

(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
16. April 2009 (16.04.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/047070 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07F 7/18 (2006.01)

(DE). DELICA, Sabine [DE/DE]; Wimbachtalstr. 6,
81825 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/061960

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

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. September 2008 (10.09.2008)

(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, 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, PG,
PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 000 833.5 8. Oktober 2007 (08.10.2007) DE

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

(72) Erfinder; und

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MINGE, Oliver
[DE/DE]; Schmellerstr. 15/IV, 80337 München (DE).
BALL, Peter [DE/DE]; Kettelerstr. 11, 84547 Emmerting

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: SILANE-SUBSTITUTED RAFT-REAGENTS AND SILANE-CROSS-LINKABLE POLYMERS

(54) Bezeichnung: SILAN-SUBSTITUIERTE RAFT-REAGENZIEN UND SILAN-VERNETZBARE POLYMERE

(57) Abstract: The invention relates to silane-substituted RAFT reagents of general formulae $R^1_n(OR^2)_{3-n}Si-L^1-R^f-R^3$ (1a), $R^1_n(OR^2)_{3-n}Si-L^1-R^f-L^2-Si(OR^2)_{3-n}R^1_n$ (1b), and $R^1_n(OR^2)_{3-n}Si-L^1-R^f-L^2-R^f-L^3-Si(OR^2)_{3-n}R^1_n$ (1c), wherein R^1 , R^2 and R^3 represent, independently from each other, hydrogen atoms or monovalent C_1 - C_{20} -hydrocarbon radicals, that are optionally substituted with -CN, -NCO, -NR¹₂, -COOH, -COOR¹, -PO(OR¹)₂, -halogen, -acyl, -epoxy, -SH, -OH or CONR¹₂, and in which optionally one or more, carbon atoms that are not adjacent to each other are substituted with the groups -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCOO-, CONR¹₂-, -S-, -CSS-, -CSO-, -COS- or NR¹₂-, -N= or P=, n being, respectively, a whole number having a value of between 0 to 2, L¹, L² and L³ are respectively, independent of each other, linear or cyclic, divalent C_1 - C_{20} -hydrocarbon radicals, that are optionally substituted with -CN, -NCO, -NR¹₂, -COOH, -COOR¹, -PO(OR¹)₂, -halogen, -acyl, -epoxy, -SH, -OH or CONR¹₂, and in which, optionally, one or more carbon atoms that are not adjacent to each other are substituted with the groups -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCOO-, CONR¹₂-, -S-, -CSS-, -CSO-, -COS- or NR¹₂-, -N= or P=, and R^f is a divalent RAFT-reactive group. The invention also relates to silane-cross-linkable polymers that are obtained by radically initiated polymerisation of A) one or more ethylenically unsaturated monomers selected from the group consisting of (meth) acryl acid ester, vinyl ester, vinyl aromates, olefine, 1,3-diene, vinyl halogen and vinyl ether, and optionally B) one or more ethylenically unsaturated auxiliary monomers. The invention is characterised in that polymerisation takes place in the presence of one or more silane substituted RAFT-reagents.

(57) Zusammenfassung: Gegenständlicher Erfindung sind Silan-substituierte RAFT-Reagenzien der allgemeinen Formeln $R^1_n(OR^2)_{3-n}Si-L^1-R^f-R^3$ (1a), $R^1_n(OR^2)_{3-n}Si-L^1-R^f-L^2-Si(OR^2)_{3-n}R^1_n$ (1b), und $R^1_n(OR^2)_{3-n}Si-L^1-R^f-L^2-R^f-L^3-Si(OR^2)_{3-n}R^1_n$ (1c), wobei R^1 , R^2 und R^3 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder monovalente C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffreste stehen, die gegebenenfalls mit -CN, -NCO, -NR¹₂, -COOH, -COOR¹, -PO(OR¹)₂, -Halogen, -Acyl, -Epoxy, -SH, -OH oder CONR¹₂ substituiert sind, und in denen gegebenenfalls ein oder mehrere, einander nicht benachbarte Kohlenstoffatome durch Gruppen -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCOO-, CONR¹₂-, -S-, -CSS-, -CSO-, -COS- oder NR¹₂-, -N= oder P= ersetzt sind, n jeweils ganzzahlige Wertevon 0 bis 2 annimmt, L¹, L² und L³ jeweils unabhängig voneinander lineare oder cyclische,divalente C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffreste sind, die gegebenenfalls mit -CN, -NCO, -NR¹₂, -COOH, -COOR¹, -PO(OR¹)₂, -Halogen, -Acyl, -Epoxy, -SH, -OH oder CONR¹₂ substituiert sind, und in denen gegebenenfalls ein oder mehrere, einander nicht benachbarte Kohlenstoffatome durch Gruppen -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCOO-, CONR¹₂-, -S-, -CSS-, -CSO-, -COS- oder NR¹₂-, -N= oder P= ersetzt sind, und R^f jeweils eine divalente RAFT-reaktive Gruppe ist; sowie Silan-vernetzbar Polymere erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation von A) einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren ausgewählt aus der Gruppe umfassend (Meth) acrylsäureester, Vinylester, Vinylaromaten, Olefine, 1,3-Diene, Vinylhalogene und Vinylether, und gegebenenfalls B) einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Hilfsmonomeren, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in Gegenwart von einem oder mehreren Silansubstituierten RAFT-Reagenzien durchgeführt wird.

WO 2009/047070 A2



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, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

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

Silan-substituierte RAFT-Reagenzien und Silan-vernetzbare Polymere

Die vorliegende Erfindung betrifft Silan-substituierte RAFT-Reagenzien und deren Verwendung als zusätzliche Komponente bei radikalisch initiierten Polymerisationen ethylenisch ungesättigter Monomere und die dadurch erhältlichen Silan-vernetzbaren Polymere sowie deren Verwendung als polymere Bindemittel beispielsweise in Formulierungen für Lacke, Kleb- oder Dichtstoffe.

Für die Herstellung von Lacken, Kleb- oder Dichtstoffen werden polymere Bindemittel mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und in verschiedenen Formulierungen eingesetzt. Allerdings bereitet hierbei die mangelnde Verfügbarkeit niederviskoser, fließfähiger und damit gut verarbeitbarer polymerer Bindemittel weiterhin Probleme. Gängig ist die Formulierung polymerer Bindemittel unter Zusatz von organischen Lösemitteln, wobei sowohl inerte Lösemittel zum Einsatz kommen, wie beispielsweise Essigester oder Butylacetat, wie auch Reaktivverdünner, also Lösemittel, welche im Zuge der Applikation mit dem Bindemittel reagieren. Allerdings führt die Anwendung derartiger Formulierungen zu einer Belastung der Arbeitsumgebung mit organischen Lösemitteln, was entsprechende Sicherheitsvorkehrungen, beispielsweise lokale Absaugungen, erforderlich macht, die wiederum mit Kosten verbunden sind. Für den Einsatz lösemittelhaltiger Formulierungen gibt es strenge gesetzliche Auflagen. Entsprechende wässrige Systeme sind oftmals ungeeignet, da derartige Systeme in ihren Leistungskennzahlen, wie beispielsweise Wasserfestigkeit, Hydrophobie oder Glanz, deutlich gegenüber lösemittelhaltigen Formulierungen abfallen.

Deswegen besteht ein Bedarf an Formulierungen für polymere Bindemittel, die keinerlei Lösemittel enthalten (100%-Systeme). Für eine problemlose Verarbeitung sollten 100%-Systeme bei den üblichen Lagerungs- und Applikationsbedingungen niederviskos sein, d.h. bei der jeweiligen Verarbeitungstemperatur eine Viskosität von < ca. 150.000 mPas aufweisen.

Viele 100%-Systeme sind aber erst bei hohen Temperaturen ausreichend niederviskos. Derartige 100%-Systeme sind auch unter der Bezeichnung hotmelts bekannt. Bei anderen, bei Raumtemperatur niederviskosen 100%-Systemen beruht die Haftung aber auf Mechanismen, die oftmals für bestimmte Anwendungen nicht gangbar sind, wie etwa UV-Aktivierung oder Systeme auf Basis von Cyanacrylaten, wie sie beispielsweise in gängigen Sekundenklebern zum Einsatz kommen.

