



(10) **DE 10 2012 221 379 A1** 2014.05.22

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2012 221 379.1**

(22) Anmeldetag: **22.11.2012**

(43) Offenlegungstag: **22.05.2014**

(51) Int Cl.: **C08G 77/26 (2006.01)**

C08G 77/06 (2006.01)

C08G 77/18 (2006.01)

C09J 183/04 (2006.01)

C09K 3/10 (2006.01)

C08L 83/08 (2006.01)

(71) Anmelder:

Evonik Industries AG, 45128, Essen, DE

(72) Erfinder:

**Schlosser, Thomas, Dr., 79594, Inzlingen, DE;
Kiefer, Ingo, 79739, Schwörstadt, DE; Fritz,
Jürgen, 79639, Grenzach-Wyhlen, DE; Krause,
Regina, 79618, Rheinfelden, DE; Schütt, Svenja,
79540, Lörrach, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Spezielle Aminoalkyl-funktionelle Alkoxysiloxan-Oligomergemische, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft spezielle Gemische enthaltend kettenförmige Aminopropyl-funktionelle Alkoxysiloxane der allgemeinen Formel I und/oder cyclischer Aminopropyl-funktionelle Alkoxysiloxane der allgemeinen Formel II

$(R)_3Si-O-[Si(R)_2-O]_m-Si(R)_3$ (I), $(R)_2Si-[O-Si(R)_2]_n$ (II),



in denen die Gruppen R unabhängig voneinander aus

(i) Aminopropyl-funktionellen Gruppen der Formel $-(CH_2)_3-NH_2$, $-(CH_2)_3-NH(CH_2)_2-NH_2$ und/oder $-(CH_2)_3-NH(CH_2)_2-NH(CH_2)_2-NH_2$,

(ii) Methoxy- und/oder Ethoxy -Gruppen und

(iii) optional Butyl- oder Octyl-Gruppen bestehen,

m eine ganze Zahl von 2 bis 30 und n eine ganze Zahl von 3 bis 30 sind, wobei an ein Siliciumatom einer Verbindung der Formel I und/oder II höchstens eine Aminoalkyl-funktionelle Gruppe gebunden ist, und

wobei der Quotient aus dem molaren Verhältnis von Si zu Alkoxy-Gruppen mindestens 0,3 beträgt,

ein Verfahren zu deren Herstellung. Diese eignen sich hervorragend zur Applikation in Kleb- und Dichtstoffen und zeichnen sich dabei durch eine verbesserte Haftung insbesondere auf schwierig von miteinander zu verbindenden Substraten aus.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft spezielle Aminoalkyl-funktionelle Alkoxysiloxan-Oligomergemische, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung in Kleb- und Dichtstoffen.

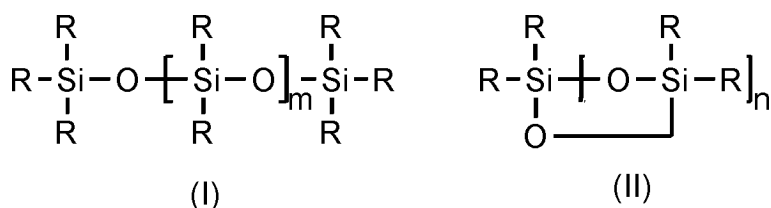
[0002] Monomere organofunktionelle Silane werden seit vielen Jahren erfolgreich zur Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen eingesetzt. Speziell in feuchtigkeitsvernetzenden, sogenannten reaktiven Kleb- und Dichtstoffen, wie z.B. in Silikonen oder in (alkoxysilan)-terminierten Polymeren, wie Polyurethanen oder Polyethern, haben sich aminofunktionelle Alkoxysilane als effiziente Haftvermittler bewährt. Beispiele für unter Feuchtigkeitseinwirkung nachvernetzende Schmelzkleber oder Dichtstoffe, die über terminale Isocyanat- und/oder Alkoxysilangruppen aushärten und die mit Aminosilanen funktionalisierte Polymere enthalten, finden sich in DE 38 40 220 A1. Beim Einsatz von aminofunktionellen Alkoxysilanen als Haftvermittler gelingt es, die Haftung zum zu klebenden/abdichtenden Substrat zu verbessern. Gleichzeitig wird dabei auch die Kohäsion innerhalb des Kleb- und Dichtstoffs erhöht. Für die Abdichtung/Klebung von generell schwierig abzudichtenden oder von schwierig zu klebenden Substraten, wie z.B. Aluminium und Kunststoffen, beispielsweise Polymethylmethacrylat („PMMA“) und Polycarbonat („PC“), liefern standardmässig eingesetzte, aminofunktionelle Alkoxysilane, wie z.B. Aminopropyltrimethoxysilan (Dynasylan® AMMO), meist nur eine grundlegende Haftung. Deshalb muss in diversen Anwendungen mit sogenannten Primern (vorgearbeitet werden).

[0003] EP 0 997 469 A2 und EP 1 304 345 A2 offenbaren allgemein Aminoalkylalkoxysiloxan-haltige Gemische. So sind aus EP 0 997 469 A2 zwei spezielle Beispiele für ein 3-Aminopropyl-/n-Propyl-/Methoxy-siloxan-oligomergemisch und ein N-Aminoethyl-3-aminopropyl-/n-Propyl-Methoxysiloxan-oligomergemisch sowie aus EP 1 304 345 A2 sind die speziellen Beispiele ausgehend von Tetraethoxysilan und Aminopropyltrimethoxysilan; Tetraethoxysilan, Propyltriethoxysilan und Aminopropyltrimethoxysilan; Methyltrimethoxysilan, Propyltrimethoxysilan und N-Aminoethyl-3-aminopropyltriethoxysilan; Propyltrimethoxysilan und N-(n-Butyl)-2-aminopropyltrimethoxysilan; Methyltriethoxysilan, Propyltriethoxysilan und Aminopropyltrimethoxysilan; Phenyltrimethoxysilan, Propyltrimethoxysilan und Aminopropyltrimethoxysilan sowie Vinyltrimethoxysilan, Propyltrimethoxysilan und Aminopropyltrimethoxysilan zu entnehmen.

[0004] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Zusatzes für Zusammensetzungen, die insbesondere als Kleb- und Dichtstoffe eingesetzt werden können, die einfach anwendbar und dosierbar sind, und die Klebungen und Dichtungen mit einer deutlich verbesserten Haftung zu unterschiedlichsten Substraten, beispielsweise zu Metallen und Kunststoffen, ergeben.

[0005] Überraschenderweise wurde gefunden, dass der Einsatz eines Gemischs basierend auf speziellen Aminopropyl-funktionellen Alkoxysiloxan-Oligomeren, wie sie insbesondere aus den Anspruch 1, 7 und 10 hervorgehen, in Kombination mit Silan-modifizierten Polymeren vorteilhaft zur Haftungsverbesserung von Klebungen aus feuchtigkeitsvernetzenden Kleb- und Dichtstoffen, wie z. B. von Silikonen oder von silan-modifizierten Polyurethanen oder von silan-modifizierten Polyethern, an unterschiedlichsten Substraten, z. B. an Aluminium- oder Kunststoffoberflächen, führt.

