polyacrylate, Polyvinylalkohole, Polyvinylacetate, Polyvinylbutyrale, Polyvinylester, Ethylen-Olefin-Copolymere, Styrol-Butadien-Copolymere und Polyolefine. Beispiele für die reaktiven Gruppen (D) sind Vinyl-, Hydroxy-, Amino-, Epoxy-, Methacrylato-, Acrylato-, Carboxyl-, Isocyanato- und Mercapto-Gruppen sowie Si-H-funktionelle Gruppen. Dabei können die funktionellen Gruppen (D) in linearen Polymeren (A1) terminal, lateral oder terminal und lateral angebunden sein. Im Falle von verzweigten Polymeren ist die Position der funktionellen Gruppen (D) beliebig. Vorzugsweise beträgt die Anzahl der funktionellen Gruppen (D) im Prepolymer (A1)  $\geq 1$ .

**[0031]** Zur Herstellung der Prepolymere (A) werden die reaktiven Silane (S1) oder  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate (S2) über ihre funktionelle Gruppe F – bevorzugt kovalent – an die funktionelle Gruppe (D) des Prepolymers (A1) gebunden.

**[0032]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Synthese der Prepolymere (A) durch Umsetzung eines Vinylfunktionellen Silans (S1) oder  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicats (S2) mit einem Si-H-funktionellen Organopolysiloxan, durch Umsetzung eines Aminofunktionellen Silans (S1) bzw.  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicats (S2) mit einem Epoxy-, Methacrylato- oder Acrylato-funktionellen Polymer, durch Umsetzung eines Isocyanat-funktionellen Silans (S1) oder  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicats (S2) mit einem Hydroxy-funktionellen Polymer oder durch Umsetzung eines Amino-funktionellen Silans (S1) oder  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicats (S2) mit einem Isocyanat-funktionellen Polymer, wie beispielsweise in DE 101 39 132 A beschrieben. Besonders bevorzugt ist eine Synthese der Prepolymere (A) durch Umsetzung eines Amino-funktionellen Silans (S1) oder  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicats (S2) mit einem Epoxy-, Methacrylato-, Acrylato- oder Isocyanato-funktionellen Polyethylenglykol. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden als Polymere (A2) die in DE 101 39 132 A beschriebenen Alkoxysilanterminierten Prepolymere eingesetzt, die sich dadurch auszeichnen, dass sie Alkoxysilylgruppen enthalten, die nur durch einen Methylen-spacer von einem Stickstoffatom getrennt sind.

**[0033]** Im Falle der Verwendung der  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate (S2) wird durch die Umsetzung mit dem Prepolymer (A1) das erfindungsgemäße Prepolymer (A) erhalten.

**[0034]** Im Falle der Verwendung der Silane (S1) erhält man durch Umsetzung mit dem Prepolymer (A1) ein Silan-funktionelles Prepolymer (A2), welches in einer Folgereaktion mit Verbindungen (V) zum Prepolymer (A) umgesetzt wird.

**[0035]** Bevorzugt werden bei der Synthese der Prepolymere (A) aus den  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicaten (S2) bzw. der Herstellung der Polymere (A2) aus den Silanen (S1) die Mengenverhältnisse der Komponenten (A1) und (S2) bzw. (A1) und (S1) so gewählt, dass das Verhältnis zwischen der Anzahl der funktionellen Gruppen F des Silans (S1) bzw. des  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicats (S2) und den funktionellen Gruppen (D) des Polymers (A1) 0,6 bis 1,4 beträgt. Besonders bevorzugt werden die funktionellen Gruppen F und (D) in einem Verhältnis von 1:1 eingesetzt. D.h. die Polymere (A) bzw. (A2) sind somit bevorzugt nach der Umsetzung mit der Silanen (S1) bzw.  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicaten (S2) frei von funktionellen Gruppen (D). In der sich anschließenden Umsetzung des Polymers (A2) zum Pre-

polymer (A) wird die Verbindung (V) bezüglich der für die Herstellung der Strukturelemente der allgemeinen Formeln [1] bis [3] in einem stöchiometrischen Verhältnis oder einem Überschuss eingesetzt. Bevorzugt wird die Verbindung (V) in einem Überschuss eingesetzt.