10

Ein weiteres Problem besteht in der Ausstattung polymerer Bindemittel mit vernetzbaren Gruppen. Bei der Applikation vernetzen mit vernetzbaren Gruppen versehene polymere Bindemittel üblicherweise unter Verfilmung, so dass Lacke, Kleb- oder Dichstoffe mit der gewünschten Härte, Unlöslichkeit oder einer guten Haftung erhalten werden. Als vernetzbare Gruppen sind beispielsweise mit hydrolysierbaren Resten substituierte Silane üblich, wie beispielsweise mit Alkoxyresten substituierte Silane. Die Vernetzung von derartigen, Silan-vernetzenden Polymeren kann in Gegenwart von Feuchtigkeit durch Hydrolyse der hydrolysierbaren Gruppen und anschließender Kondensation unter Ausbildung von Siloxanbrücken erfolgen.

15
20

Die Verwendung entsprechender Silan-vernetzbarer Polymere als polymere Bindemittel ist beispielsweise aus der US-A 3706697, US-A 4526930, EP-A 1153979, DE-OS 2148457, EP-A 327376, GB 1407827, DE-A 10140131 oder der EP-A 1308468 bekannt, wobei die vernetzbaren Silangruppen bei den dort offenbarten Ausführungsformen undefiniert, d.h. an beliebigen Positionen, an das polymere Bindemittel gebunden sind.

25
30

Vorteilhaft sind dagegen Silan-vernietzbare Polymere, in denen die vernetzbaren Silangruppen an bestimmten, definierten Positionen an das Polymer gebunden sind, wie dies beispielsweise bei Silan-terminierten Polymeren der Fall ist, bei denen ein oder beide Enden einer Polymerkette vernetzbare Silangruppen tragen. In Folge der definierten Funktionalisierung der Silan-terminierten Polymere entstehen im Zuge ihrer Vernetzung ein-

35

heitlichere und definiertere Netzwerke, was sich vorteilhaft auf die Applikationseigenschaften auswirkt und beispielsweise eine höhere Elastizität, Stabilität oder eine verbesserte Haftung bewirkt. Silan-terminierte Polymere sind beispielsweise in der WO-A 06122684, WO-A 05100482, WO-A 05054390, US-AA 2003216536, US-A 6162938, WO-A 9009403 oder der US-A 6001946 beschrieben und werden bisher durch polymeranaloge Umsetzungen von Polymeren mit Silanen hergestellt. Das definierte Einbringen der Silanfunktionalitäten in die Polymere erfordert also einen eigenen Reaktionsschritt. Effektiver wäre es dagegen, wenn die Polymere im Zuge ihrer Herstellung mit Silanen terminiert würden. Die Verknüpfung der Silane mit den Polymeren erfolgt meist durch Kondensations- oder Additionsreaktionen. Hierzu müssen die Polymere allerdings geeignete funktionelle Gruppen tragen. Dies ist beispielsweise bei Kondensationspolymeren wie Polyurethanen oder Polyestern gegeben. Für Polymere erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren (Vinylpolymere) ist diese Voraussetzung für gewöhnlich nicht erfüllt, so dass Silan-terminierte polymere Bindemittel von Vinylpolymeren auf diese Weise nicht zugänglich sind.

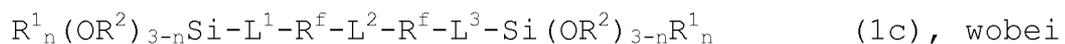
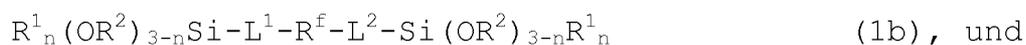
Vor diesem Hintergrund bestand die Aufgabe, Silan-vernetzbare Polymere bereitzustellen, die im Zuge ihrer Herstellung durch radikalisch initiierte Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren mit Silangruppen an den Polymerkettenenden terminiert werden. Zudem sollten sich die Silan-vernetzbaren Polymere als polymere Bindemittel zur Herstellung von beispielsweise lösemittelfreien, bei Raumtemperatur niederviskosen 100%-Systemen für Klebstoff-, Dichtstoff- oder Lackanwendungen eignen.

Überraschenderweise wurde diese Aufgabe durch radikalisch initiierte Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Silan-substituierten RAFT-Reagenzien gelöst.

Die Abkürzung RAFT steht für „reversible addition-fragmentation chain transfer“. RAFT-Reagenzien sind Spezies, die sich rever-

sibel an polymerisationsaktive Radikalspezies addieren und dabei gleichzeitig eine andere polymerisationsaktive Radikalspezies freisetzen oder aber eine Zwischenstufe generieren, die wiederum eine polymerisationsaktive Radikalspezies freizusetzen
 5 vermag. RAFT-Reagenzien enthalten RAFT-reaktive Gruppen wie beispielsweise Thiocarbonylthio-Verbindungen, die gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste tragen. Die Durchführung von radikalisch initiierten Polymerisationsreaktionen in Gegenwart von RAFT-Reagenzien (RAFT-Reaktionen) bewirkt,
 10 dass die Ketten der so erhältlichen Polymere im Wesentlichen mit Resten terminiert sind, die von RAFT-Reagenzien stammen. RAFT-Reaktionen sind also kontrolliert ablaufende radikalisch initiierte Polymerisationsreaktionen von ethylenisch ungesättigten Monomeren. RAFT-Reaktionen wie auch RAFT-reaktive Gruppen sind dem Fachmann beispielsweise aus G. Moad, E. Rizzardo, Aust. J. Chem. 2005, 58, 379-410 bekannt. Silan-substituierte RAFT-Reagenzien sind jedoch nicht beschrieben. Dementsprechend ist auch nicht beschrieben, ob Silan-substituierte RAFT-Reagenzien geeignet sind, Silan-Funktionalitäten in Polymere einzubringen.
 20

Ein Gegenstand der Erfindung sind Silan-substituierte RAFT-Reagenzien der allgemeinen Formeln



30

R^1 , R^2 und R^3 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder monovalente C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffreste stehen, die gegebenenfalls mit $-CN$, $-NCO$, $-NR^1_2$, $-COOH$, $-COOR^1$, $-PO(OR^1)_2$, $-Halogen$, $-Acyl$, $-Epoxy$, $-SH$, $-OH$ oder $-CONR^1_2$

35

substituiert sind,

und in denen gegebenenfalls ein oder mehrere, einander nicht benachbarte Kohlenstoffatome durch Gruppen $-O-$, $-CO-$, $-COO-$,

-OCO-, -OCOO-, -CONR¹-, -S-, -CSS-, -CSO-, -COS- oder -NR¹-
, -N= oder -P= ersetzt sind,

n jeweils ganzzahlige Werte von 0 bis 2 annimmt,

L¹, L² und L³ jeweils unabhängig voneinander lineare oder cycli-
sche, divalente C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffreste sind, die ge-
gebenenfalls mit -CN, -NCO, -NR¹₂, -COOH, -COOR¹, -PO(OR¹)₂,
-Halogen, -Acyl, -Epoxy, -SH, -OH oder -CONR¹₂ substituiert
sind,

und in denen gegebenenfalls ein oder mehrere, einander nicht
benachbarte Kohlenstoffatome durch Gruppen -O-, -CO-, -COO-,
-OCO-, -OCOO-, -CONR¹-, -S-, -CSS-, -CSO-, -COS- oder -NR¹-,
-N= oder -P= ersetzt sind, und

R^f jeweils eine divalente RAFT-reaktive Gruppe ist.

Die einzelnen Reste R¹, R², R³ und die Gruppen L¹, L², L³ sowie
R^f und n der Formeln (1a), (1b) und (1c) können ihre Bedeutung
jeweils unabhängig voneinander annehmen.

Bevorzugte RAFT-reaktive Gruppen R^f sind Trithiocarbonat (-S-
C(=S)-S-), Xanthogenat (-O-C(=S)-S-) oder Dithiocarbamate
(-NR¹-C(=S)-S-), wobei R¹ für Reste entsprechend der obigen De-
finition stehen kann. Besonders bevorzugte RAFT-reaktive Grup-
pen R^f sind Xanthogenat (-O-C(=S)-S-) oder Dithiocarbamate (-
NR¹-C(=S)-S-), wobei R¹ für ein Wasserstoffatom oder für einen
gegebenenfalls substituierten Cyclohexyl- oder Phenylrest stehen
kann.