[0006] Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Gemisch mindestens enthaltend kettenförmige Aminopropyl-funktionelle Alkoxysiloxane der allgemeinen Formel I und/oder cyclische Aminopropyl-funktionelle Alkoxysiloxane der allgemeinen Formel II



in denen die Gruppen R unabhängig voneinander aus

- (i) Aminopropyl-funktionellen Gruppen der Formeln $-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$, $-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{-NH}_2$ und/oder $-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{-NH}_2$,
- (ii) Methoxy- und/oder Ethoxy -Gruppen und
- (iii) optional Butyl- oder Octyl-Gruppen bestehen,

m eine ganze Zahl von 2 bis 30 und n eine ganze Zahl von 3 bis 30 sind,

wobei an ein Siliciumatom einer Verbindung der Formel I sowie II höchstens eine Aminopropyl-funktionelle Gruppe gebunden ist, und
wobei der Quotient aus dem molaren Verhältnis von Si zu Alkoxy-Gruppen mindestens 0,3, vorzugsweise \geq 0,4, insbesondere \geq 0,5 beträgt.

[0007] Bevorzugt werden die einzelnen Gruppen R in den Verbindungen der Formeln I sowie II unabhängig voneinander aus der Gruppe der Reste 3-Aminopropyl, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl, N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyl, Methoxy, Ethoxy, i-Butyl, n-Butyl, i-Octyl, n-Octyl ausgewählt.

[0008] Insbesondere sind erfindungsgemäße Gemische dadurch gekennzeichnet, dass die einzelnen Gruppen R in den Verbindungen der Formeln I sowie II eines Gemischs der Aminopropyl-funktionellen Alkoxysiloxan-Oligomere die Reste

- 3-Aminopropyl und Methoxy,
- 3-Aminopropyl und Ethoxy,
- N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl und Methoxy,
- N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl und Ethoxy,
- N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyl und Methoxy,
- N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyl und Ethoxy,
- 3-Aminopropyl, i-Butyl und Methoxy,
- 3-Aminopropyl, i-Butyl und Ethoxy,
- N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl, i-Butyl und Methoxy,
- N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl, i-Butyl und Ethoxy,
- N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyl, i-Butyl und Methoxy,
- N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyl, i-Butyl und Ethoxy,
- 3-Aminopropyl, n-Butyl und Methoxy,
- 3-Aminopropyl, n-Butyl und Ethoxy,
- N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl, n-Butyl und Methoxy,
- N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl-n-Butyl und Ethoxy,
- N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyl, n-Butyl und Methoxy,
- N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyl, n-Butyl und Ethoxy,
- 3-Aminopropyl, i-Octyl und Methoxy,
- 3-Aminopropyl, i-Octyl und Ethoxy,
- N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl, i-Octyl und Methoxy,
- N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl, i-Octyl und Ethoxy,
- N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyl, i-Octyl und Methoxy,
- N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyl, i-Octyl und Ethoxy,
- 3-Aminopropyl, n-Octyl und Methoxy,
- 3-Aminopropyl, n-Octyl und Ethoxy,
- N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl, n-Octyl und Methoxy,
- N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl, n-Octyl und Ethoxy,
- N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyl, n-Octyl und Methoxy oder
- N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyl, n-Octyl und Ethoxy

darstellen.

[0009] Ferner weisen erfindungsgemäße Gemische enthaltend kettenförmige Aminopropyl-funktionelle Alkoxysiloxane der allgemeinen Formel I und/oder cyclische Aminopropyl-funktionelle Alkoxysiloxane der allgemeinen Formel II vorteilhaft einen Siedepunkt bei 1 atm Druck von größer als 200 °C auf.

[0010] Darüber hinaus weisen erfindungsgemäße Gemische enthaltend kettenförmige Aminopropyl-funktionelle Alkoxysiloxane der allgemeinen Formel I und/oder cyclische Aminopropyl-funktionelle Alkoxysiloxane der allgemeinen Formel II einen Flammpunkt von größer als 100 °C auf.

[0011] Erfindungsgemäße Gemische basieren in der Regel im Wesentlichen auf kettenförmigen Aminopropyl-funktionellen Alkoxysiloxanen der Formel I und/oder cyclischen Aminopropyl-funktionellen Alkoxysiloxanen der allgemeinen Formel II, wobei der Gehalt an Alkoxygruppen bevorzugt zwischen 0,1 und 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 60 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%, und der Gehalt an freiem Alkohol im Gemisch, insbesondere Methanol und/oder Ethanol, < 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 3 Gew.-%, besonders vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Aminopropyl-funktionelle Alkoxysiloxan-Oligomerengemisches, beträgt.

[0012] Weiter ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Gemischs, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man

- als Komponente A mindestens ein 3-Aminopropyl-funktionelles Trialkoxysilan, mindestens ein N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl-funktionelles Trialkoxysilan und/oder mindestens ein N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyltrialkoxysilan und optional als Komponente B mindestens ein Butyltrialkoxysilan oder ein Octyltrialkoxysilan einsetzt, wobei Alkoxy jeweils Methoxy oder Ethoxy bedeutet,
- die Komponenten A und optional B nacheinander oder in Mischung unter Einsatz von 0,7 bis 1,2 mol Wasser pro 1 mol Si und der 0,1- bis 0,5fachen Gewichtsmenge an Methanol oder Ethanol, bezogen auf die eingesetzten Alkoxysilane, bei einer Temperatur von 60 bis 80 °C gezielt hydrolysiert sowie kondensiert bzw. cokondensiert und
- nachfolgend den eingesetzten sowie bei der Umsetzung freigewordenen Alkohol bei Normaldruck oder unter vermindertem Druck und einer Sumpftemperatur bis 90 °C destillativ aus dem Produktgemisch entfernt.

[0013] Bevorzugt setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren als Komponenten A und optional B

- 3-Aminopropyltrimethoxysilan (AMMO),
- 3-Aminopropyltriethoxysilan (AMEO),
- N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan (DAMO),
- N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilan (DAEO),
- N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyltrimethoxysilan (TRIAMO),
- N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyltriethoxysilan,
- 3-Aminopropyltrimethoxysilan und i-Butyltrimethoxysilan (IBTMO),
- 3-Aminopropyltriethoxysilan und i-Butyltriethoxysilan (IBTEO),
- N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan und i-Butyltrimethoxysilan,
- N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilan und i-Butyltriethoxysilan,
- N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyltrimethoxysilan und i-Butyltrimethoxysilan,
- N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyltriethoxysilan und i-Butyltriethoxysilan,
- 3-Aminopropyltrimethoxysilan und n-Butyltrimethoxysilan,
- 3-Aminopropyltriethoxysilan und n-Butyltriethoxysilan,
- N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan und n-Butyltrimethoxysilan,
- N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilan und n-Butyltriethoxysilan
- N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyltrimethoxysilan und n-Butyltrimethoxysilan,
- N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyltriethoxysilan und n-Butyltriethoxysilan,
- 3-Aminopropyltrimethoxysilan und i-Octyltrimethoxysilan (OCTMO),
- 3-Aminopropyltriethoxysilan und i-Octyltriethoxysilan (OCTEO),
- N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan und i-Octyltrimethoxysilan,
- N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilan und i-Octyltriethoxysilan,
- N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyltrimethoxysilan und i-Octyltrimethoxysilan,
- N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyltriethoxysilan und i-Octyltriethoxysilan,
- 3-Aminopropyltrimethoxysilan und n-Octyltrimethoxysilan (OCTMO),
- 3-Aminopropyltriethoxysilan und n-Octyltriethoxysilan (OCTEO),
- N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan und n-Octyltrimethoxysilan,
- N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilan und n-Octyltriethoxysilan
- N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyltrimethoxysilan und n-Octyltrimethoxysilan
- oder
- N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyltriethoxysilan und n-Octyltriethoxysilan

ein.

