



(10) **DE 10 2018 208 691 A1** 2019.08.01

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2018 208 691.5**

(22) Anmeldetag: **01.06.2018**

(43) Offenlegungstag: **01.08.2019**

(51) Int Cl.: **C04B 26/30** (2006.01)

**C07F 7/12** (2006.01)

(66) Innere Priorität:

**10 2018 201 483.3**     **31.01.2018**

(72) Erfinder:

**Waßmer, Christian, 79688 Hausen, DE; Edinger,  
Andrea, 79664 Wehr, DE**

(71) Anmelder:

**Evonik Degussa GmbH, 45128 Essen, DE**

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

(54) Bezeichnung: **Spezielle Zusammensetzung organofunktioneller Alkoxysilane und deren Verwendung**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine spezielle Zusammensetzung, die mindestens 3-(N-Vinylbenzyl-2-aminoethyl)aminopropyltrimethoxysilanhydrochlorid und Methanol sowie als weitere Komponente mindestens eine Verbindung aus der Reihe der 3-Methacryloxypropyl-trimethoxysilan (MEMO), 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan (ACMO), Vinyltrimethoxysilan (VTMO) und/oder Tetraethoxysilan (TEOS) enthält und die bei der Herstellung von Kunststein vorteilhaft verwendet werden kann.

## Beschreibung

**[0001]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft eine spezielle Zusammensetzung, die mindestens 3-(N-Vinylbenzyl-2-aminoethyl)aminopropyltrimethoxysilanhydrochlorid und Methanol sowie als weitere Komponente mindestens eine Verbindung aus der Reihe der 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO), 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan (ACMO), Vinyltrimethoxysilan (VTMO) und/oder Tetraethoxysilan (TEOS) enthält und die bei der Herstellung von Kunststein vorteilhaft verwendet werden kann.

**[0002]** Es ist lange bekannt Hydrochloride funktionalisierter Aminosilane, z. B. von 3-(N-vinylbenzyl-2-aminoethyl)aminopropyltrimethoxysilan oder 3-(N-benzyl-2-aminoethyl)aminopropyltrimethoxysilan, herzustellen und beispielsweise als Haftvermittler zu verwenden (US 4,902,556, EP 353 766, US 4,849,294, EP 338 128, US 4,499,152, US 4,382,991, US 4,330,444, DE 28 02 242, JP 01-259369, EP 176 062, EP 590 270, WO 2005/118599, um nur einige zu nennen).

**[0003]** Im Markt erhält man heute eine Reihe unterschiedlicher Kunststeinarten, die sich aufgrund ihrer Einsatzstoffkomponenten und somit in Ihren Eigenschaften bzw. Applikationsmöglichkeiten unterscheiden.

**[0004]** Zum Beispiel betrifft EP 0 483 280 B1 einen künstlichen Marmor auf Basis eines ethylenisch ungesättigten Polyesterharzes und Aluminiumhydroxid sowie weiteren Zusätzen bzw. Verarbeitungshilfsstoffe, wobei das Aluminiumhydroxid mit 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan oder Vinyltrimethoxysilan als Kupplungs- bzw. Bindemittel behandelt ist.

**[0005]** EP 2 162 408 B1 sowie US 8,039,539 offenbaren thermisch härtbare Harzzusammensetzung, die u.a. ein definiertes anorganisches Pulver oder anorganische Fasern enthält, welche mit einem Kupplungsmittel behandelt sind, das neben einem Vinyl- oder Methacryloxypropyl-funktionellen monomeren Alkoxysilan ein organofunktionelles Siloxan mit hydrolysierbaren Gruppen enthält.

**[0006]** Unter Kunststein sind nachfolgend solche Produkte zu verstehen, die in der Regel als „Engineered Stones“ bezeichnet bzw. vorwiegend nach dem „Breton Process“ hergestellt werden und im Wesentlichen auf mindestens einem ethylenisch ungesättigten Polyesterharz (nachfolgend auch kurz als UPE-Harz bezeichnet) und mindestens einem anorganischen Füllstoff, beispielsweise Mineral- und/oder Glasfasern, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, SiO<sub>2</sub>-basierten Fest- bzw. Füllstoffe, wie Sand, Silikate oder Gestein, sowie Pigmente oder andere Verarbeitungszusätze beruhen.