**[0036]** Ebenso wird das auf dem Wege der Copolymerisation von Silanen (S1) mit geeigneten Monomeren (M) erhaltene Polymer (A2) bezüglich der für die Herstellung der Strukturelemente der allgemeinen Formeln [1] bis [3] in einem stöchiometrischen Verhältnis oder einem Überschuss an Verbindung (V) umgesetzt. Bevorzugt wird die Verbindung (V) in einem Überschuss eingesetzt.

**[0037]** Wird das Prepolymer (A) durch Umsetzung des Polymers (A1) mit dem  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat (S2) oder durch Copolymerisation des  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicats (S2) mit geeigneten Monomeren erzeugt, kann im Anschluss an die Synthese dem Prepolymer (A) – bezogen auf die Menge an eingesetztem  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat (S2) –  $\leq 10$  Gew.-%, bevorzugt  $\leq 5$  Gew.-% der Verbindung (V) zugesetzt werden.

**[0038]** Als Verbindungen (V) können die zur Synthese der  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate (S2) eingesetzten Verbindungen verwendet werden.

**[0039]** Durch Umsetzung des Prepolymers (A2) mit den Verbindungen (V) werden die Gruppen  $\text{SiX}_3$  des Silans der allgemeinen Formel [4] unter Substitution der Reste X in die zwitterionischen Strukturelemente der allgemeinen Formel [1] bis [3] überführt. Diese Substitution kann im Falle eines Chlorsilylrests ( $X = \text{Cl}$ ) unter Spaltung einer Si-Halogen-, im Falle eines Alkoxysilylrests ( $X = \text{O-Alkyl}$ ) unter Spaltung einer Si-O- und im Falle eines Alkyl- oder Arylsilylrestes ( $X = \text{Alkyl}$  oder  $\text{Aryl}$ ) durch Spaltung einer Si-C-Bindung erfolgen. Als Abspaltungsprodukte werden bei dieser Substitution jeweils die entsprechenden protonierten Komponenten freigesetzt. Dabei können die Abspaltungsprodukte in der Mischung verbleiben oder aber beispielsweise durch Erwärmen oder unter vermindertem Druck entfernt werden.

**[0040]** Die Herstellung der Prepolymere (A) durch Umsetzung der funktionellen Polymere (A1) mit den Silanen (S1) bzw. den  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicaten (S2) sowie die im Falle der Verwendung von Silanen (S1) sich anschließende Umsetzung mit den Verbindungen (V) kann in Abwesenheit eines Lösungsmittels erfolgen. Alternativ kann die Synthese in einem organischen Lösungsmittel oder in Wasser erfolgen. Selbstverständlich kann die Synthese der Prepolymere (A) auch in einem Gemisch verschiedener Lösungsmittel durchgeführt werden. Wird die Synthese in einem Lösungsmittel durchgeführt, so kann dieses nach erfolgter Herstellung des Prepolymers (A) destillativ entfernt werden; alternativ kann das Lösungsmittel im Prepolymer (A) verbleiben. Die Synthese der Prepolymere (A) wird bevorzugt bei einer Temperatur von  $0^\circ\text{C}$  bis  $120^\circ\text{C}$ , besonders bevorzugt bei einer Temperatur von  $20^\circ\text{C}$  bis  $100^\circ\text{C}$  durchgeführt.

**[0041]** Die Herstellung der Prepolymere (A) kann als Eintopfreaktion durch ein einfaches Zusammengeben der beschriebenen Komponenten erfolgen, wobei gegebenenfalls noch ein Katalysator zugegeben und/oder bei erhöhter Temperatur gearbeitet werden kann. Wegen der z.T. relativ hohen Exothermie dieser Reaktionen kann es dabei vorteilhaft sein, die einzelnen Komponenten sukzessive zuzugeben, um die freiwerdende Wärmemenge besser kontrollieren zu können. Eine gesonderte Reinigung oder sonstige Aufarbeitung des Prepolymers (A) ist in der Regel nicht erforderlich.