[0014] Vorteilhaft setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren die Komponenten A und B in einem molaren Verhältnis von 1 zu 0 bis 1 zu 7 ein, beispielsweise 10 zu 1 bis 1 zu 6, insbesondere 9 zu 1, 8 zu 1, 7 zu 1, 6 zu 1, 5 zu 1, 4 zu 1, 3 zu 1, 2 zu 1, 1 zu 1, 1 zu 2, 1 zu 3, 1 zu 4, 1 zu 5 – um nur einige vorteilhafte Einsatzstoffverhältnisse zu nennen.

[0015] Im Allgemeinen führt man das erfindungsgemäße Verfahren wie folgt aus:

In der Regel legt man zunächst die Komponente(n) A und optional Komponente B vor. Man kann auch ein Gemisch der betreffenden Komponenten vorlegen. Ferner kann man aber auch eine oder beide Komponenten zumindest anteilig vorlegen und hydrolysieren, vorzugsweise partiell hydrolysieren, und anschließend die verbleibende Mengen der anderen Komponente(n) zusetzen und mit der Hydrolyse fortfahren. Die vorliegende Alkoxysilanmischung wird so vorteilhaft unter Zugabe der 0,1- bis 0,5fachen Gewichtsmenge, vorzugsweise

der 0,11 bis 0,3fachen Gewichtsmenge an Methanol und/oder Ethanol, bezogen auf die eingesetzten Alkoxysilane, über eine Zeitspanne bis zu etwa 30 Minuten verdünnt. Dabei kann die dosierte Menge Alkohol wässrig sein und das Reaktionsgemisch wird vorteilhaft durchmischt. Ferner dosiert man die für die Umsetzung in Summe berechnete, ggf. noch fehlende Menge an Wasser, geeigneterweise unter guter Durchmischung, beispielsweise unter Rühren, und ebenfalls über eine Zeitspanne bis zu etwa 30 Minuten. So setzt man in Summe vorteilhaft 0,7 bis 1,2 mol, bevorzugt 0,75, 0,8, 0,85, 0,9, 0,95, 1,0, 1,05, 1,1, 1,15 mol -um nur einige der Zwischenwerte zu nennen- Wasser pro 1 mol Si der eingesetzten Alkoxysilane ein. Vorteilhaft kann man vor und/oder nach der Alkohol-, Alkohol/Wasser- und/oder Wasserdosierung das Reaktionsgemisch erwärmen, vorzugsweise auf 60 bis 80 °C, bevorzugt 60, 62, 64, 66, 68, 70, 72, 74, 76, 78 °C – um nur einige der Zwischenwerte zu nennen; die Erwärmung kann auch stufenweise oder kontinuierlich erfolgen. Anschließend lässt man geeigneterweise noch über eine Zeitspanne von 15 Minuten bis 5 Stunden, vorzugsweise über 2 bis 4 Stunden, unter Durchmischung nachreagieren. Die Umsetzung kann aber auch in Gegenwart eines Hydrolyse- und Kondensationskatalysators, wie z.B. ein Zusatz von HCl konz. oder wässriger Salzsäure oder Schwefelsäure, um nur eine geeignete Katalysatoren zu nennen, bevorzugt in einer Menge von 0 bis 0,5, vorzugsweise 0,01 bis 0,3, besonders vorzugsweise 0,05 bis 0,2, insbesondere 0,1 Gew.-% HCl, bezogen auf eingesetzte Menge an Komponente(n) A bzw. A und optional B, d. h. A und B, durchgeführt werden. Der Katalysator kann beispielsweise gemeinsam mit dem Verdünnungsmittel, dem Verdünnungsmittel/Wasser-Gemisch und/oder dem Wasser zugesetzt werden. Nach der Umsetzung wird das so erhaltene Produktgemisch destillativ in einer besonders schonenden Weise aufarbeitet. Dabei wird der vorliegende Anteil an Methanol und/oder Ethanol in der Regel praktisch vollständig abgetrennt. Bevorzugt führt man die destillative Aufarbeitung der Produktmischung bei einer Sumpftemperatur bis 90 °C, vorzugsweise bei 50 bis 85 °C, besonders vorzugsweise bei 60 bis 80 °C, bei Normaldruck, d. h. Atmosphärendruck, oder unter vermindertem Druck, vorzugsweise bei einem Druck von 400 mbar bis auf 10 mbar fallend, durch.

[0016] Durch die vorliegende Herstellweise kann man in vorteilhafter Weise erfindungsgemäße Aminopropylfunktionelle Alkoxysiloxan-Oligomergemische erzeugen, welche im Falle von Cokondensaten beispielsweise eine statistische Verteilung oder Blockverteilung verschiedenfunktioneller $[(R)_2Si(O-)_{2/2}]$ -Einheiten sowie endständige Einheiten $[-O_{1/2}Si(R)_3]$ besitzen. Darüber hinaus kann ein erfindungsgemäßes Gemisch aber auch verzweigte Siloxanologomere mit Einheiten $[(R)Si(O-)_{3/2}]$ enthalten, d. h. Siloxanologomere, die neben s. g. M- und D-Strukturen auch T-Strukturen enthalten.