Gemäß „Breton-Process“ werden die Komponenten Füllstoff, wie Quarz, Harz und Silan, sowie weitere Zusatz-/Hilfsstoffe, wie Styrol, Peroxide, Pigmente etc., in einem Mischer homogenisiert und verflüssigt, in eine Vakuumpresse überführt und verdichtet, so erhaltene Formstücke nachfolgend in einem Trockenofen gehärtet, anschließend auf einem Transportband unter schonenden Bedingungen, d.h. unter kontrollierter Belüftung und Temperaturkontrolle auf Raumtemperatur abgekühlt und für den Verkauf nachbehandelt, beispielsweise Nachtrocknen bzw. Auslüften, Zuschneiden, Polieren, Qualitätskontrolle, Verpacken. Eine Vorrichtung zur Herstellung von Kunststein ist beispielsweise US 4,698,010 zu entnehmen.

**[0007]** Hinsichtlich der Anwendungsmöglichkeiten von Kunststein ist man in der Praxis stets um die Verbesserung der Eigenschaften von Kunststein bemüht. Darüber hinaus spielt heutzutage auch die Kostenfrage, wie Kosten für Einsatzstoffe sowie Herstellkosten, eine wesentliche Rolle.

**[0008]** Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Eigenschaften des Produkts Kunststein bereitzustellen, beispielsweise die Witterungsbeständigkeit von Kunststein. Insbesondere bestand das Anliegen, ein weiteres Bindemittel für die Kunststeinherstellung bereitzustellen.

**[0009]** Die Aufgabe wird erfindungsgemäß entsprechend den Merkmalen in den Patentansprüchen gelöst.

**[0010]** So wurde in überraschender Weise gefunden, dass man durch Einsatz einer Zusammensetzung, die mindestens 3-(N-Vinylbenzyl-2-aminoethyl)aminopropyltrimethoxysilanhydrochlorid und Methanol sowie als weitere Komponente mindestens eine Verbindung aus der Reihe der 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO), 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan (ACMO), Vinyltrimethoxysilan (VTMO) und/oder Tetraethoxysilan (TEOS) enthält, bei der Herstellung von Kunststein Produkte mit einer guten Biegefestigkeit und einer verbesserten Witterungs- und Temperaturbeständigkeit erhalten kann. Darüber hinaus weisen vorliegende Zusammensetzungen eine nochmals verbesserte Reaktivität gegenüber herkömmlichen Kupplungsmitteln, d.h. Härter

bzw. Bindersystemen, auf. Ferner kann, wie zuvor erwähnt, zusätzlich eine verbesserte Temperaturstabilität erreicht werden.

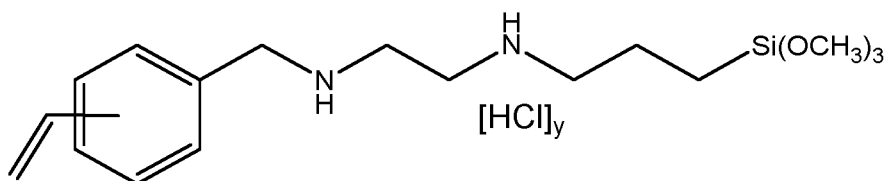
**[0011]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Zusammensetzung umfassend eine mindestens 3-(N-Vinylbenzyl-2-aminoethyl)aminopropyltrimethoxysilanhydrochlorid und Methanol enthaltene Zusammensetzung und als weitere Komponente mindestens eine Verbindung aus der Reihe der 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO), 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan (ACMO), Vinyltrimethoxysilan (VTMO) und/oder Tetraethoxysilan (TEOS).