Bevorzugte Reste R¹ und R² der Formeln (1a), (1b) und (1c) sind
Methyl, Ethyl, Phenyl oder Cyclohexyl.

Bevorzugte Reste R³ sind Methyl, Ethyl, Phenyl, Cyclohexyl,
-CH₂-CO-OR¹ (Acylester) und -CH(CH₃)CO-OR¹ (Propionylester), wo-
bei R¹ für die oben angegebenen Reste steht. Besonders bevor-
zugte Reste R³ sind Methyl, Ethyl, Acylmethylester, Acylethy-
lester, Propionylmethylester und Propionylethylester.

Bevorzugte Werte für n sind 0 oder 1.

Bevorzugte Gruppen L^1 , L^2 oder L^3 sind Alkylen, Bis(acyl)-Dioxyalkylen, Bis(acyl)-Diaminoalkylen, Bis(propionyl)-Dioxyalkylen, Bis(propionyl)-Diaminoalkylen, Alkylen-S(C=O)-CH(R^2)-, Alkylen-N(R^1)-(C=O)-CH(R^2)-, Bis(alkylen-acyl)-Dioxyalkylen, wobei die jeweiligen Alkylen-Einheiten jeweils unabhängig voneinander vorzugsweise für lineare oder cyclische, divalente, gegebenenfalls mit einem oder mehreren Resten R^1 substituierte C_1 - C_{10} -Kohlenwasserstoffreste stehen und R^1 sowie R^2 für Reste entsprechend den obigen Definitionen stehen. Acyl steht für $-C(R^2)_2-(C=O)$ -Einheiten, wobei R^2 für Reste entsprechend den obigen Definitionen steht.

Besonders bevorzugte Gruppen L^1 , L^2 oder L^3 sind Methylen, Ethylen, Propylen, 1,4-Bis(acyl)-Dioxybutylen, 1,5-Bis(acyl)-Dioxypentylen, 1,6-Bis(acyl)-Dioxyhexylen, 1,6-Bis(acyl)-Diaminohexylen, 1,4-Bis(propionyl)-Dioxybutylen, 1,5-Bis(propionyl)-Dioxypentylen, 1,6-Bis(propionyl)-Dioxyhexylen, 1,6-Bis(propionyl)-Diaminohexylen, Acyl-N-Cyclohexyl-Propylen, Acyl-N-Cyclohexyl-Methylen, Acyl-N-Phenyl-Propylen, Acyl-N-Phenyl-Methylen, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}(\text{C}=\text{O})-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ oder $-(\text{H}_3\text{C})\text{CH}-(\text{O}=\text{C})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}(\text{CH}_3)-$.

In bevorzugten Silan-substituierten RAFT-Reagenzien der Formeln (1a), (1b) und (1c) werden die einzelnen Reste oder Gruppen bzw. n ausgewählt aus der Liste enthaltend $n=0$; R^2 ausgewählt aus der Gruppe umfassend Methyl und Ethyl; R^3 ausgewählt aus der Gruppe umfassend Methyl, Ethyl, Acylmethylester, Propionylmethylester, Acylethylester und Propionylethylester; L^1 , L^2 und L^3 jeweils unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe umfassend Methylen, Propylen, Alkylen-S(C=O)-CH(R^2)-, Alkylen-N(R^1)-(C=O)-CH(R^2)-, Acyl-N-Cyclohexyl-Propylen, Acyl-N-Cyclohexyl-Methylen, Acyl-N-Phenyl-Propylen und Acyl-N-Phenyl-Methylen; und R^f ausgewählt aus der Gruppe umfassend Xanthogenat und Dithiocarbamate, insbesondere N-Cyclohexyl-Dithiocarbamate und N-Phenyl-Dithiocarbamate.

Besonders bevorzugt sind Silan-sustituierte RAFT-Reagenzien der Formeln (1a) oder (1b).

In bevorzugten Silan-substituierten RAFT-Reagenzien der Formel (1a) ist R^2 =Methyl, $n=0$, L^1 =Propylen, R^f =Dithiocarbamat und R^3 =Acylmethylester; R^2 =Ethyl, $n=0$, L^1 =Propylen, R^f =Dithiocarbamat und R^3 =Acylmethylester; R^2 =Methyl, $n=0$, L^1 =Propylen, R^f =Dithiocarbamat und R^3 =2-Propionylmethylester; R^2 =Methyl, $n=0$, L^1 =Methylen, R^f =Dithiocarbamat und R^3 =Acylmethylester; R^2 =Methyl, $n=0$, L^1 =Methylen, R^f =Dithiocarbamat und R^3 =2-Propionylmethylester; R^2 =Methyl, $n=0$, L^1 =Propylen, R^f =N-Cyclohexyl-Dithiocarbamat und R^3 =Acylmethylester; R^2 =Ethyl, $n=0$, L^1 =Propylen, R^f =N-Cyclohexyl-Dithiocarbamat und R^3 =Acylmethylester; R^2 =Methyl, $n=0$, L^1 =Propylen, R^f =N-Cyclohexyl-Dithiocarbamat und R^3 =2-Propionylmethylester; R^2 =Methyl, $n=0$, L^1 =Methylen, R^f =N-Cyclohexyl-Dithiocarbamat und R^3 =Acylmethylester; R^2 =Methyl, $n=0$, L^1 =Methylen, R^f =N-Cyclohexyl-Dithiocarbamat und R^3 =2-Propionylmethylester; R^2 =Methyl, $n=0$, L^1 =Propylen, R^f =N-Phenyl-Dithiocarbamat und R^3 =Acylmethylester; R^2 =Ethyl, $n=0$, L^1 =Propylen, R^f =N-Phenyl-Dithiocarbamat und R^3 =Acylmethylester; R^2 =Methyl, $n=0$, L^1 =Propylen, R^f =N-Phenyl-Dithiocarbamat und R^3 =2-Propionylmethylester; R^2 =Methyl, $n=0$, L^1 =Methylen, R^f =N-Phenyl-Dithiocarbamat und R^3 =Acylmethylester; oder R^2 =Methyl, $n=0$, L^1 =Methylen, R^f =N-Phenyl-Dithiocarbamat und R^3 =2-Propionylmethylester, R^2 =Methyl, $n=0$, L^1 =-CH₂-CH₂-CH₂-S(C=O)-CH(CH₃)-, R^f =Xanthogenat und R^3 =Ethyl; R^2 =Methyl, $n=0$, L^1 =-CH₂-CH₂-CH₂-NH-(C=O)-CH(CH₃)-, R^f =Xanthogenat und R^3 =Ethyl; R^2 =Methyl, $n=0$, L^1 =-CH₂-NH-(C=O)-CH(CH₃)-, R^f =Xanthogenat und R^3 =Ethyl.

30

In bevorzugten Silan-substituierten RAFT-Reagenzien der Formel (1b) ist R^2 =Methyl, $n=0$, L^1 =Propylen, R^f =N-Cyclohexyl-Dithiocarbamat und L^2 =Acyl-N-Cyclohexyl-Propylen; R^2 =Methyl, $n=0$, L^1 =Methylen, R^f =N-Cyclohexyl-Dithiocarbamat und L^2 =Acyl-N-Cyclohexyl-Methylen; R^2 =Methyl, $n=0$, L^1 =Propylen, R^f =N-Phenyl-Dithiocarbamat und L^2 =Acyl-N-Phenyl-Propylen; R^2 =Methyl, $n=0$, L^1 =Methylen, R^f =N-Phenyl-Dithiocarbamat und L^2 =Acyl-N-Phenyl-Methylen; R^2 =Methyl, $n=0$, L^1 =Propylen, R^f =-Dithiocarbamat und

35

L^2 =Acyl-N-Phenyl-Propylen; oder R^2 =Methyl, $n=0$, L^1 =Methylen, R^f =-Dithiocarbamat und L^2 =Acyl-N-Phenyl-Methylen, R^2 =Methyl, $n=0$, L^1 =Propylen, R^f =N-Cyclohexyl-Dithiocarbamat und L^2 =Acyl-S-Propylen.