[0017] Die Definition für M-, D-, T- und Q-Strukturen bezieht sich in der Regel auf die Anzahl gebundener Sauerstoffe, wie nachfolgend anhand von Silyleinheiten beispielhaft dargestellt:

M = monofunktionelle Einheiten	$[-O_{1/2}Si(R)_3]$
D = difunktionelle Einheiten	$[(R)_2Si(O-)_{2/2}]$
T = trifunktionelle Einheiten	$[(R)Si(O-)_{3/2}]$
Q = tetrafunktionelle Einheiten	$[Si(O-)_{4/2}]$

[0018] So kann man, um Silicone und Siloxane bzw. Silanologomere anschaulicher beschreiben zu können, anstelle einer idealisierten formelmäßigen Beschreibung auch auf die M-, D-, T- und Q-Strukturen zurückgegriffen. Zur genaueren Nomenklatur der Benennung solcher Siloxanstrukturen sei auf das „Römpf Chemielexikon“ – Stichwort: Silicone – hingewiesen. Beispielsweise können aus Baueinheiten M lediglich Dimere mit M_2 gebildet werden. Zum Aufbau von Ketten werden Zusammensetzungen von Baueinheiten D und M benötigt, sodass Trimere (M_2D), Tetramere (M_2D_2) und so fort bis zu linearen Oligomeren mit M_2D_n aufgebaut werden können. Zur Ausbildung von cyclischen Oligomeren werden Baueinheiten D benötigt. Auf diese Weise können beispielsweise Ringe mit D_3 , D_4 , D_5 oder höher aufgebaut werden. Verzweigte bzw. vernetzte Strukturelemente, zu denen auch Spiroverbindungen zu rechnen sind, werden erhalten, wenn Baueinheiten T und /oder Q zusammen vorliegen. Denkbare vernetzte Strukturen können als T_n ($n \geq 4$); D_nT_m ($m < n$); D_nT_m ($n \gg m$); D_3T_2 ; M_4Q ; D_4Q und so weiter vorliegen, um nur einige denkbare Möglichkeiten zu nennen. Baueinheiten M werden auch als Stopper oder Regler bezeichnet, während D-Einheiten als Ketten- oder Ringbildner und die T- und gegebenenfalls auch die Q-Einheiten als Netzworkebildner bezeichnet werden. So kann der Einsatz von Tetraalkoxysilanen aufgrund der vier hydrolysierbaren Gruppen und Zutritt von Wasser bzw. Feuchtigkeit Baueinheiten Q und somit die Ausbildung eines Netzwerks (raumvernetzt) bewirken. Demgegenüber können vollständig hydrolysierte Trialkoxysilane Verzweigungen, d.h. T-Einheiten $[-Si(O-)_{3/2}]$, in einem Strukturelement bedingen, beispielsweise MD_3TM_2 für ein Oligomer mit einem Oligomerisierungsgrad von $n = 7$, wobei in diesen Strukturdarstellungen die jeweiligen Funktionalitäten an den freien Valenzen der Silyloxyeinheiten zu definieren sind. Weitere Details zum Nomenklaturverständnis von M-, D-, T- und Q-Strukturen sowie diesbezüglicher Untersuchungsmethoden sind u. a.:

- „Strukturuntersuchungen von oligomeren und polymeren Siloxanen durch hochauflösende ^{29}Si -Kernresonanz“, H.-G. Horn, H. Ch. Marsmann, Die Makromolekulare Chemie 162 (1972), 255–267;
- „Über die ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR chemischen Verschiebungen einiger linearer, verzweigter und cyclischer Methyl-Siloxan-Verbindungen“, G. Engelhardt, H. Jancke; J. Organometal. Chem. 28 (1971), 293–300;
- „Chapter 8 – NMR spectroscopy of organosilicon compounds“, Elizabeth A. Williams, The Chemistry of Organic Silicon Compounds, 1989 John Wiley & Sons Ltd, 511–533.

[0019] Der Gehalt an M-, D-, T- oder Q-Strukturen wird in der Regel nach einer dem Fachmann an sich bekannten Methode ermittelt, bevorzugt mittels ^{29}Si -NMR.

[0020] Das vorliegende Verfahren ist besonders selektiv und produktschonend für die Herstellung der speziellen erfindungsgemäßen Gemische homokondensierter oder cokondensierter Aminopropyl-funktioneller Alkoxysiloxan-Oligomere, wie sie idealisiert den Formeln I und II zu entnehmen sind. Gegenüber einem Gemisch bestehend aus monomeren Aminoalkyltrialkoxysilanen enthält ein erfindungsgemäßes Gemisch Aminopropyl-funktioneller Alkoxysiloxane deutlich weniger flüchtige organische Verbindungen (VOC = volatile organic compounds), was sich bei der Applikation in Kleb- und Dichtmassen zusätzlich als umweltfreundlich und nicht zuletzt auch aus arbeitsmedizinischer Sicht als vorteilhaft auszeichnet.

[0021] So sind die speziellen erfindungsgemäße Gemische mit ihren vorteilhaften Anwendungseigenschaften nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit seinen ausgewählten Maßnahmen erhältlich.

[0022] Ebenfalls ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung eines erfindungsgemäßen Gemischs in Klebstoffe und/oder in Dichtstoffe, d. h. insbesondere in entsprechenden feuchtigkeitshärtenden Kleb- bzw. Dichtstoffzusammensetzungen.

[0023] Vorteilhaft ist die Verwendung erfindungsgemäßer Gemische in Kleb- bzw. Dichtstoffzusammensetzungen, bevorzugt für Verklebungen von Holz, Glas, Metallen, Kunststoffen, lackierten Oberflächen und/oder mineralischen Untergründen, insbesondere für Verklebungen von Metall- und Kunststoffteilen, Verklebungen von mehreren Kunststoffteilen, Verklebungen von Holz- und Kunststoffteilen, Verklebungen von Glas- und Metall- und/oder Kunststoffteilen, Verklebungen von mineralischen Untergründen und Metallen und/oder Kunststoffteilen, ganz besonders bevorzugt Verklebungen, bei denen als Metall Aluminium eingesetzt wird und als Kunststoff Polyolefin, Polycarbonat und/oder Poly(meth)acrylat, Polyvinylchlorid, Polycarbonat und/oder Polymethylmethacrylat.

[0024] Besonders vorteilhaft ist auch die Verwendung solcher Kleb- bzw. Dichtstoffzusammensetzungen für die Verklebungen im Innen- und Außenbereich insbesondere für Anwendungen im Fahrzeug-, Container-, Apparate- und Schiffsbau, im Innenausbau von Immobilien sowie im Fenster- und Türenbau, und ebenfalls besonders vorteilhaft für die Verklebungen bei der Herstellung von Schutzverglasungen, von Sandwichverklebungen, von Leuchtenabdeckungen, Lampenfassungen, Schalterteilen, Bedienungsknöpfen und im Fensterbau.

[0025] Solche Kleb- und Dichtstoffzusammensetzungen sind darüber hinaus bei Lagerung unter Feuchtigkeitsausschluss sehr gut lagerstabil und härten nach Auftrag auf die zu verklebenden Substrate unter Einfluss von Feuchtigkeit aus. In der Regel genügt die Luftfeuchtigkeit, um die Vernetzung der Kleb- und Dichtstoffe zu bewirken.

[0026] Besagte Kleb- und Dichtstoffe sind sehr gut und auf einfache Weise zu verarbeiten. Nach dem Auftrag auf die Substrate erfolgt eine Hautbildung. Bei $23\text{ }^\circ\text{C}$ und 50 % relativer Luftfeuchte bildet sich typischerweise innerhalb von 1 bis 200 Minuten eine Haut aus. Die Dauer der Durchhärtung ist unter anderem abhängig von der Dicke der gewünschten Klebverbindung. Typischerweise erfolgt innerhalb von 24 Stunden eine Durchhärtung in einer Schicht von 1 bis 5 mm.

[0027] Die erzeugten Klebungen zeichnen sich ferner durch hervorragende mechanische Eigenschaften sowie durch eine ausgezeichnete Haftung aus. Durchgehärtete Klebungen weisen typischerweise E-Moduli von 0,2 bis 10 N/mm^2 auf, sowie Zugfestigkeiten von 1 bis 10 N/mm^2 , Reißdehnungen von 100 bis 1000 % und Shore A Härten von 20 bis 90.

[0028] So zeichnen sich erfindungsgemäße Gemische in überraschender Weise besonders vorteilhaft bei der Verbesserung von Kleb- und Dichtstoffen aus.

Beispiele:

[0029] In den folgenden Anwendungsbeispielen wurden silanmodifiziertes Polyurethan (ST61 sowie ST75 von Evonik Hanse GmbH) sowie ein silanmodifizierter Polyether (MS-Polymer S303H von Kaneka Corp.) eingesetzt. ST61 wurde für hochmodulige Anwendungen entwickelt und wies eine dynamische Viskosität von 35.000 mPas (bei 25 °C) auf. Dabei handelte es sich um aliphatisches Polyurethan, das klar und farblos war.

Beispiel 1A:

Synthese eines aminopropylfunktionellen Methoxysiloxan-Oligomers (Oligomer 1)

[0030] In einen 2-l-Rührreaktor aus Glas mit Vakuum-, Dosier- und Destillationseinrichtung wurden 716 g 3-Aminopropyltrimethoxysilan (Dynasytan® AMMO und 108 g Methanol vorgelegt. Über die Dosiervorrichtung wurde eine Mischung von 72 g Wasser und 80 g Methanol innerhalb von 10–30 Minuten zugetropft, wobei sich die Reaktionsmischung leicht erwärmte. Anschließend wurde die Mischung auf ca. 70 °C erwärmt und 2 Stunden lang gerührt. Nach Abdestillation des Alkohols im Vakuum (Sumpftemperatur 50–70 °C, Druck 400 mbar auf 10 mbar fallend) wurden 532 g einer klaren, farblosen bis leicht gelblichen Flüssigkeit (Oligomer 1) erhalten.

[0031] Dieses Oligomer wurde verwendet, um eine Testrezeptur mit dem silanterminierten Polyurethan-Klebstoff ST 61 herzustellen. Die Inhaltsstoffe sind in der nächsten Tabelle dargestellt.

Beispiel 1B:

Herstellung der Klebstoffzusammensetzungen

Komponente	Edukte für STPU-Klebstoffformulierung	Einwaage [g]
a)	Polymer ST 61	365,5
b)	Phthalat-Weichmacher	145,3
c)	Kreide, beschichtet mit Stearinsäure	444,5
d)	AEROSIL® R 202	30,4
e)	Dynasytan® VTMO	14,3
f)	Aminofunktionelles Silan (Dynasytan® AMMO als Vergleichsbeispiel für Beispiel 1C) bzw. Siloxan (Oligomer 1 aus Beispiel 1A für Beispiel 1C)	11,23
g)	Dibutylzinn dineodecanoat	0,61

[0032] In einem Planetenmischer wurden Basispolymer a) und Weichmacher b) für 5 Minuten miteinander vermischt. Danach wurde die Kreide c) innerhalb von 10 Minuten portionsweise in die Masse eingerührt, und diese für 40 Minuten homogenisiert (Wärmeentwicklung). Anschließend wurde Komponente d) innerhalb von 10 Minuten portionsweise unter Rühren eingebracht und für 20 weitere Minuten vermischt. Diese Vormischung wurde dann unter Vakuum (ca. 30 mbar) und reduzierter Rührleistung auf ca. 40 °C abgekühlt. Nach Zugabe der Komponente e) und weiterer Durchmischung (15 Minuten) wurde die Masse bei 30 mbar für 5 Minuten zum sogenannten Masterbatch entgast.

[0033] Für die einzelnen anwendungstechnischen Versuche wurden immer 100 g dieses sogenannten Masterbatches mit 1,12 g Komponente f) und 0,06 g Komponente g) für 30 Sekunden in einem Rotationsmischer (SpeedMixer™) gemischt. Der fertig formulierte Klebstoff wurde in eine Kartusche übergeführt. Die anwendungstechnischen Tests erfolgten aus der Kartusche.

Anwendungstechnische Prüfung (Prüfmethoden)

[0034] Der Klebstoff wurde in Anlehnung an die DIN EN ISO 527 und DIN EN 1465 geprüft (Reißfestigkeit, Dehnung bei Reißfestigkeit, Zugscherfestigkeit Lapshear)

Beispiel 1C:

Verwendung eines Homo-Oligomers, hergestellt aus 3-Aminopropyltrimethoxysilan, zur Haftungsverbesserung auf Aluminiumoberflächen

[0035] Es wurde ein Siloxan-Oligomer aus 3-Aminopropyltrimethoxysilan verwendet, das mit 1,0 mol Wasser/mol Silizium gemäß Beispiel 1A hergestellt wurde (= Oligomer 1). Dieses führte in der STPU-Klebstoffformulierung gemäß Beispiel 1B zu einer verbesserten Haftung auf dem Substrat Aluminium von ca. 30 % gegenüber dem Marktstandard Dynasylan® AMMO. Andere wichtige mechanische Kennwerte des Klebstoffs wie Zugfestigkeit und Dehnung bei Reißfestigkeit wurden dabei nicht negativ beeinflusst.

[0036] Die 180°-Zugscherfestigkeit der Klebeverbindung Aluminium/Aluminium bei Anwesenheit von Oligomer 1 im Klebstoff betrug 4,77 N/mm², während die Vergleichsfestigkeit bei Einsatz von Dynasylan® AMMO im Klebstoff 3,71 N/mm² betrug.

Beispiele 2A bis 6A:

[0037] In Analogie zur Vorgehensweise des Beispiels 1A wurden weitere aminopropyl-funktionelle Siloxan-Oligomere hergestellt. Die dabei eingesetzten Materialien sowie die Vorgehensweise sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

Beispiel	Oligomer Nr.	Vorlage	Zugabe	Zugabedauer [min]	Reaktionstemperatur, -dauer	Abdestillation	Ausbeute [g]
2A	2	178,4 g Isobutyltrimethoxysilan, 13,3 g Wasser, 0,72 g HCl (conc.), 40 g Methanol, 537,2 g AMMO	40 g Wasser, 40 g Methanol	5	70 °C 4 h	Sumpf: 50–70°C Druck: 400 mbar (auf 10 mbar fallend)	579,1
3A	3	716 g AMMO 108 g Methanol	86,4 g Wasser, 80 g Methanol	10–30	70 °C 2 h	Sumpf: 50–70°C Druck: 400 mbar (auf 10 mbar fallend)	495,2
4A	4	178,4 g Isobutyltrimethoxysilan, 13,3 g Wasser, 0,72 g HCl (conc.), 40 g Methanol, 179,0 g AMMO	13,3 g Wasser, 20 g Methanol	5	70 °C 4 h	Sumpf: 50–70°C Druck: 400 mbar (auf 10 mbar fallend)	289,0
5A	5	889,6 g N-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan), 132 g Methanol	86,4 g Wasser 80 g Methanol	10–30	70 °C 2 h	Sumpf: 50–70°C Druck: 400 mbar (auf 10 mbar fallend)	668,8
6A	6	178,4 g Isobutyltrimethoxysilan, 13,32 g Wasser, 0,72 g HCl (conc.), 20 g Methanol, 222,4 g Amino-ethyl-3- amino-propyltrimethoxysilan	13,3 g Wasser, 20g Methanol	zügig	70 °C 4 h	Sumpf: 50–70°C Druck: 400 mbar (auf 10 mbar fallend)	332,7

[0038] Diese Oligomeren wurden verwendet, um Testrezepturen mit dem silanterminierten Polyurethan-Klebstoff ST 61 in Analogie zu Beispiel 1B herzustellen. Die Inhaltsstoffe sind in der nächsten Tabelle dargestellt.