**[0042]** Die bei der Herstellung der Prepolymere (A) auftretenden Reaktionen zwischen den Silanen (S1) bzw.  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicaten (S2) und den funktionellen Prepolymeren (A1) sowie die Reaktion des Polymers (A2) mit Verbindungen (V) können gegebenenfalls durch einen Katalysator beschleunigt werden. Als Katalysatoren kommen die üblicherweise verwendeten organischen und anorganischen Schwermetallverbindungen, wie z.B. die organischen Zinnverbindungen Dibutylzinn-dilaurat, Dioctylzinn-dilaurat, Dibutylzinn-diacetylacetonat, Dibutylzinn-diacetat oder Dibutylzinn-dioctat etc., in Frage. Des Weiteren können auch Titanate, z.B. Titan(IV)isopropylat, Eisen(III)-Verbindungen, z.B. Eisen(III)-acetylacetonat, oder auch Amine, z.B. Triethylamin, Tributylamin, 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 Brönstedtsäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure oder Benzoesäure, Salzsäure, Phosphorsäure und deren Mono- und/oder Diester, wie z.B. Butylphosphat, (Iso-) Propylphosphat, Dibutylphosphat etc., sind als Katalysatoren geeignet. Selbstverständlich können dabei anstelle eines Katalysators auch Kombinationen mehrerer Katalysatoren eingesetzt werden.

**[0043]** Bei den Prepolymeren (A) handelt es sich – in Abhängigkeit von der Art des vorliegenden Polymerückgrats (R) – um Polymere, die in gängigen organischen Lösungsmitteln und Wasser bzw. in Mischungen

von organischen Lösungsmitteln und Wasser löslich und lagerstabil sind. Lagerstabil bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Prepolymere (A) keinen signifikanten Molekülmassenaufbau und einen damit einhergehenden Viskositätsanstieg zeigen.

**[0044]** Die Lagerstabilität der Prepolymere (A) ist jedoch nur für eine von der Art des jeweiligen Strukturelements der allgemeinen Formel [1] bis [3] abhängige Konzentration bzw. einen Konzentrationsbereich an Brönstedt- oder Lewis-Säuren bzw. Brönstedt- oder Lewis-Basen gegeben. Wird dieser Konzentrationsbereich verlassen, beobachtet man innerhalb kurzer Zeit zunächst einen signifikanten Molekülmassenaufbau, einen damit einhergehenden Viskositätsanstieg und schließlich die komplette Aushärtung des Polymers. Dieses Verhalten lässt sich dadurch erklären, dass die zwitterionische Struktur der allgemeinen Formel [1] bis [3] durch das Verlassen des Konzentrationsbereichs, in dem das Prepolymer (A) stabil ist, destabilisiert wird und als Folge dessen sich eine Hydrolyse und sich anschließende Kondensation der Prepolymere (A) zu den gehärteten Massen anschließt.

**[0045]** Zur Härtung der Prepolymere (A) können diese mit Brönstedt- oder Lewis-Säuren bzw. Brönstedt- oder Lewis-Basen versetzt werden. Diese Komponenten können als Reinsubstanz sowie als Lösung in Wasser oder einem alkoholischen Lösungsmittel zugegeben werden. Vorzugsweise werden die Brönstedt- oder Lewis-Säuren bzw. Brönstedt- oder Lewis-Basen in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Prepolymere (A) zugesetzt.

**[0046]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Prepolymere (A) durch Zugabe von Brönstedt-Säuren ausgehärtet. Beispiele für geeignete Säuren sind Salzsäure, Essigsäure, Trifluoressigsäure und p-Toluolsulfonsäure. Liegt das Prepolymer (A) in wässriger Lösung vor, so wird die Aushärtung des Polymers bevorzugt durch Änderung des pH-Werts initiiert. Typischerweise erfolgt die Härtung der Prepolymere (A) bei einem pH-Wert von  $\leq 10$ , bevorzugt bei einem pH-Wert von  $\leq 8$  und besonders bevorzugt bei einem pH-Wert von  $\leq 7$ .

**[0047]** Ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind Polymerabmischungen (M), welche die Prepolymere (A) enthalten. Dazu können die Prepolymere (A) mit weiteren gängigen dem Fachmann bekannten Komponenten (K) abgemischt werden. Als Komponenten (K) kommen an sich bekannte Hilfsstoffe, wie Haftvermittler, Weichmacher, Thixotropiermittel, Fungizide, Flammschutzmittel, Pigmente etc. zum Einsatz. Auch Lichtschutzmittel, Antioxidantien, Füllstoffe, Radikalfänger sowie weitere Stabilisatoren können den Polymerabmischungen (M) zugesetzt werden. Zur Erzeugung der jeweils gewünschten Eigenschaftsprofile, sowohl der unvernetzten Polymerabmischungen (M) als auch der ausgehärteten Mischungen (M), sind derartige Zusätze bevorzugt.