5

Die Silan-sustituierten RAFT-Reagenzien sind bei Einsatz von entsprechenden, dem Fachmann bekannten Silan-substituierten Synthesebausteine nach Standardmethoden der organischen Synthesechemie zugänglich; d.h. die Silan-sustituierten RAFT-Reagenzien können ausgehend von entsprechenden Silan-substituierten Synthesebausteinen in analoger Weise wie RAFT-Reagenzien hergestellt werden, die nicht mit Silanen substituiert sind. Entsprechende Synthesen von RAFT-Reagenzien, die nicht mit Silanen substituiert sind, sind beispielsweise in G. Moad, E. Rizzardo, Aust. J. Chem. 2005, 58, 379-410 beschrieben bzw. zitiert.

15

Die Silan-substituierten RAFT-Reagenzien können als zusätzliche Komponenten bei radikalisch initiierten Polymerisationen ethylenisch ungesättigter Monomere verwendet werden. Auf diese Weise entstehen nach dem RAFT-Reaktionsmechanismus mit vernetzbaren Silangruppen terminierte Polymere. Die Silan-substituierten RAFT-Reagenzien können in reiner Form oder in Form von Lösungen in organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden.

20

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Silan-vernetzbare Polymere erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation von

25

A) einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren ausgewählt aus der Gruppe umfassend (Meth)acrylsäureester, Vinyl-ester, Vinylaromaten, Olefine, 1,3-Diene, Vinylhalogene und Vinyl-ether, und gegebenenfalls

30

B) einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Hilfsmonomeren, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in Gegenwart von einem oder mehreren Silan-substituierten RAFT-Reagenzien durchgeführt wird.

35

Bevorzugte ethylenisch ungesättigte Monomere A) aus der Gruppe Acrylsäureester oder Methacrylsäureester sind Ester von unver-

zweigigen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen. Besonders bevorzugte Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylacrylat, iso-Butylmethacrylat, t-Butylacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Norbornylacrylat. Am meisten bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylacrylat, t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Norbornylacrylat.

Bevorzugte Vinylester sind Vinylester von Carbonsäureresten mit 1 bis 15 C-Atomen. Besonders bevorzugt werden Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyl Laurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9® oder VeoVa10® (Firma Resolution). Am meisten bevorzugt sind Vinylacetat, Vinylpivalat, Vinyl Laurat und Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen.

Bevorzugte Vinylaromaten sind Styrol, alpha-Methylstyrol, die isomeren Vinyltoluole und Vinylxylole sowie Divinylbenzole. Besonders bevorzugt ist Styrol.

Ein bevorzugter Vinylether ist Methylvinylether.

Bevorzugte Olefine sind Ethen, Propen, 1-Alkylethene sowie mehrfach ungesättigte Alkene. Bevorzugte Diene sind 1,3-Butadien und Isopren. Von den Olefinen und Dienen sind Ethen und 1,3-Butadien besonders bevorzugt.

Ein bevorzugtes Vinylhalogen ist Vinylchlorid.

Am allermeisten bevorzugt werden als Monomere A) ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe umfassend Vinylacetat, Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, Vinylchlorid, Ethylen, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Styrol und 1,3-Butadien.

Bei der radikalisch initiierten Polymerisation können auch mehrere Monomere A) und gegebenenfalls mehrere Hilfsmonomere B) copolymerisiert werden, wie vorzugsweise n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat und/oder Methylmethacrylat; Styrol und ein oder mehrere Monomere aus der Gruppe umfassend Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat; Vinylacetat und ein oder mehrere Monomere aus der Gruppe umfassend Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und gegebenenfalls Ethylen; 1,3-Butadien und Styrol und/oder Methylmethacrylat.

Gegebenenfalls können jeweils 0,1 bis 20 Gew-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere A), ethylenisch ungesättigte Hilfsmonomere B) copolymerisiert werden. Bevorzugt werden pro Hilfsmonomer B) 0,5 bis 2,5 Gew-% eingesetzt. Insgesamt kann die Summe aller Hilfsmonomere B) bis zu 20 Gew-% der Monomermischung aus A) und B) ausmachen, bevorzugt sind es in Summe weniger als 10 Gew-% Hilfsmonomere B). Beispiele für Hilfsmonomere B) sind ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure und Maleinsäure; ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide und -nitrile, vorzugsweise Acrylamid und Acrylnitril; Mono- und Diester der Fumarsäure und Maleinsäure wie die Diethyl-, und Diisopropylester sowie Maleinsäureanhydrid, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren bzw. deren Salze, vorzugsweise Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure. Weitere Beispiele sind vorvernetzende Comonomere wie mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere, beispielsweise Divinyladipat, Diallylmaleat, Allylmethacrylat oder Triallylcyanurat, oder nachvernetzende Comonomere, beispielsweise Acrylamidoglykolsäure (AGA), Methylacrylamidoglykolsäuremethylester (MAGME), N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcarbamate, Alkylether wie der Isobutoxyether oder Ester des N-Methylolacrylamids, des N-Methylolmethacrylamids und des N-Methylolallylcarbamats. Geeignet sind auch epoxidfunktionelle ethylenisch ungesättigte Comonomere wie Glycidylmethacrylat und Glycidylacrylat. Genannt seien auch ethylenisch ungesättigte Monomere mit Hydroxy- oder CO-Gruppen, beispielsweise Methacrylsäure- und Acrylsäurehydro-

xyalkylester wie Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- oder Hydroxybutylacrylat oder -methacrylat sowie Verbindungen wie Diacetonacrylamid und Acetylacetoxyethylacrylat oder -methacrylat. Weiterhin seien copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Silane genannt, etwa Vinylsilane wie Vinyltrimethoxysilan oder Vinyltriethoxysilan oder (Meth)acrylsilane, wie beispielsweise GENIOSIL® GF-31 (Methacryloxypropyltrimethoxysilan), GENIOSIL® XL-33 (Methacryloxymethyltrimethoxysilan), GENIOSIL® XL-32 (Methacryloxymethyldimethylmethoxysilan), GENIOSIL® XL-34 (Methacryloxymethylmethyldimethoxysilan) und GENIOSIL® XL-36 (Methacryloxymethyltriethoxysilan) (GENIOSIL® ist ein Handelsnamen der Firma Wacker Chemie).

Die Silan-substituierten RAFT-Reagenzien und die Monomere A) sowie gegebenenfalls die Monomere B) können bei der Polymerisation in beliebigen Verhältnissen eingesetzt werden.

Die Silan-vernetzbaaren Polymere haben mindestens ein mit vernetzbaaren Silangruppen terminiertes Polymerkettenende. Bei Einsatz von RAFT-Reagenzien der Formel (1a) werden vorzugsweise Silan-vernetzbaare Polymere erhalten, die ein mit einer vernetzbaaren Silangruppe terminiertes Polymerkettenende aufweisen. Bei Einsatz von RAFT-Reagenzien der Formel (1b) oder (1c) werden vorzugsweise Silan-vernetzbaare Polymere erhalten, die zwei mit vernetzbaaren Silangruppen terminierte Polymerkettenenden aufweisen. Die Polymerkettenenden der Silan-vernetzbaaren Polymere sind beispielsweise mit den Resten $R_n^1(OR^2)_{3-n}Si-L^1-R^f-$, $R_n^1(OR^2)_{3-n}Si-L^1-$, $-R^f-L^2-Si(OR^2)_{3-n}R_n^1$, $-L^2-Si(OR^2)_{3-n}R_n^1$, $-R^f-L^2-R^f-L^3-Si(OR^2)_{3-n}R_n^1$, $-L^2-R^f-L^3-Si(OR^2)_{3-n}R_n^1$, $-R^f-L^3-Si(OR^2)_{3-n}R_n^1$ bzw. $-L^3-Si(OR^2)_{3-n}R_n^1$ terminiert, je nach dem, welches der Silan-substituierten RAFT-Reagenzien der Formeln (1a), (1b) bzw. (1c) eingesetzt wurde.