Beispiele 2B bis 6B:

Herstellung der Klebstoffzusammensetzungen

Beispiel Nr.	2B	3B	4B	5B	6B
Edukte	Einwaage [g]	Einwaage [g]	Einwaage [g]	Einwaage [g]	Einwaage [g]
Polymer ST61	365,5	365,5	365,5	365,5	365,5
Phthalat-Weichmacher	145,3	145,3	145,3	145,3	145,3
Kreide, beschichtet mit Stearinsäure	444,4	444,5	444,5	444,5	444,5
AEROSIL® R 202	30,4	30,4	30,4	30,4	30,4
Dynasylan® VTMO	14,3	14,3	14,3	14,3	14,3
Aminofunktionelles Silan	11,23 (Oligomer 2A)	11,23 (Oligomer 3A)	11,23 (Oligomer 4A)	11,23 (Oligomer 5A)	11,23 (Oligomer 6A)
Dibutylzinn-di-neodecanoat	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61

[0039] Die Herstellung des Masterbatches und des fertig formulierten Klebstoffes der Beispiele 2B bis 6B erfolgte wie in Beispiel 1B beschrieben. Die anwendungstechnischen Tests erfolgten aus der Kartusche enthaltend die jeweiligen Klebstoffformulierungen.

Beispiele 2C bis 6C:

Anwendungstechnische Versuche

[0040] In Analogie zu Beispiel 1C wurden anwendungstechnische Versuche durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen dargestellt.

Beispiel Nr.	Klebstoff	Haftung auf Al oder PC oder PMMA ^{*)}	Reißdehnung auf Al oder PC oder PMMA ^{*)}	Zugfestigkeit auf Al oder PC oder PMMA ^{*)}
2C	2B	20 % verbessert gegenüber AMMO (auf Al)	20 % geringer gegenüber AMMO (auf Al)	Keine Veränderung gegenüber AMMO (auf Al)
3C	3B	32 % verbessert gegenüber AMMO (auf PC)	Keine Veränderung gegenüber AMMO (auf PC)	Keine Veränderung gegenüber AMMO (auf PC)
4C	4B	7 % verbessert gegenüber AMMO (auf PC)	25 % verbessert gegenüber AMMO (auf PC)	8 % verbessert gegenüber AMMO (auf PC)
5C	5B	165 % verbessert gegenüber AMMO (auf PMMA)	Keine Veränderung gegenüber AMMO (auf PMMA)	Keine Veränderung gegenüber AMMO (auf PMMA)
6C	6B	25 % verbessert gegenüber AMMO (auf PMMA)	7 % verbessert gegenüber AMMO (auf PMMA)	Keine Veränderung gegenüber AMMO (auf PMMA)

Beispiel Nr.	Klebstoff/Klebstoffverbindung ^{*)}	180° Zugscherfestigkeit (erfindungsgemäß/bei Anwesenheit von AMMO)	Reißdehnung (erfindungsgemäß/bei Anwesenheit von AMMO)	Zugfestigkeit (erfindungsgemäß/bei Anwesenheit von AMMO)
2C	2B/Al/Al	4,37 N/mm ² /3,71 N/mm ²	200 %/172 %	3,34 N/mm ² /3,16 N/mm ²

3C	3B/PC/PC	3,59 N/mm ² /2,73 N/mm ²	157 %/172 %	3,56 N/mm ² /3,16 N/mm ²
4C	4B/PC/PC	2,91 N/mm ² /2,73 N/mm ²	215 %/172 %	23,41 N/mm ² /3,16 N/mm ²
5C	5B/PMMA/PMMA	3,29 N/mm ² /1,25 N/mm ²	nicht bestimmt	nicht bestimmt
6C	6B/PMMA/PMMA	1,54 N/mm ² /1,25 N/mm ²	183 %/172 %	3,23 N/mm ² /3,16 N/mm ²

^{*)} Al = Aluminium; PC = Polycarbonat; PMMA = Polymethylmethacrylat

Beispiele 7A bis 17A:

[0041] Ferner wurden in Analogie zur Vorgehensweise des Beispiels 1A, vgl. dazu auch die Beispiele 2A bis 6A, weitere erfindungsgemäße aminopropyl-funktionelle Siloxan-Oligomere (Co-Oligomere) hergestellt; die dabei zugrunde gelegten molaren Verhältnisse der jeweils eingesetzten Alkoxysilane sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

Beispiel Nr.	Oligomer Nr.	Komponente A	Komponente B	molares Einsatzstoffverhältnis A zu B
7A	7	AMMO	OCTMO	1 zu 1
8A	8	AMMO	OCTMO	3 zu 1
9A	9	AMMO	IBTMO	1 zu 1
10A	10	AMMO	IBTMO	3 zu 1
11A	11	DAMO	OCTMO	1 zu 1
12A	12	DAMO	OCTMO	3 zu 1
13A	13	TRIAMO	OCTMO	3 zu 1
14A	14	DAMO	IBTMO	1 zu 1
15A	15	DAMO	IBTMO	3 zu 1
16A	16	DAMO	OCTMO	1 zu 6,5
17A	17	TRIAMO	OCTMO	1 zu 6,5

Beispiele 7C bis 10C:

[0042] In weiteren anwendungstechnischen Versuchen wurde in Anlehnung an Beispiel 1C das Haftvermögen von STPU-Klebstoffformulierungen auf Klebverbindungen PC/PC getestet, wobei diese in Analogie zu Beispiel 1B hergestellt wurden und dabei an Stelle von Oligomer 1 jeweils ein Oligomer aus der Reihe 7 bis 10 sowie zum Vergleich mit AMMO (monomer) als Standard eingesetzt wurden. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

Beispiel Nr.	Silan bzw. Oligomer Nr.	180°-Zugscherfestigkeit [N/mm ²]
Standard	AMMO	2,73
7C	7	3,36
8C	8	3,18
9C	4	3,07
10C	5	3,48

Beispiele 11C bis 15C:

[0043] In weiteren anwendungstechnischen Versuchen wurde in Anlehnung an Beispiel 1C das Haftvermögen von STPU-Klebstoffformulierungen auf Klebverbindungen PMMA/PMMA getestet, wobei diese in Analogie zu

Beispiel 1B hergestellt wurden und dabei an Stelle von Oligomer 1 jeweils ein Oligomer aus der Reihe 11 bis 15 sowie zum Vergleich mit AMMO (monomer) als Standard eingesetzt wurden. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

Beispiel Nr.	Silan bzw. Oligomer Nr.	180°-Zugscherfestigkeit [N/mm ²]
Standard	AMMO	1,25
11C	11	1,45
12C	12	2,00
13C	13	1,52
14C	14	1,54
15C	15	1,56

Beispiele 16C und 17C:

[0044] In weiteren anwendungstechnischen Versuchen wurde in Anlehnung an Beispiel 1C das Haftvermögen von STPU-Dichtmassenformulierungen auf Klebverbindungen PC/PC getestet, wobei diese in Anlehnung an Beispiel 1B hergestellt wurden und dabei jeweils ein Oligomer aus der Reihe 16 bis 17 sowie zum Vergleich mit einem Oligomer ausgehend von AMMO und PTMO gemäß EP 0 997 469 A2 als Standard eingesetzt wurden; die Zusammensetzung der STPU-Dichtmassenformulierungen ist in der nachstehenden Tabelle aufgeführt; ferner sind in der danach folgenden Tabelle die Ergebnisse der diesbezüglichen anwendungstechnischen Tests zusammengestellt:

Edukte für STPU-Dichtmassenformulierung	Einwaage [g]
Polymer ST 75	101,02
Phthalat-Weichmacher	40,6
Kreide beschichtet mit Stearinsäure	131,32
Dynasylan® VTMO	4,2
AMMO/PTMO-Oligomer als Vergleichsbeispiel bzw. Oligomer 16 bzw. 17	2,8
Dibutylzinn dineodecanoat	0,056

Beispiel Nr.	Oligomer Nr.	180°-Zugscherfestigkeit [N/mm ²]
Standard	AMMO/PTMO-Oligomer	1,6
16C	16	2,2
17C	17	2,2

Beispiele 18C bis 22C:

[0045] In weiteren anwendungstechnischen Versuchen wurde in Anlehnung an Beispiel 1C das Haftvermögen von MS-Klebstoffformulierungen auf Klebverbindungen PC/PC getestet, wobei diese in Anlehnung an Beispiel 1B hergestellt wurden und dabei jeweils ein Oligomer aus der Reihe 8, 9, 11, 12, 15 sowie zum Vergleich mit AMMO (monomer) als Standard eingesetzt wurden; die Zusammensetzung der MS-Klebstoffformulierungen ist in der nachstehenden Tabelle aufgeführt; ferner sind in der danach folgenden Tabelle die Ergebnisse der diesbezüglichen anwendungstechnischen Tests zusammengestellt:

Edukte für MS-Klebstoffformulierung	Einwaage [g]
MS-Polymer S303H	65,1
Phthalat-Weichmacher	47,3
Kreide beschichtet mit Stearinsäure	124,98
AEROSIL® R 202	15,6

Dynasytan® VTMO	2,6
Dynasytan® AMMO als Vergleichsbeispiel bzw. Oligomer	3,9
Dibutylzinn dineodecanoat	0,52

Beispiel Nr.	Silan bzw. Oligomer Nr.	180°-Zugscherfestigkeit [N/mm ²]
Standard	AMMO	1,35
18C	11	1,65
19C	8	1,71
20C	12	1,62
21C	15	1,59
22C	9	1,83

[0046] Die vorliegenden anwendungstechnischen Beispiele belegen insbesondere die überraschende, vorteilhafte Anwendung erfindungsgemäßer funktioneller Alkoxysiloxanligomergemische, wie sie aus den Beispielen 1A bis 17A zu entnehmen sind.

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

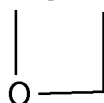
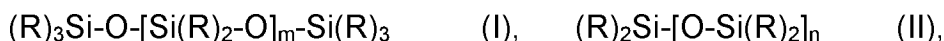
- DE 3840220 A1 [0002]
- EP 0997469 A2 [0003, 0003, 0044]
- EP 1304345 A2 [0003, 0003]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- „Strukturuntersuchungen von oligomeren und polymeren Siloxanen durch hochauflösende ²⁹Si-Kernresonanz“, H.-G. Horn, H. Ch. Marsmann, Die Makromolekulare Chemie 162 (1972), 255–267 [0018]
- „Über die ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR chemischen Verschiebungen einiger linearer, verzweigter und cyclischer Methyl-Siloxan-Verbindungen“, G. Engelhardt, H. Jancke; J. Organometal. Chem. 28 (1971), 293–300 [0018]
- „Chapter 8 – NMR spectroscopy of organosilicon compounds“, Elizabeth A. Williams, The Chemistry of Organic Silicon Compounds, 1989 John Wiley & Sons Ltd, 511–533 [0018]
- DIN EN ISO 527 [0034]
- DIN EN 1465 [0034]

Patentansprüche

1. Gemisch enthaltend kettenförmige Aminopropyl-funktionelle Alkoxysiloxane der allgemeinen Formel I und/oder cyclische Aminopropyl-funktionelle Alkoxysiloxane der allgemeinen Formel II



in denen die Gruppen R unabhängig voneinander aus

(i) Aminopropyl-funktionellen Gruppen der Formeln

$-(CH_2)_3-NH_2$, $-(CH_2)_3-NH(CH_2)_2-NH_2$ und/oder $-(CH_2)_3-NH(CH_2)_2-NH(CH_2)_2-NH_2$,

(ii) Methoxy- und/oder Ethoxy -Gruppen und

(iii) optional Butyl- oder Octyl-Gruppen bestehen,

m eine ganze Zahl von 2 bis 30 und n eine ganze Zahl von 3 bis 30 sind, wobei an ein Siliciumatom einer Verbindung der Formel I sowie II höchstens eine Aminopropyl-funktionelle Gruppe gebunden ist, und wobei der Quotient aus dem molaren Verhältnis von Si zu Alkoxy-Gruppen mindestens 0,3 beträgt.

2. Gemisch nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die einzelnen Gruppen R in den Verbindungen der Formeln I sowie II unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe der Reste 3-Aminopropyl, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl, N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyl, Methoxy, Ethoxy, i-Butyl, n-Butyl, i-Octyl, n-Octyl.

3. Gemisch nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die einzelnen Gruppen R in den Verbindungen der Formeln I sowie II eines Gemischs der Aminoalkyl-funktionellen Siloxan-Oligomere die Reste

– 3-Aminopropyl und Methoxy,

– 3-Aminopropyl und Ethoxy,

– N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl und Methoxy,

– N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl und Ethoxy,

– N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyl und Methoxy,

– N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyl und Ethoxy,

– 3-Aminopropyl, i-Butyl und Methoxy,

– 3-Aminopropyl, i-Butyl und Ethoxy,

– N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl, i-Butyl und Methoxy,

– N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl, i-Butyl und Ethoxy,

– N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyl, i-Butyl und Methoxy,

– N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyl, i-Butyl und Ethoxy,

– 3-Aminopropyl, n-Butyl und Methoxy,

– 3-Aminopropyl, n-Butyl und Ethoxy,

– N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl, n-Butyl und Methoxy,

– N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl-n-Butyl und Ethoxy,

– N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyl, n-Butyl und Methoxy,

– N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyl, n-Butyl und Ethoxy,

– 3-Aminopropyl, i-Octyl und Methoxy,

– 3-Aminopropyl, i-Octyl und Ethoxy,

– N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl, i-Octyl und Methoxy,

– N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl, i-Octyl und Ethoxy,

– N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyl, i-Octyl und Methoxy,

– N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyl, i-Octyl und Ethoxy,

– 3-Aminopropyl, n-Octyl und Methoxy,

– 3-Aminopropyl, n-Octyl und Ethoxy,

– N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl, n-Octyl und Methoxy,

– N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl, n-Octyl und Ethoxy,

– N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyl, n-Octyl und Methoxy

oder

– N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyl, n-Octyl und Ethoxy

darstellen.

4. Gemisch nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Gemisch einen Siedepunkt bei 1 atm Druck von größer als 200 °C aufweist.

5. Gemisch nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Gemisch einen Flammpunkt von größer als 100 °C aufweist.

6. Gemisch nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Aminoalkyl-funktionellen Siloxan-Oligomere ein Gemisch im Wesentlichen auf kettenförmigen Siloxanen und/oder verzweigten Siloxanen der allgemeinen Formeln I bzw. II basiert, wobei der Gehalt an Alkoxygruppen zwischen 0,1 und 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 60 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 5 und 50 Gew.-%, und der Gehalt an freiem Alkohol im Gemisch, insbesondere Methanol und/oder Ethanol, < 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 3 Gew.-%, besonders vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Siloxan-Oligomeren-gemisches, beträgt.

7. Verfahren zur Herstellung eines Gemischs nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass man

- als Komponente A mindestens ein 3-Aminopropyl-funktionelles Trialkoxysilan, mindestens ein N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl-funktionelles Trialkoxysilan und/oder mindestens ein N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyltrialkoxysilan und optional als Komponente B mindestens ein Butyltrialkoxysilan oder ein Octyltrialkoxysilan einsetzt, wobei Alkoxy jeweils Methoxy oder Ethoxy bedeutet,
- die Komponenten A und optional B nacheinander oder in Mischung unter Einsatz von 0,7 bis 1,2 mol Wasser pro 1 mol Si und der 0,1- bis 0,5fachen Gewichtsmenge an Methanol und/oder Ethanol, bezogen auf die eingesetzten Alkoxysilane, bei einer Temperatur von 60 bis 80 °C gezielt hydrolysiert sowie kondensiert bzw. cokondensiert, optional in Gegenwart eines Hydrolyse- bzw. Kondensationskatalysators, und
- nachfolgend den eingesetzten sowie bei der Umsetzung freigewordenen Alkohol bei Normaldruck oder unter vermindertem Druck und einer Sumpftemperatur bis 90 °C destillativ aus dem Produktgemisch entfernt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass man als Komponenten A und optional B

- 3-Aminopropyltrimethoxysilan,
- 3-Aminopropyltriethoxysilan,
- N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan,
- N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilan,
- N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyltrimethoxysilan,
- N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyltriethoxysilan,
- 3-Aminopropyltrimethoxysilan und i-Butyltrimethoxysilan,
- 3-Aminopropyltriethoxysilan und i-Butyltriethoxysilan,
- N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan und i-Butyltrimethoxysilan,
- N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilan und i-Butyltriethoxysilan,
- N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyltrimethoxysilan und i-Butyltrimethoxysilan,
- N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyltriethoxysilan und i-Butyltriethoxysilan,
- 3-Aminopropyltrimethoxysilan und n-Butyltrimethoxysilan,
- 3-Aminopropyltriethoxysilan und n-Butyltriethoxysilan,
- N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan und n-Butyltrimethoxysilan,
- N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilan und n-Butyltriethoxysilan
- N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyltrimethoxysilan und n-Butyltrimethoxysilan,
- N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyltriethoxysilan und n-Butyltriethoxysilan
- 3-Aminopropyltrimethoxysilan und i-Octyltrimethoxysilan,
- 3-Aminopropyltriethoxysilan und i-Octyltriethoxysilan,
- N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan und i-Octyltrimethoxysilan,
- N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilan und i-Octyltriethoxysilan,
- N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyltrimethoxysilan und i-Octyltrimethoxysilan,
- N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyltriethoxysilan und i-Octyltriethoxysilan,
- 3-Aminopropyltrimethoxysilan und n-Octyltrimethoxysilan,
- 3-Aminopropyltriethoxysilan und n-Octyltriethoxysilan,
- N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan und n-Octyltrimethoxysilan,
- N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilan und n-Octyltriethoxysilan
- N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyltrimethoxysilan und n-Octyltrimethoxysilan
- oder
- N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyltriethoxysilan und n-Octyltriethoxysilan

einsetzt.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Komponenten A und B in einem molaren Verhältnis von 1 zu 0 bis 1 zu 7 einsetzt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass man als Hydrolyse- bzw. Kondensationskatalysators Chlorwasserstoff (HCl) bevorzugt in einer Menge von 0 bis 0,5 Gew.-% HCl, bezogen auf eingesetzte Menge an Komponenten A und optional B, einsetzt.

11. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 6 erhältlich nach einem der Ansprüche 7 bis 10.

12. Verwendung eines Gemischs nach einem der Ansprüche 1 bis 6 oder hergestellt nach einem der Ansprüche 7 bis 10 oder erhältlich nach Anspruch 11 in Klebstoffe und/oder in Dichtstoffe.

13. Verwendung nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass Verklebungen von Holz, Glas, Metallen, Kunststoffen, lackierten Oberflächen und/oder mineralischen Untergründen erzeugt werden, insbesondere Verklebungen von Metall- und Kunststoffteilen, Verklebungen von mehreren Kunststoffteilen, Verklebungen von Holz- und Kunststoffteilen, Verklebungen von Glas- und Metall- und/oder Kunststoffteilen, Verklebungen von mineralischen Untergründen und Metallen und/oder Kunststoffteilen, ganz besonders bevorzugt Verklebungen, bei denen als Metall Aluminium eingesetzt wird und als Kunststoff Polyolefin, Polycarbonat und/oder Poly(meth)acrylat, Polyvinylchlorid, Polycarbonat und/oder Polymethylmethacrylat.

14. Verwendung nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Verklebungen im Innen- und Außenbereich insbesondere für Anwendungen im Fahrzeug-, Container-, Apparate- und Schiffsbau, im Innenausbau von Immobilien sowie im Fenster- und Türenbau erfolgen

15. Verwendung nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Verklebungen bei der Herstellung von Schutzverglasungen, von Sandwichverklebungen, von Leuchtenabdeckungen, Lampenfassungen, Schalterteilen, Bedienungsknöpfen und im Fensterbau erfolgen.

Es folgen keine Zeichnungen