**[0048]** Die Polymerabmischungen (M), die die Prepolymere (A) enthalten, können zudem auch noch geringe Mengen eines organischen Lösungsmittels enthalten. Dieses Lösungsmittel dient dabei der Erniedrigung der Viskosität der unvernetzten Polymerabmischungen (M). Als Lösungsmittel kommen prinzipiell sämtliche Lösungsmittel sowie Lösungsmittelmischungen in Betracht. Bevorzugt werden Lösungsmittel, die bei 20 °C eine Löslichkeit von 10 g Lösungsmittel in 100 g Wasser aufweisen.

**[0049]** Für die Polymerabmischungen (M) existieren zahlreiche verschiedene Anwendungen als Kleb- und Dichtmassen, wie Fugendichtmassen, als Beschichtungsmaterial sowie auch bei der Herstellung von Formteilen.

**[0050]** Die Polymerabmischungen (M) können dabei sowohl in reiner Form als auch in Form von Lösungen oder Dispersionen zum Einsatz kommen. Bevorzugt werden die Polymerabmischungen (M) in Form einer wässrigen Lösung eingesetzt.

**[0051]** Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf.

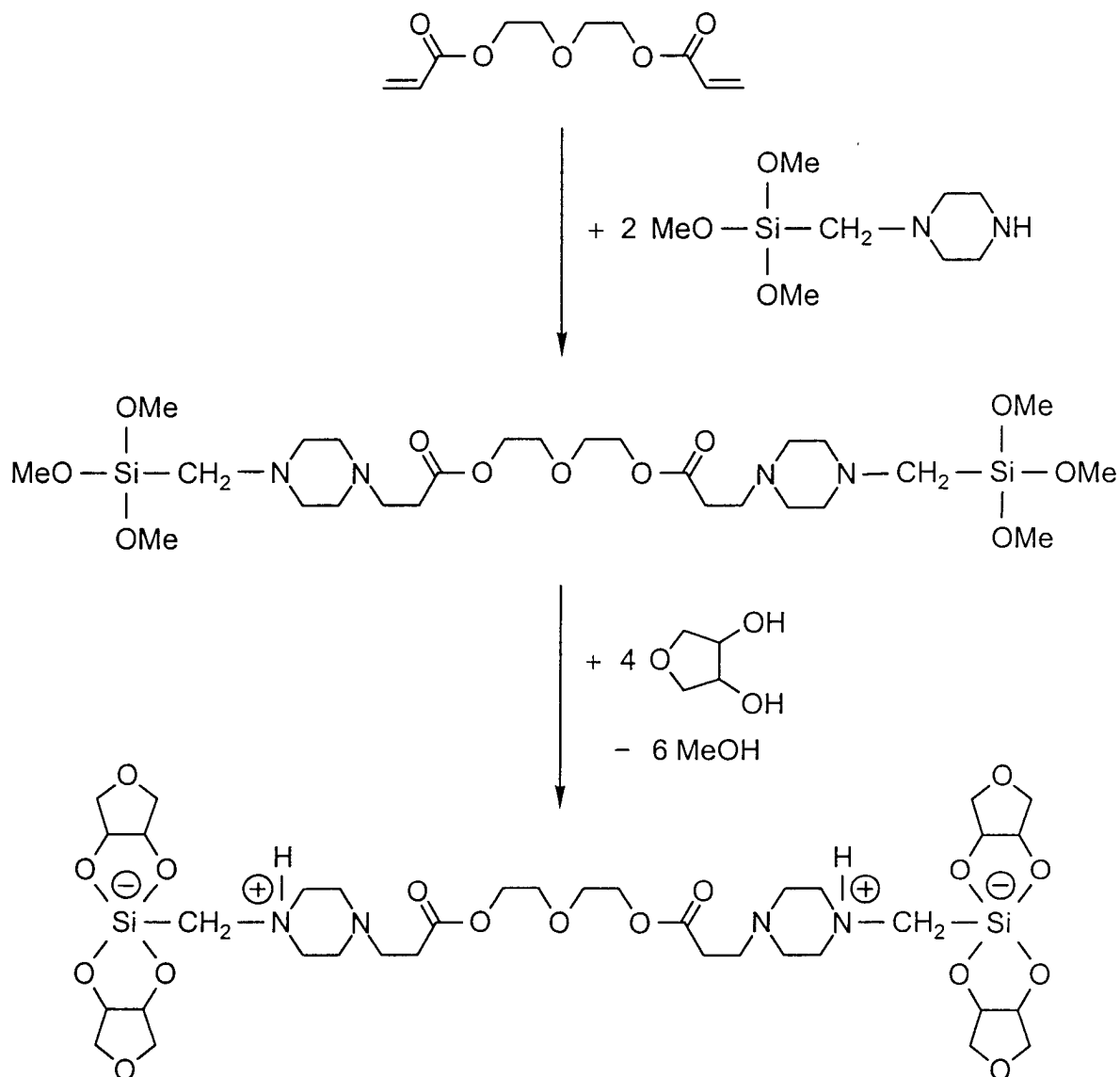
**[0052]** Soweit nicht anders angegeben sind alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen, alle Drücke 0,10 MPa (abs.) und alle Temperaturen 20 °C.