**[0012]** Bevorzugt umfasst eine erfindungsgemäße Zusammensetzung einen Gehalt von 10 bis 90 Gew.-% 3-(N-Vinylbenzyl-2-aminoethyl)aminopropyltrimethoxysilanhydrochlorid gemäß der Formel II, von 10 bis 90 Gew.-% Verbindungen gemäß der Formeln III von 10 bis 90 Gew.-% Verbindungen gemäß der Formeln V von 10 bis 90 Gew.-% Verbindungen gemäß der Formeln IV bis VI in Summe, von 0,5 bis 40 Gew.-% Methanol, von 10 bis 90 Gew.-% DAMO bzw. DAMO-Hydrochlorid, von 10 bis 90 Gew.-% MEMO, von 5 bis 90 Gew.-% ACMO, von 5 bis 90 Gew.-% VTMO, sowie von 0 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-% TEOS, wobei in der Zusammensetzung neben mindestens einer Verbindung gemäß den Formeln II bis VI als weitere Komponente mindestens eine Verbindung aus der Reihe der 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO), 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan (ACMO), Vinyltrimethoxysilan (VTMO) und/oder Tetraethoxysilan (TEOS) in der Zusammensetzung enthalten ist und alle in der Zusammensetzung enthaltenen Komponenten in Summe 100 Gew.-% ergeben.

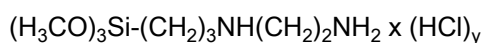
**[0013]** Im Allgemeinen kann man eine erfindungsgemäße Zusammensetzung durch Zusammenführen sowie Mischen einer mindestens 3-(N-Vinylbenzyl-2-aminoethyl)aminopropyltrimethoxysilanhydrochlorid und Methanol enthaltene Zusammensetzung mit mindestens einer weiteren Komponente aus der Reihe der MEMO, ACMO, VTMO und/oder TEOS in einem definierten Gewichtsverhältnis herstellen.

**[0014]** Eine zuvor genannte Methanol-/3-(N-Vinylbenzyl-2-aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilanhydrochlorid-haltige Zusammensetzung stellt man geeigneterweise durch Umsetzung von Vinylbenzylchlorid (VBC) und N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, dabei kann man Methanol als Reaktionsmedium bzw. Verdünnungsmittel verwenden.

**[0015]** 3-(N-Vinylbenzyl-2-aminoethyl)aminopropyltrimethoxysilanhydrochlorid kann beispielsweise durch die nachfolgende Formel veranschaulicht werden, dabei kann die Vinyl-Gruppe in ortho-, meta- und para-Stellung des aromatischen 6-Rings angeordnet sein, vorzugsweise in para-Stellung, und y für 0, 1 oder 2 stehen:



**[0016]** Eine besagte Methanol-/3-(N-Vinylbenzyl-2-aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilanhydrochlorid-haltige Zusammensetzung kann zusätzlich einen Anteil an N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan bzw. N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilanhydrochlorid enthalten, vgl. nachfolgende Formel I, wobei y für 0, 1 oder 2 stehen kann:

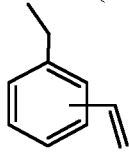


Formel I

**[0017]** Darüber hinaus kann eine Methanol-/3-(N-Vinylbenzyl-2-aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilanhydrochlorid-haltige Zusammensetzung neben dem 3-(N-Vinylbenzyl-2-aminoethyl)aminopropyltrimethoxysilan, vgl. auch nachfolgende Formel II



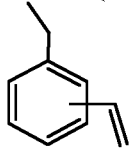
Formel II



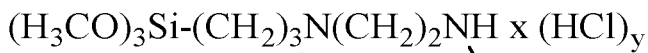
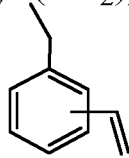
die folgenden Substitutionsprodukte enthalten, wobei auch hier y für 0, 1 oder 2 stehen kann:



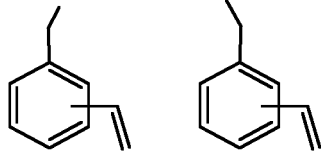
Formel II



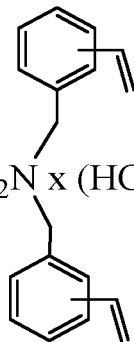
Formel III



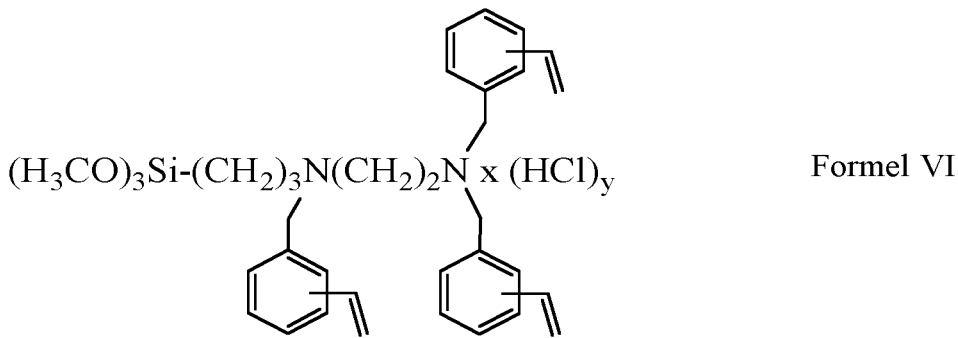
Formel IV



Formel V



und



**[0018]** Das Breton-Verfahren als solches ist allgemein bekannt. Dabei wird in der Regel ein definiertes Gemisch aus Quarzsand und Quarzmehl, gegebenenfalls Pigmente, mit einem Polyesterharz, vorzugsweise ungesättigte Polyesterharze, einem Härter [auch kurz als Kupplungsmittel oder Binder oder als Silan-Komponente bezeichnet], optional einem Beschleuniger bzw. Katalysator gemischt, entgast und verdichtet, geeigneterweise in einer entsprechenden Formpresse, anschließend erfolgt üblicherweise eine thermische Nachbehandlung.

**[0019]** Daher ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung bzw. als Silan-Komponente bei der Herstellung von Kunststein, insbesondere dass man eine erfindungsgemäße Zusammensetzung bei der Herstellung von Kunststein nach dem Breton-Verfahren einsetzt.

**[0020]** So können durch Einsatz einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung bei der Herstellung von Kunststein vorteilhaft Produkte mit einer guten Biegefestigkeit und einer verbesserten Witterungs- und Temperaturbeständigkeit erhalten werden. Darüber hinaus weisen vorliegende Zusammensetzungen eine nochmals verbesserte Reaktivität bei der Herstellung von Kunststein gegenüber herkömmlichen Kupplungsmittel auf.

**[0021]** Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Versuche näher erläutert, ohne den Gegenstand der Erfindung zu beschränken:

Beispiele:

Analysenmethoden:

**[0022]** Biegefestigkeit (nachfolgend auch Dreipunktbiegeprüfung genannt) als Prüfverfahren für einen künstlich hergestellten Stein EN 14617-2 (DE-Fassung aus 2008).

Einsatzstoffe:

Dynasylan® MEMO	3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Evonik
VPS 1178	3-(N-Vinylbenzyl-2-aminoethyl)aminopropyltrimethoxysilanhydrochlorid, 42%ig in Methanol
UPE-Harz	Palatal P4-01, Aliancys NL
Quarzmehl	Sikron® SF3000 (Cristibalite), Quarzwerke Frechen
Quarzsand	HR 0,1-0,6T, Quarzwerke Frechen
Pigment	Bayferrox Rot 110, Harold Scholz & Co. GmbH
Härter	TPBP-HA-M1, United Initiators
Katalysator/Beschleuniger	Octa-Soligen-Cobalt 6, OMG

Verfahrensbeschreibung zur Herstellung der Kunststeinprüfkörper:

Geräte:

**[0023]** Hobartmischer  
entgasbare Metallform inkl. Ramme (Firma Georg Fischer)  
2mm Metall-Analysensieb (Firma Retsch)

## Kunstprüfkörper Grund-Rezeptur:

Gewichtsverhältnis Quarzsand : Quarzmehl	70:30
Pigment bezogen auf Harz [Gew.-%]	2,0
UPE-Harz bezogen auf eingesetzte Menge an Quarz gesamt [Gew.-%]	12,5
Härter bezogen auf Harz [Gew.-%]	2,0
Silankomponente bezogen auf Harz [Gew.-%]	1,0
Beschleuniger bzw. Katalysator bezogen auf Harz [Gew.-%]	0,2

## Allgemeine Vorgehensweise für die Herstellung der stabförmigen Prüfkörper:

**[0024]** Zunächst wurde Quarzsand abgewogen und ca. 20 g davon mit dem Pigment in einer Reibschale verrieben und mit dem restlichen Quarzsand vermischt (Quarzsand/Pigment-Vormischung). Ebenso wurde entsprechend benötigtes Quarzmehl abgewogen.

Weiter wurden Harz, Beschleuniger und Silankomponente eingewogen und gemischt, anschließend wurde die eingewogenen Mengen an Härter zugesetzt und gerührt bis die Mischung homogen war (Harz-Härter-Silan-Beschleuniger-Mischung).

Die Harz-Härter-Silan-Beschleuniger-Mischung wurde im Hobart Mischer (Rührstufe 1) mit der zwischenzeitlich vorgelegten Quarzsand/Pigment-Vormischung zusammengeführt. Nach 2 Minuten Mischen wurde das Quarzmehl dem Mischvorgang (Rührstufe 1) zugeführt. Nach weiteren rd. 4 Minuten Mischen wurde das nun vorliegende homogene Gemisch abgenommen, durch ein 2 mm Analysensieb gestrichen und nacheinander jeweils rd. 100 g in die „entgasbare“ Metallform überführt. Die Verdichtung erfolgte durch 36-maliges Rammen. Daraufhin wurde das Formstück entnommen, ca. 30 Minuten bei Raumtemperatur und anschließend 1 Stunde bei 90°C getrocknet. So hergestellte stabförmige Prüfkörper wurden bis zur Messung über Nacht bei 23°C und 50% rel. Feuchte im Klimaschrank gelagert.

## Vergleichsbeispiel 1:

**[0025]** Die Herstellung von Vergleichsproben zur Kunststeinausprüfung erfolgte ohne Zusatz einer Silankomponente. Formulierungseinwaage: 560g Quarzsand, 240 g Quarzmehl, 2 g Pigment, 100 g UPE-Harz, 2 g Härter, 0,2 g Beschleuniger/Katalysator.

Die Prüfergebnisse bzgl. 3-Punktbiegeprüfung sind in Tabelle 1 aufgeführt.

## Vergleichsbeispiel 2:

**[0026]** Die Herstellung von Vergleichsproben zur Kunststeinausprüfung erfolgte gemäß der vorangehenden allgemeinen Verfahrensbeschreibung zur Herstellung der Kunststeinprüfkörper unter Zusatz von Dynasytan® MEMO als Silankomponente (1 Gew.-% bezogen auf die eingesetzte Menge an UPE-Harz). Die Prüfergebnisse bzgl. 3-Punktbiegeprüfung sind in Tabelle 1 aufgeführt.

## Vergleichsbeispiel 3:

**[0027]** Die Herstellung von Vergleichsproben zur Kunststeinausprüfung erfolgte gemäß der vorangehenden allgemeinen Verfahrensbeschreibung zur Herstellung der Kunststeinprüfkörper unter Zusatz von VPS 1178 als Silankomponente (1 Gew.-% bezogen auf die eingesetzte Menge an UPE-Harz). Die Prüfergebnisse bzgl. 3-Punktbiegeprüfung sind in Tabelle 1 aufgeführt.

## Beispiel 1:

**[0028]** Die Herstellung erfindungsgemäßer Proben zur Kunststeinausprüfung erfolgte gemäß der vorangehenden allgemeine Verfahrensbeschreibung zur Herstellung der Kunststeinprüfkörper unter Zusatz von Dynasylan® MEMO 0,5Gew.-% und VPS 1178 0,5 Gew.-% bezogen auf die eingesetzte Menge an UPE-Harz. Die Prüfergebnisse bzgl. 3-Punktbiegeprüfung sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Vergleichende 3-Punktbiegeprüfung von Kunststeinprobekörper mit MEMO, VPS 1178 und MEMO/VPS 1178-Mischungen als Binder [1h bei 90°C getrocknet]

Zusammensetzung der eingesetzten Silankomponente in Gew.-%	relative Biegefestigkeit in % sowie rel. Standardabweichung	Versuchsnummer
MEMO 100 Gew.-%	171	Vergleichsbeispiel 2
VPS 1178 Gew.-%	184	Vergleichsbeispiel 3
MEMO 50 Gew.-%+ 1178 50 Gew.-%	185	Beispiel 1
Ohne Silan	100	Vergleichsbeispiel 1

**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**

- US 4902556 [0002]
- EP 353766 [0002]
- US 4849294 [0002]
- EP 338128 [0002]
- US 4499152 [0002]
- US 4382991 [0002]
- US 4330444 [0002]
- DE 2802242 [0002]
- JP 1259369 [0002]
- EP 176062 [0002]
- EP 590270 [0002]
- WO 2005/118599 [0002]
- EP 0483280 B1 [0004]
- EP 2162408 B1 [0005]
- US 8039539 [0005]
- US 4698010 [0006]



### Patentansprüche

1. Zusammensetzung umfassend eine mindestens 3-(N-Vinylbenzyl-2-aminoethyl)aminopropyltrimethoxysilanhydrochlorid und Methanol enthaltene Zusammensetzung und als weitere Komponente mindestens eine Verbindung aus der Reihe der 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO), 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan (ACMO), Vinyltrimethoxysilan (VTMO) und/oder Tetraethoxysilan (TEOS).

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zusammensetzung einen Gehalt von 10 bis 90 Gew.-% 3-(N-Vinylbenzyl-2-aminoethyl)aminopropyltrimethoxysilanhydrochlorid gemäß der Formel II, von 10 bis 90 Gew.-% Verbindungen gemäß der Formeln III von 10 bis 90 Gew.-% Verbindungen gemäß der Formeln V von 10 bis 90 Gew.-% Verbindungen gemäß der Formeln IV bis VI in Summe, von 0,5 bis 40 Gew.-% Methanol, von 10 bis 90 Gew.-% DAMO bzw. DAMO-Hydrochlorid, von 10 bis 90 Gew.-% MEMO, von 5 bis 90 Gew.-% ACMO, von 5 bis 90 Gew.-% VTMO, sowie von 10 bis 90 Gew.-% TEOS umfasst, wobei in der Zusammensetzung neben mindestens einer Verbindung gemäß den Formeln II bis VI als weitere Komponente mindestens eine Verbindung aus der Reihe der 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO), 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan (ACMO), Vinyltrimethoxysilan (VTMO) und/oder Tetraethoxysilan (TEOS) in der Zusammensetzung enthalten ist und alle in der Zusammensetzung enthaltenen Komponenten in Summe 100 Gew.-% ergeben.

3. Verwendung einer Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2 bei der Herstellung von Kunststein.

4. Verwendung einer Zusammensetzung nach Anspruch 3, wobei man eine Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2 bei der Herstellung von Kunststein nach dem Breton-Verfahren einsetzt.

5. Verwendung einer Zusammensetzung nach Anspruch 3 oder 4, wobei man die Zusammensetzung in einer Menge von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Masse der Kunststeinformulierung vor Härtung, einsetzt.

Es folgen keine Zeichnungen