Die Auswahl der Monomere A) bzw. die Auswahl der Gewichtsanteile der einzelnen Monomere A) und gegebenenfalls der Monomere B) erfolgt vorzugsweise so, dass im allgemeinen eine Glasübergangstemperatur T_g von $\leq 60^\circ C$, vorzugsweise $-50^\circ C$ bis $+60^\circ C$ resultiert. Die Glasübergangstemperatur T_g der Polymere kann in

bekannter Weise mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) ermittelt werden. Die Tg kann auch mittels der Fox-Gleichung näherungsweise vorausberechnet werden. Nach *Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, page 123 (1956)* gilt: $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$, wobei x_n für den Massebruch (Gew.-%/100) des Monomeren n steht, und T_{gn} die Glasübergangstemperatur in Kelvin des Homopolymeren des Monomeren n ist. Tg-Werte für Homopolymerisate sind in *Polymer Handbook 2nd Edition, J. Wiley & Sons, New York (1975)* aufgeführt.

10

Die Silan-vernetzbaren Polymere können auch in Abmischungen mit weiteren Polymerisaten vorliegen. Abmischungen mit weiteren Polymerisaten enthalten neben den Silan-vernetzbaren Polymeren vorzugsweise zusätzlich Silicone oder Homo- oder Copolymerisate auf Basis von Monomeren ausgewählt aus der Gruppe umfassend Vinylester, Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Acrylnitril, Vinylchlorid, Vinylether, Olefine und Diene sowie Polyester, Polyamide, Polyether oder Polyurethane. Besonders bevorzugte Abmischungen enthalten neben den Silan-vernetzbaren Polymeren als weitere Polymerisate Silikone, Vinylchlorid-Polymerisate, Methacrylsäureester-Polymerisate, Acrylsäureester-Polymerisate, Styrol-Polymerisate, Vinylacetat-Vinylchlorid-Copolymerisate oder Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisate. Diese weiteren Polymerisate sind vorzugsweise ebenfalls Silan-vernetzbar.

25

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Silan-vernetzbaren Polymere durch radikalisch initiierte Polymerisation von

30

A) ethylenisch ungesättigten Monomeren ausgewählt aus der Gruppe umfassend (Meth)acrylsäureester, Vinylester, Vinylaromaten, Olefine, 1,3-Diene, Vinylhalogene und Vinylether, und

B) gegebenenfalls ethylenisch ungesättigten Hilfsmonomeren, dadurch gekennzeichnet, dass

35

die Polymerisation in Gegenwart von einem oder mehreren Silan-substituierten RAFT-Reagenzien durchgeführt wird.

Die Silan-vernetzbaeren Polymere sind nach dem Substanz-, Suspensions-, Emulsions- oder Lösungspolymerisationsverfahren zugänglich.

5 Bevorzugte organische Lösemittel für das Lösungspolymerisationsverfahren haben niedrige Werte für Übertragungskonstanten. Übertragungskonstanten sind Geschwindigkeitskonstanten, die die Geschwindigkeit der Übertragung einer wachsenden Polymerkette auf beispielsweise das Lösemittel angeben. Übertragungskonstanten sind beispielsweise im Polymer Handbook, J.Wiley, New York, 10 1979 aufgeführt. Besonders bevorzugte organische Lösemittel haben Übertragungskonstanten, welche bei 40°C relativ zu dem zu polymerisierenden Monomersystem um den Faktor 2×10^4 , am meisten bevorzugt um den Faktor 1×10^4 kleiner sind. Beispiele für bevorzugte Lösemittel sind Hexan, Heptan, Cyclohexan, Ethylacetat, Butylacetat oder Methoxypropylacetat sowie Methanol oder 15 Wasser.

Die Herstellung der Silan-vernetzbaeren Polymere nach den geläufigen Heterophasentechniken der Suspensions-, Emulsions- oder 20 Miniemulsionspolymerisation erfolgt in wässrigem Medium (vgl. z.B. Peter A. Lovell, M.S. El-Aasser, "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers" 1997, John Wiley and Sons, Chichester). Bevorzugt ist eine Polymerisation in Substanz, in organischer Lösung oder in wässriger Suspension. Substanzpolymerisation hat 25 den Vorteil, dass die Silan-vernetzbaeren Polymere in Form von 100%-Systemen erhalten werden. In wässriger Suspensionspolymerisation können die Silan-vernetzbaeren Polymere vorteilhafterweise in Form von Granulaten erhalten werden.

30

Die Reaktionstemperaturen betragen vorzugsweise 0°C bis 150°C, besonders bevorzugt 20°C bis 130°C, am meisten bevorzugt 30°C bis 120°C. Die Polymerisation kann diskontinuierlich oder kontinuierlich, unter Vorlage aller oder einzelner Bestandteile 35 des Reaktionsgemisches, unter teilweiser Vorlage und Nachdosierung einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches oder nach dem Dosierverfahren ohne Vorlage durchgeführt werden. Alle Dosierungen erfolgen vorzugsweise im Maße des Verbrauchs der je-

weiligen Komponente. Besonders bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem die Silan-substituierten RAFT-Reagenzien vorgelegt und die übrigen Bestandteile zudosiert werden.

- 5 Die Initiierung der Polymerisation erfolgt mittels der üblichen Initiatoren oder Redox-Initiator-Kombinationen. Beispiele für Initiatoren sind die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure, Wasserstoffperoxid, t-Butylperoxid, t-Butylhydroperoxid, Kaliumperoxodiphosphat, t-Butylperoxo-
- 10 pivalat, Cumolhydroperoxid, t-Butylperoxobenzoat, Isopropylbenzolmonohydroperoxid und Azobisisobutyronitril. Die genannten Initiatoren werden vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 4,0 Gew-% eingesetzt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren A) und B) oder in Mengen unter 20 Mol-% bezogen auf das einge-
- 15 setzte RAFT-Reagenz. Als Redox-Initiator-Kombinationen verwendet man oben genannte Initiatoren in Verbindung mit einem Reduktionsmittel. Geeignete Reduktionsmittel sind Sulfite und Bisulfite einwertiger Kationen, beispielsweise Natriumsulfit, die Derivate der Sulfoxylsäure wie Zink- oder Alkaliformaldehydsul-
- 20 foxylate, beispielsweise Natriumhydroxymethansulfinat und Ascorbinsäure. Die Reduktionsmittelmenge beträgt vorzugsweise 0,15 bis 3 Gew.-% der eingesetzten Monomeren A), B). Zusätzlich können geringe Mengen einer im Polymerisationsmedium löslichen Metallverbindung eingebracht werden, deren Metallkomponente un-
- 25 ter den Polymerisationsbedingungen redoxaktiv ist, beispielsweise auf Eisen- oder Vanadiumbasis. Besonders bevorzugte Initiatoren sind t-Butylperoxopivalat, und t-Butylperoxobenzoat, sowie die Peroxid/Reduktionsmittelkombinationen Ammoniumpersulfat/ Natriumhydroxymethansulfinat und Kaliumpersulfat/ Natrium-
- 30 hydroxymethansulfinat. Eine Übersicht über weitere geeignete Initiatoren zusätzlich zu den eben beschriebenen Vertretern findet sich im „*Handbook of Free Radical Initiators*“, E.T. Denisov, T.G. Denisova, T.S. Pokidova, 2003, Wiley Verlag.
- 35 Die zahlenmittleren Polymermassen M_n der so erhältlichen Silanvernetzbaeren Polymere hängt vom Verhältnis der Monomere A) und gegebenenfalls der Monomere B) zu den Silan-substituierten RAFT-Reagenzien während der Polymerisation ab. Eine Verringe-

5
10
15
20
25
30
35

rung des Anteils von Silan-substituierten RAFT-Reagenzien relativ zu den Monomeren A) und gegebenenfalls Monomeren B) führt zu entsprechenden Silan-vernetzba- ren Polymeren mit höheren zahlenmittleren Polymermassen M_n . Demgegenüber führt eine Erhöhung des Anteils an Silan-substituierten RAFT-Reagenzien relativ zu den Monomeren A) und gegebenenfalls Monomeren B) zu entsprechenden Silan-vernetzba- ren Polymeren mit niedrigeren zahlenmittleren Polymermassen M_n . Da die Silan-substituierten RAFT-Reagenzien und die Monomere A) sowie gegebenenfalls die Monomere B) bei der Polymerisation in beliebigen Verhältnissen eingesetzt werden können, sind die Silan-vernetzba- ren Polymere mit beliebigen zahlenmittleren Polymermassen M_n zugänglich.

15
20
25
30
35

Im Vergleich zu herkömmlichen radikalisch initiierten Polymerisationsreaktionen werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren nach dem RAFT-Reaktionsmechanismus Silan-vernetzba- re Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung erhalten. Die Molekulargewichtsverteilung kann durch den Polydispersitätsindex (PDI) ausgedrückt werden, der der Quotient der Polymermassen M_w/M_n eines Polymers ist. Die Silan-vernetzba- ren Polymere haben vorzugsweise einen PDI von 3,0 bis 1,0, besonders bevorzugt von 2,5 bis 1,0, noch mehr bevorzugt von 2,0 bis 1,0, ganz besonders bevorzugt von 1,5 bis 1,0 und am meisten bevorzugt zwischen 1,5 bis 1,1.

25
30
35

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sind also Silan-vernetzba- re Polymere mit den für Polymerisationsreaktionen typischen zahlenmittleren Polymermassen M_n , aber engen Molekulargewichtsverteilungen zugänglich.

30
35

Die Viskosität von Polymeren hängt unter anderem auch von deren Polymermasse ab. Polymere mit höherer Polymermasse haben in der Regel eine höhere Viskosität im Vergleich zu entsprechenden Polymeren mit niedrigerer Polymermasse. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sind bei entsprechender Auswahl der Reaktionsparameter Silan-vernetzba- re Polymere in Form von Feststoffen wie als Flüssigkeiten mit beliebigen Viskositäten zugänglich; d.h. es

sind hochviskose wie niedrigviskose Silan-vernetzbare Polymere zugänglich.

In Folge ihrer Herstellung mittels RAFT-Reaktionen tragen die Silan-vernetzbaren Polymere die Silan-Gruppen an den Kettenenden der Polymere und zeichnen sich also durch einen definierten Aufbau aus, was bekanntermaßen vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften bewirkt, wie beispielsweise eine höhere Elastizität, Stabilität oder eine verbesserte Haftung.

Zur Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften können den Silan-vernetzbaren Polymeren weitere Zusatzstoffe zugegeben werden. Beispiele hierfür sind ein oder mehrere Lösemittel; Filmbildehilfsmittel; Pigmentnetz- und Dispergiermittel; oberflächeneffektgebende Additive. Mit diesen oberflächeneffektgebenden Additiven können Texturen wie Hammerschlagtextur oder Orangenhauttextur erzielt werden; Antischaummittel; Substratnetzmittel; Verlaufsmittel; Haftvermittler; Trennmittel; Tenside oder hydrophobe Additive.

Die Silan-vernetzbaren Polymere eignen sich beispielsweise zur Verwendung als polymere Bindemittel im Bereich von Lacken, Kleb- oder Dichtstoffen. Hierbei können die Silan-vernetzbaren Polymere in reiner Form oder als Bestandteil entsprechender Formulierungen eingesetzt werden. Die Silan-vernetzbaren Polymere sind mit Viskositäten zugänglich entsprechend den Anforderungen, die an Bindemittel für 100%-Systeme für Lacke, Kleb- oder Dichtstoffe gestellt werden. Zur Verwendung als niederviskose polymere Bindemittel in 100%-Systemen haben die Silan-vernetzbaren Polymere vorzugsweise Viskositäten von ≤ 150.000 mPas, besonders bevorzugt von 1000 mPas bis 100.000 mPas.

Bevorzugte Klebstoffanwendungen für die Silan-vernetzbaren Polymere sind beispielsweise die Verwendung der Silan-vernetzbaren Polymere als Parkettkleber oder Alleskleber. Bevorzugte Anwendungen als Dichtstoff ist der Einsatz der Silan-vernetzbaren Polymere zur Verfüguung von Keramiken, Holz oder Stein. Bevorzugte Lackanwendungen ist der Einsatz der Silan-vernetz-

baren Polymere in Klarlacken oder Siegellacken für die Beschichtung von Glas, Holz, Papier oder Kunststoffen. Des Weiteren können die Silan-vernetzbaren Polymere auch als nichtflüchtige Weichmacher in Kunststoffmassen, etwa PVC, Polyacrylaten oder Siliconen eingesetzt werden.

Die folgenden Beispiele dienen der detaillierten Erläuterung der Erfindung und sind in keiner Weise als Einschränkung zu verstehen.

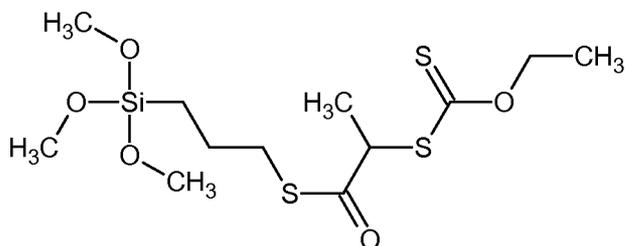
Beispiele

In den folgenden Beispielen sind alle Angaben in Gew.-% auf das Gesamtgewicht der einzelnen Komponenten der jeweiligen Zusammensetzung bezogen, die Drücke betragen 0,10 MPa (abs.) und die Temperaturen 20° C, sofern im Einzelfall keine anderen Angaben genannt sind.

Herstellung der Silan-substituierten RAFT-Reagenzien:

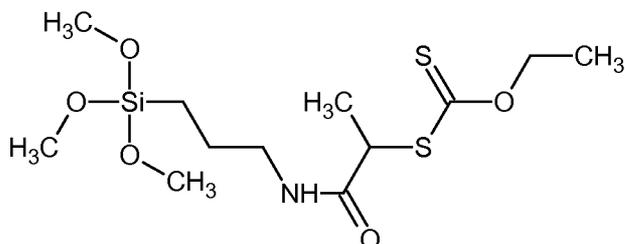
Beispiel 1: RAFT-Reagenz 1:

Zu einer Lösung von Mercaptopropyltrimethoxysilan (0,04 mol, 7,5 ml) und Triethylamin (0,04 mol, 5,55 ml) in 30 ml THF wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 2-Brompropionsäurebromid (0,04 mol, 4,2 ml) in 2 ml THF zugetropft. Es wurde für weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wurde von ausgefallenen Salzen abfiltriert. Es wurde mit Kaliummethylxanthogenat (0,04 mol, 6,41 g) versetzt und für 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, und THF wurde unter reduziertem Druck entfernt. Das Silan-substituierte RAFT-Reagenz der folgenden Formel wurde in Form eines gelben Öles erhalten.



Beispiel 2: RAFT-Reagenz 2:

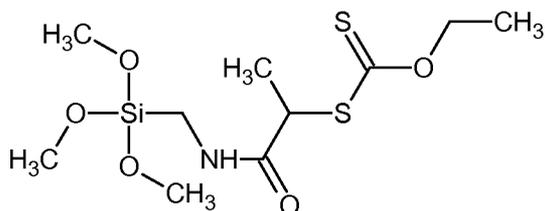
- 5 Zu einer Lösung von Aminopropyltrimethoxysilan (0,04 mol, 7,5 ml) und Triethylamin (0,04 mol, 5,55 ml) in 30 ml THF wurde bei Raumtemperatur unter Rühren 2-Brompropionsäurebromid (0,04 mol, 4,2 ml) in 2 ml THF zugetropft. Es wurde für weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wurde von ausgefallenen Salzen abfiltriert. Es wurde mit Kaliumethylxanthogenat
- 10 (0,04 mol, 6,41 g) versetzt und für 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, und THF wurde unter reduziertem Druck entfernt. Das Silan-substituierte RAFT-Reagenz der folgenden Formel wurde in Form
- 15 eines gelben Öles erhalten.



20 Beispiel 3: RAFT-Reagenz 3:

- Zu einer Lösung von Aminomethyltrimethoxysilan (0,04 mol, 7,5 ml) und Triethylamin (0,04 mol, 5,55 ml) in 30 ml THF wurde bei Raumtemperatur unter Rühren 2-Brompropionsäurebromid (0,04 mol, 4,2 ml) in 2 ml THF zugetropft. Es wurde für weitere 2 Stunden
- 25 bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wurde von ausgefallenen Salzen abfiltriert. Es wurde mit Kaliumethylxanthogenat (0,04 mol, 6,41 g) versetzt und für 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, und THF wurde unter reduziertem Druck entfernt. Das Silan-

substituierte RAFT-Reagenz der folgenden Formel wurde in Form eines gelben Öles erhalten.



5

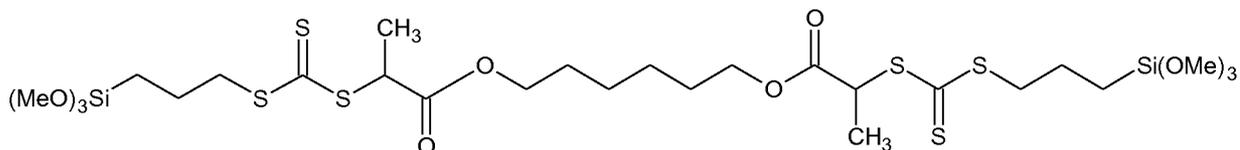
Beispiel 4: RAFT-Reagenz 4:

1,6-Hexandiol (0,02 mol, 2,36 g) und Triethylamin (0,044 mol, 1,1 Äquivalente, 4,44 g) wurden in 20 ml THF vorgelegt auf 0°C abgekühlt. Man tropfte unter Rühren Brompropionsäurebromid

(0,044 mol, 1,1 Äquivalente, 9,50 g) gelöst in 5 ml THF innerhalb 5 Minuten zu. Es wurde 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließendes Abfiltrieren von ausgefallenen Salzen ergab eine organische Lösung des Intermediats 1.

In einem parallelen Ansatz wurde Mercaptopropyltrimethoxysilan (0,02 mol, 3,93 g) langsam zu einer Lösung von 1,1,3,3-Tetramethylguanidin (0,02 mol, 2,32 g) in 25 ml Kohlenstoffdisulfid getropft. Es wurde vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es trat eine Phasenseparation auf, wobei die obere Phase das Intermediat 2 enthält, welches isoliert wird.

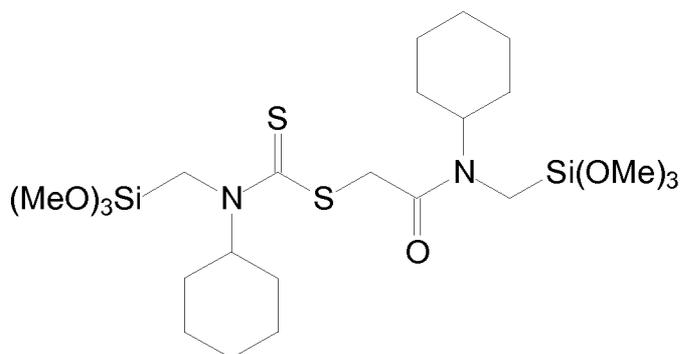
Abschließend wurden Intermediat 1 und Intermediat 2 im molaren Verhältnis 1:2 in 10 ml THF 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Ausgefällene Salzen wurden abfiltriert, und das Lösemittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Silan-substituierte RAFT-Reagenz der folgenden Formel wurde in Form eines tieforangenen Öles erhalten.



30

Beispiel 5: RAFT-Reagenz 5:

Zu einer Lösung von N-Cyclohexylaminomethyltrimethoxysilan (0,04 mol, 7,5 ml) und Triethylamin (0,04 mol, 5,55 ml) wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 2-Brompropionsäurebromid (0,04 mol, 4,2 ml) in 2 ml THF zugetropft. Es wurde für weitere 2
5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wurde von ausgefallenen Salzen abfiltriert. Man erhielt Zwischenprodukt A. In einem separaten Ansatz wurde N-Cyclohexylaminomethyltrimethoxysilan (0,04 mol, 7,5 mL) und Triethylamin (0,04 mol, 5,55 ml) mit Kohlenstoffdisulfid CS₂ (0,04 mol, 6,41 g) ver-
10 setzt und für 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der entstandenen Suspension wurde das Zwischenprodukt A gegeben und bei Raumtemperatur über 4 Stunden gerührt. Man filtrierte von ausgefallenen Salzen ab, entfernte flüchtige Bestandteile am Rotationsverdampfer (40°C, 40 mbar) und erhielt das Silan-
15 substituierte RAFT-Reagenz der folgenden Formel in Form eines gelben Öles.



20

Herstellung der Silan-vernetzbaeren Polymere:

Batch-Verfahren:

In einen Rührkessel ausgestattet mit Doppelwandkühler, Siedekühler und Rührer wurden unter Stickstoffatmosphäre entsprechend den Angaben in Tabelle 1 das jeweilige Silan-substituierte RAFT-Reagenz, die jeweiligen Monomere und 0,2 Äquivalente Initiator, bezogen auf das Silan-substituierte RAFT-Reagenz, gegeben und anschließend über einen Zeitraum von 8 Stunden bei
30 der jeweils angegebenen Temperatur gehalten.

Semi-Batch-Verfahren:

In einem Rührkessel ausgestattet mit Doppelwandkühler, Siedekühler und Rührer wurden unter Stickstoffatmosphäre entsprechend den Angaben in Tabelle 2 gegebenenfalls das jeweilige Silan-substituierte RAFT-Reagenz zusammen mit 10 Gew.-% der jeweiligen, insgesamt eingesetzten Monomermenge und 10 Gew.-% der jeweiligen, insgesamt eingesetzten Initiatormenge vorgelegt und auf die jeweils angegebene Temperatur erwärmt. Nach Anspringen der Reaktion wurden die restliche Monomermenge sowie die restliche Initiatormenge jeweils über eine Dosierpumpe innerhalb von 4 Stunden zudosiert. Insgesamt wurde 0,2 Mol-Äquivalente an Initiator, bezogen auf das jeweilige RAFT-Reagenz eingesetzt. Nach Abschluss der Dosierung wurde nochmals 4 Stunden bei der angegebenen Temperatur gerührt.

15

Aus den Tabellen 1 und 2 geht hervor, dass die Silan-vernetzbaren Polymere (Beispiele 6 bis 19) gegenüber Polymeren (Vergleichsbeispiele 1 und 2), die nicht durch Polymerisation in Gegenwart von RAFT-Reagenzien hergestellt wurden, durch niedrige Polydispersitätsindizes, d.h. durch enge Molekulargewichtsverteilungen charakterisiert sind. Zudem sind durch die erfindungsgemäße Vorgehensweise Polymere mit sehr niedrigen Molekularmassen (bspw. Beispiel 8), wie auch Polymere mit hohen Molekularmassen (bspw. Beispiel 18) zugänglich, die jeweils enge niedrige Polydispersitätsindizes haben. Darüberhinaus können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auch Silan-vernetzbare Polymere mit sehr niedrigen Viskositäten erhalten werden (bspw. Beispiel 14)

30

Austestung der Silan-vernetzbaren Polymere:

Beispiel 20 :

35 Die Silan-vernetzbaren Polymere aus Beispiel 6 bzw. Beispiel 12 wurden jeweils mit 1.5 Gew.-% einer 2M methanolischen Lösung von Dibutylzinndilaurat versetzt und per Rakel mit einer Spaltbreite von 120 µm auf einer Glasplatte ausgestrichen. Die Vernet-

zung des so erhaltenen Films erfolgte unter Normalbedingungen nach DIN50014 während eines Tages. Es wurde jeweils ein homogener, transparenter, klebfreier und auf der Glasplatte stark haftender Film mit elastischen Eigenschaften erhalten. Eine
5 derartige Elastizität ist charakteristisch für Filme, die durch Vernetzung von Polymeren erhalten werden, deren vernetzbare Gruppen sich an den Polymerkettenenden befinden.

Tabelle 1: Herstellung von Silan-vernetzbaeren Polymeren nach dem Batch-Verfahren:

Beispiel	RAFT-Reagenz	Monomer ^{a)} (Äquivalente) ^{b)}	Initiator ^{c)}	Temperatur [°C]	M _n ^{d)} [g/mol]	PDI ^{e)}	Aggregat-zustand ^{f)}	Viskosität [mPas] ^{g)}
6	1	VAC (10)	AIBN	70	1233	1,22	flüssig	580
7	1	VAC (30)	TBPV	60	2953	1,19	fest	-
8	2	VAC (10)	AIBN	70	1215	1,47	flüssig	560
9	2	VAC (30)	TBPV	60	2935	1,50	fest	-
10	3	VAC (50)	AIBN	70	4673	1,05	fest	1980
11	4	Veova10 (10)	TBPV	60	1814	1,22	fest	-

a): VAc: Vinylacetat; VL: Vinylaurat; VeoVa9: Nenonansäurevinylester; VeoVa10: Neodecansäurevinylester

b): Äquivalente bezogen auf das jeweilige RAFT-Reagenz

c): AIBN: Azobisisobutyronitril; TBPV: Tertiär-butylperivalat

d): bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie

e): PDI: Polydispersitätsindex

f): unter Normalbedingungen nach DIN50014

g): Kegel-Platte-Viskosimeter bei Winkelgeschwindigkeit 20s⁻¹ und Temperatur von 30°C

Tabelle 2: Herstellung von Silan-vernetzbaaren Polymeren nach dem Semi-Batch-Verfahren:

Beispiel	RAFT-Reagenz	Monomer ^{a)} (Äquivalente)	Initiator ^{c)}	Temperatur [°C]	M _n ^{d)} [g/mol]	PDI ^{e)}	Aggregat- zustand ^{f)}	Viskosität [mPas] ^{g)}
12	1	VL (25) ^{b)} , VAC (25) ^{b)}	AIBN	70	6268	1,33	flüssig	6
13	1	VL (5) ^{b)} , VAC (45) ^{b)}	TBPV	60	5600	1,27	flüssig	85
14	1	Veova9 (25) ^{b)} , VAC (25) ^{b)}	TBPV	60	7100	1,65	flüssig	2
15	2	VAC (468) ^{b)}	AIBN	70	42397	1,47	fest	-
16	3	VAC (580) ^{b)}	TBPV	60	52666	1,47	fest	-
17	3	VAC (760) ^{b)}	AIBN	70	68851	1,23	fest	-
18	4	VAC (860) ^{b)}	AIBN	70	76900	1,17	fest	-
19	5	VAC (100) ^{b)}	AIBN	60	9226	1,43	fest	-
V1	-	VAC, VL (im Molverhältnis 1:1)	AIBN	70	10097	2,70	fest	-
V2	-	VAC, VL (im Molverhältnis 1:1)	TBPV	60	20160	2,90	fest	-

a): VAC: Vinylacetat; VL: Vinylaurat; Veova9: Neonansäurevinylester; Veova10: Neodecansäurevinylester

b): Äquivalente bezogen auf das jeweilige RAFT-Reagenz

c): AIBN: Azobisisobutyronitril; TBPV: Tertiär-butylperpivalat

d): bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie

e): PDI: Polydispersitätsindex

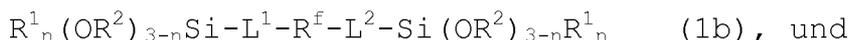
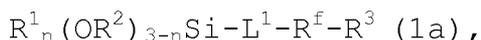
f): unter Normalbedingungen nach DIN50014

g): Kegel-Platte-Viskosimeter bei Winkelgeschwindigkeit 20s⁻¹ und Temperatur von 30°C

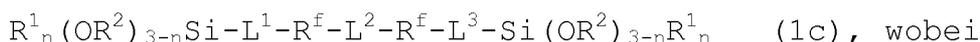
Patentansprüche

1. Silan-substituierte RAFT-Reagenzien der allgemeinen Formeln

5



10



15

R^1 , R^2 und R^3 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder monovalente C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffreste stehen, die gegebenenfalls mit $-CN$, $-NCO$, $-NR^1_2$, $-COOH$, $-COOR^1$, $-PO(OR^1)_2$, $-Halogen$, $-Acyl$, $-Epoxy$, $-SH$, $-OH$ oder $-CONR^1_2$ substituiert sind,

20

und in denen gegebenenfalls ein oder mehrere, einander nicht benachbarte Kohlenstoffatome durch Gruppen $-O-$, $-CO-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-OCOO-$, $-CONR^1-$, $-S-$, $-CSS-$, $-CSO-$, $-COS-$ oder $-NR^1-$, $-N=$ oder $-P=$ ersetzt sind,

25

n jeweils ganzzahlige Werte von 0 bis 2 annimmt, L^1 , L^2 und L^3 jeweils unabhängig voneinander lineare oder cyclische, divalente C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffreste sind, die gegebenenfalls mit $-CN$, $-NCO$, $-NR^1_2$, $-COOH$, $-COOR^1$, $-PO(OR^1)_2$, $-Halogen$, $-Acyl$, $-Epoxy$, $-SH$, $-OH$ oder $-CONR^1_2$ substituiert sind,

30

und in denen gegebenenfalls ein oder mehrere, einander nicht benachbarte Kohlenstoffatome durch Gruppen $-O-$, $-CO-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-OCOO-$, $-CONR^1-$, $-S-$, $-CSS-$, $-CSO-$, $-COS-$ oder $-NR^1-$, $-N=$ oder $-P=$ ersetzt sind, und

R^f jeweils eine divalente RAFT-reaktive Gruppe ist.

2. Silan-substituierte RAFT-Reagenzien nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^f ein Trithiocarbonat ($-S-C(=S)-S-$), ein Xanthogenat ($-O-C(=S)-S-$) oder ein Dithiocarbamat ($-NR^1-C(=S)-S-$) ist, wobei R^1 für ein Wasserstoffatom oder einen monovalenten C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest

35

steht, der gegebenenfalls mit -CN, -NCO, -NR¹₂, -COOH, -COOR¹, -PO(OR¹)₂, -Halogen, -Acyl, -Epoxy, -SH, -OH oder -CONR¹₂ substituiert ist,

und in dem gegebenenfalls ein oder mehrere, einander nicht benachbarte Kohlenstoffatome durch Gruppen -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCOO-, -CONR¹-, -S-, -CSS-, -CSO-, -COS- oder -NR¹-, -N= oder -P= ersetzt sind.

3. Verwendung von Silan-substituierten RAFT-Reagenzien aus Anspruch 1 bis 2 als zusätzliche Komponenten bei radikalisch initiierten Polymerisationen ethylenisch ungesättigter Monomere.

4. Silan-vernetzbare Polymere erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation von

A) einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren ausgewählt aus der Gruppe umfassend (Meth)acrylsäureester, Vinylester, Vinylaromaten, Olefine, 1,3-Diene, Vinylhalogene und Vinylether, und gegebenenfalls

B) einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Hilfsmonomeren, dadurch gekennzeichnet, dass

die Polymerisation in Gegenwart von einem oder mehreren Silan-substituierten RAFT-Reagenzien der Ansprüche 1 bis 3 durchgeführt wird.

5. Silan-vernetzbare Polymere nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Silan-vernetzbaren Polymere mindestens ein mit vernetzbaren Silangruppen terminiertes Polymerkettenende haben.

6. Silan-vernetzbare Polymere nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Silan-vernetzbaren Polymere einen Polydispersitätsindex (PDI) von 3,0 bis 1,0 haben.

7. Silan-vernetzbare Polymere nach Anspruch 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Silan-vernetzbaren Polymere Viskositäten von ≤ 150.000 mPas aufweisen.

8. Verfahren zur Herstellung der Silan-vernetzbaren Polymere durch radikalisch initiierte Polymerisation von
- 5 A) ethylenisch ungesättigten Monomeren ausgewählt aus der Gruppe umfassend (Meth)acrylsäureester, Vinylester, Vinylaromaten, Olefine, 1,3-Diene, Vinylhalogene und Vinyl-ether, und
- B) gegebenenfalls ethylenisch ungesättigten Hilfsmonomeren, dadurch gekennzeichnet, dass
- 10 die Polymerisation in Gegenwart von einem oder mehreren Silan-substituierten RAFT-Reagenzien durchgeführt wird.
9. Verwendung von Silan-vernetzbaren Polymeren aus Anspruch 4 bis 7 als polymeres Bindemittel im Bereich von Lacken,
- 15 Kleb- oder Dichtstoffen.
10. Verwendung von Silan-vernetzbaren Polymeren aus Anspruch 4 bis 7 als nichtflüchtige Weichmacher in Kunststoffmassen.