Beispiel 1: Synthese eines feuchtigkeitshärtbaren Prepolymers  
Synthese des Alkoxysilan-terminierten Polymers:

**[0053]** Zu einer Lösung von 2.00 g (9.34 mmol) Di(ethylenglycol)diacrylat in 10 ml Toluol wurden 4.12 g (18.7 mmol) Piperazinomethyl-trimethoxysilan gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 3 h bei 20°C gerührt. Da-



nach wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und die verbleibende Flüssigkeit im Vakuum von den leichtflüchtigen Anteilen befreit (0.01 Torr, 1 h, 30°C). Man erhielt 4.90 g (7.48 mmol, Ausbeute 80%) eines farblosen, viskosen Öls.



#### Synthese des $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat-terminierten Polymers:

**[0054]** Zu einer Lösung von 1.00 g (1.53 mmol) des im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Alkoxy-silan-terminierten Polymers in 20 ml Tetrahydrofuran wurden 637 mg (6.12 mmol) meso-Oxolan-3,4-diol gegeben, und das resultierende Reaktionsgemisch wurde 30 min bei 20°C gerührt. Dann wurde mit 40 ml Diethylether versetzt und 1 h bei 20°C gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wurde mit Diethylether (2 × 20 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.01 Torr, 20°C, 3 h). Man erhielt 1.28 g (1.46 mmol, Ausbeute 95%) eines weißen Feststoffs; Smp. 157°C (Zers.).

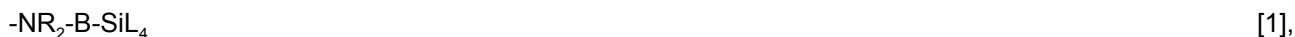
#### Beispiel 2: Untersuchung der Stabilität und Vernetzung eines feuchtigkeitshärtbaren Polymers

**[0055]** Zu einer Lösung von 158 mg (0.18 mmol) des in Beispiel 1 beschriebenen  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat-terminierten Polymers in 2 ml Wasser wurden 19 mg (0.18 mmol) meso-Oxolan-3,4-diol gegeben, und das resultierende Gemisch wurde für 30 min bei 20°C gerührt. Laut  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie war das  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat-terminierte Polymer über einen Zeitraum von mindestens 8 Wochen in Lösung stabil (nur geringfügige Bildung von T<sup>n</sup>-Gruppen). Die Lösung zeigte keinen Gelanteil.

**[0056]** Eine Lösung von 527 mg (0.60 mmol) des in Beispiel 1 beschriebenen  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicat-terminierten Polymers in 10 ml Wasser wurde mittels konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 5 eingestellt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels erhielt man einen elastomeren Feststoff, der sich in Wasser nicht wieder auflöste.

## Patentansprüche

1. Feuchtigkeitshärtbare Prepolymere (A), die über mindestens ein Strukturelement, ausgewählt aus den allgemeinen Formeln [1] bis [3],



verfügen, wobei

L einen einzähligen Liganden, der ausgewählt wird aus Fluor-, Alkohol-, Carbonsäure- und Hydroximrest, L<sub>2</sub> einen zweizähligen Liganden, der ausgewählt wird aus Diol-, Aminoalkohol-, Hydroxycarbonsäure-, Amino-carbonsäure- und Dicarbonsäurerest,

mit der Massgabe, dass die vier Liganden L in der Lage sind, das pentakoordinierte Siliciumatom zu stabilisieren,

B ein Strukturelement (CR<sup>1</sup><sub>2</sub>)<sub>m</sub> oder einen durch Heteroatome unterbrochenen gegebenenfalls substituierten Alkylen-, Arylen- oder Heteroarylenrest,

R Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest und

R<sup>1</sup> Wasserstoff, Halogene oder einen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeuten und m die Werte 1, 2, 3, 4 oder 5 annehmen kann,

wobei das Stickstoffatom in der allgemeinen Formel [2] als endocyclisches Stickstoffatom Teil eines aliphatischen Heterozyklus ist, und das Stickstoffatom in der allgemeinen Formel [3] als endocyclisches Stickstoffatom Teil eines aromatischen Heterozyklus ist.

2. Prepolymere (A) nach Anspruch 1, bei denen L<sub>4</sub> einen oder zwei zweizählige Liganden L<sub>2</sub> enthält.

3. Prepolymere (A) nach Anspruch 1 oder 2, bei denen B einen C<sub>1</sub>-Spacer darstellt.

4. Prepolymere (A) nach Anspruch 1 bis 3, bei denen die aliphatischen Heterozyklen, die Teil des Strukturelements der allgemeinen Formel [2] sind, ausgewählt werden aus substituiertem und nicht substituiertem Aziridin, Morpholin, Pyrrolidin, Piperazin und Piperidin.

5. Prepolymere (A) nach Anspruch 1 bis 4, bei denen die aromatischen Heterozyklen, die Teil des Strukturelements der allgemeinen Formel [3] sind, ausgewählt werden aus substituiertem und nicht substituiertem Pyridin, Pyrrol, Imidazol, Benzimidazol, Indol, Chinolin, Benzoxazol, Benzthiazol, Pyrazol und Triazol.

6. Verfahren zur Herstellung von Prepolymeren (A), bei dem funktionelle Prepolymere (A1) mit einer gegenüber F reaktiven Gruppe in einer ersten Stufe mit Silanen (S1) der allgemeinen Formel [4],



zu Prepolymeren (A2) umgesetzt und diese im Anschluss durch Reaktion mit Verbindungen (V), die ausgewählt werden aus Alkoholen, Carbonsäuren, Diolen, Aminoalkoholen, Dicarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren, Hydroximin, in die Prepolymere (A) überführt werden, wobei

F eine gegenüber den funktionellen Prepolymeren (A1) reaktive Gruppe,

X einen monovalenten, gegebenenfalls substituierten Alkoxyrest, Aryloxyrest, Acyloxyrest mit jeweils 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder ein Halogen bedeuten und

B die bei den allgemeinen Formeln [1] bis [3] gemäß Anspruch 1 angegebene Bedeutung aufweist.

7. Verfahren zur Herstellung von Prepolymeren (A), bei dem funktionelle Prepolymere (A1) mit einer gegenüber F reaktiven Gruppe mit λ<sup>5</sup>Si-Silicaten (S2) der allgemeinen Formel [5],



umgesetzt werden, wobei B, F und L die bei den allgemeinen Formeln [1] bis [4] gemäß Anspruch 1 und 6 angegebenen Bedeutungen aufweisen, mit der Maßgabe, dass in den λ<sup>5</sup>Si-Silicaten (S2) das Strukturelement F-B in kationischer Form vorliegt und die nach diesem Verfahren hergestellten Prepolymere (A) mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel [1] bis [3] aufweisen.

8. Verfahren zur Herstellung von Prepolymeren (A), bei dem die Silane (S1) der allgemeinen Formel [4] gemäss Anspruch 6 oder die  $\lambda^5\text{Si}$ -Silicate (S2) der allgemeinen Formel [5] gemäss Anspruch 7 durch anionische, kationische oder radikalische Polymerisation mit einem polymerisierbaren Monomer (M) umgesetzt werden, mit der Maßgabe, dass im Falle des Einsatzes von Silanen (S1) die entstehenden Prepolymere (A2) anschließend mit Verbindungen (V) zu Prepolymeren (A) umgesetzt werden.

9. Polymerabmischungen (M), enthaltend die Prepolymere (A) gemäss Anspruch 1 bis 5.

10. Verwendung der Polymerabmischungen (M) gemäss Anspruch 9 als Kleb- und Dichtmasse sowie als Beschichtungsmaterial.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen