



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2008 040 135 A1 2010.01.07**

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 040 135.8**

(22) Anmeldetag: **03.07.2008**

(43) Offenlegungstag: **07.01.2010**

(51) Int Cl.⁸: **C08L 11/00 (2006.01)**

C08J 3/24 (2006.01)

C09J 111/00 (2006.01)

(71) Anmelder:

**Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden
e.V., 01069 Dresden, DE**

(72) Erfinder:

Lehmann, Dieter, 01640 Coswig, DE

(74) Vertreter:

Patentanwälte Rauschenbach, 01187 Dresden

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 21 25 546 A
DE 26 04 053 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Modifizierte Polychloropren-Materialien und Verfahren zu ihrer Herstellung**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Polymerchemie und betrifft modifizierte Polychloropren-Materialien, die beispielsweise als Vulkanisate im Maschinen- und Fahrzeugbau in und an bewegten Teilen zum Einsatz kommen können.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Angabe von modifizierten Polychloropren-Materialien mit verbesserten mechanischen und/oder adhäsiven Eigenschaften.

Gelöst wird die Aufgabe durch modifizierte Polychloropren-Materialien, bestehend aus einer mittels reaktiver Umsetzung in Schmelze hergestellten Polychloroprenmatrix mit modifizierten Niedermolekularen/Monomer(en) und/oder Oligomer(en) und/oder Polymer(en), die chemisch über kovalente Bindungen mit der Polychloroprenmatrix gekoppelt sind.

Weiterhin gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren, bei dem Polychloropren in Lösung oder in Dispersion oder in Schmelze mit modifizierten Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren mit reaktiven Gruppen und/oder unter (Schmelze-)Verarbeitungsbedingungen nachträglich mit Lewis-Säure-Verbindungen in-situ aktivierten Gruppen ein- oder mehrstufig in Lösung und/oder in Dispersion und/oder in Schmelze reaktiv umgesetzt wird, wobei Füllstoffe und/oder Verstärkungstoffe und/oder Additive zugegeben werden können.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Polymerchemie und betrifft modifizierte Polychloropren-Materialien, die beispielsweise als Vulkanisate, d. h. als Gummiartikel im Maschinen- und Fahrzeugbau in und an bewegten Teilen, wie in (Achs-)Manschetten und als Dichtungen, sowie in anderen Bereichen wie z. B. der Klebstoff-Industrie zum Einsatz kommen können und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

[0002] Die radikalische Modifizierung von Polymeren und olefinisch ungesättigten Polymeren durch Pfropf-, Kopplungs- sowie Vernetzungs- und/oder Abbaureaktionen ist hinreichend bekannt. Eine Ausnahme unter den Elastomeren bildet das Polychloropren (Chloroprene Rubber: CR). Aufgrund der elektronegativen Wirkung des Chlors im CR ist eine Pfropfung, Kopplung oder Vernetzung/Vulkanisation über Radikalreaktionen, wie sie bei den üblichen Elastomerverbindungen bekannt ist und angewandt wird, nicht möglich – solche Radikalreaktionen wurden bisher nicht beschrieben und sind nicht bekannt. Eine Kopplung von Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren über eine radikalische Kopplungsreaktion ist für CR nach dem Stand der Technik somit nicht durchführbar.

[0003] Es ist hinreichend bekannt, dass Polychloropren mit niedermolekularen und/oder oligomeren und/oder polymeren Verbindungen wie z. B. mit Naturkautschuk oder Polybutadien zur Kostenreduzierung sowie zur Verbesserung der Kälteflexibilität gemischt werden (<http://de.wikipedia.org/wiki/Neopren>). In diesen Mischungen gibt es nur van-der-Waals-Wechselwirkungen, aber keine chemische Verbindung über kovalente Bindungen, zwischen dem Polychloropren und den zugesetzten Produkten, wie z. B. olefinisch ungesättigten Polymeren.

[0004] Zu den CR-Materialien ist im Vergleich zu den anderen Elastomeren nur wenig veröffentlicht worden.

[0005] In einem Review ist eine ausführliche Darstellung des Erkenntnisstandes zu CR-Materialien offenbart (P. R. Johnson, Rubber Chemistry and Technology 49 (1976) 650 bis 695).

[0006] Eine Veröffentlichung von Miyata et al. befasst sich mit der Analytik und mit der Anwendung von CR (Y. Miyata et al., Rubber Chemistry and Technology 62 (1988) 1–12). Es werden die Untersuchungen von Vernetzungsreaktionen von CR durch ZnO dargelegt, über NMR-Spektroskopie die unterschiedlichen Strukturen aufgeklärt und in Abhängigkeit von der Behandlung des CR diskutiert.

[0007] Eine Kopplung von CR mit Niedermolekula-

ren/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren ist aus dem Stand der Technik bisher noch nicht bekannt.

[0008] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Angabe von modifizierten Polychloropren-Materialien mit verbesserten mechanischen und/oder adhäsiven Eigenschaften und eines einfachen und stabil durchführbaren Verfahrens zu ihrer Herstellung.

[0009] Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebene Erfindung gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0010] Die erfindungsgemäßen modifizierten Polychloropren-Materialien bestehen aus einer mittels reaktiver Umsetzung in Schmelze hergestellten Polychloroprenmatrix mit modifizierten Niedermolekularen/Monomer(en) und/oder Oligomer(en) und/oder Polymer(en), die chemisch über kovalente Bindungen mit der Polychloroprenmatrix gekoppelt sind.

[0011] Vorteilhafterweise ist die chemische Kopplung während der reaktiven Umsetzung über reaktive und/oder in-situ aktivierte Gruppen der modifizierten Niedermolekularen/Monomer(en) und/oder Oligomer(en) und/oder Polymer(en) erfolgt.

[0012] Weiterhin vorteilhafterweise sind als Niedermolekulare/Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere, die mindestens als monofunktionelle niedermolekulare und/oder oligomere und/oder polymere Verbindungen vor der reaktiven Umsetzung vorliegen, vorhanden, wobei noch vorteilhafterweise vor der Aktivierung und reaktiven Umsetzung am Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren als funktionelle Gruppe(n) mindestens eine aus der Gruppe Carbonsäure, Carbonsäurehalogenid, Carbonsäureanhydrid, aliphatische und/oder aromatische Hydroxygruppe, aliphatisch und/oder aromatische Thiolgruppe und/oder Epoxygruppe und auch vorteilhafterweise vor der reaktiven Umsetzung am Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren als funktionelle Gruppe(n) mindestens eine primäre und/oder sekundäre, aliphatische und/oder aromatische Aminogruppe vorhanden ist.

[0013] Ebenfalls vorteilhafterweise ist die chemische Kopplung zwischen der Polychloroprenmatrix und den Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren über Ether- und/oder Thioether- und/oder Ester- und/oder Aminogruppen erfolgt.

[0014] Und auch vorteilhafterweise ist die chemische Kopplung zwischen der Polychloroprenmatrix und den modifizierten Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren über

aliphatische und/oder aromatische und/oder alkylaromatische Spacerketten mit end- und/oder seitenständigen reaktiven und/oder nachträglich aktivierten Gruppen, die an den modifizierten Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren gekoppelt vorliegen, erfolgt.

[0015] Vorteilhaft ist es auch, wenn die chemische Kopplung zwischen der Polychloroprenmatrix und den modifizierten Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren über während der reaktiven Umsetzung mit Lewis-Säure-Verbindungen in-situ zu aktivierten Salzen reagierten Gruppen erfolgt ist.

[0016] Weiterhin vorteilhaft ist es, wenn als modifizierte Niedermolekulare/Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere Verbindungen mit mindestens einer weiteren funktionellen Gruppe, die zu polymeranalogen (Folge-)Reaktionen genutzt werden kann, neben der aktivierten und in der reaktiven Umsetzung reagierenden Kopplungsgruppe vorhanden sind.

[0017] Ebenfalls vorteilhaft ist es, wenn 1 bis 90 Ma.-% an Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren, bezogen auf die Polychloroprenmatrixmasse, vorhanden sind.

[0018] Und auch vorteilhaft ist es, wenn 10 bis 50 Ma.-% an Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren, bezogen auf die Polychloroprenmatrixmasse, vorhanden sind.

[0019] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von modifizierten Polychloropren-Materialien wird Polychloropren in Lösung oder in Dispersion oder in Schmelze mit modifizierten Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren mit reaktiven Gruppen und/oder unter (Schmelze-)Verarbeitungsbedingungen nachträglich mit Lewis-Säure-Verbindungen in-situ aktivierten Gruppen ein- oder mehrstufig in Lösung und/oder in Dispersion und/oder in Schmelze reaktiv umgesetzt, wobei Füllstoffe und/oder Verstärkungstoffe und/oder Additive zugegeben werden können.

[0020] Vorteilhafterweise wird die reaktive Umsetzung über Compoundierung in einem Schmelzemischer unter Polychloropren-typischen Verarbeitungsbedingungen durchgeführt.

[0021] Ebenfalls vorteilhafterweise werden als modifizierte Niedermolekulare/Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere mindestens monofunktionell modifizierte Verbindungen mit gegebenenfalls weiteren funktionellen Gruppen, die sich von den aktivierten Kopplungsgruppen unterscheiden und zu Folgereaktionen befähigt sind, eingesetzt.

[0022] Und auch vorteilhafterweise werden als Niedermolekulare/Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere mit reaktiven Gruppen Verbindungen mit Carboxylat- und/oder Alkoholat- und/oder Phenolat- und/oder Thiolat- und/oder Amino-Gruppen und gegebenenfalls weiteren funktionellen Gruppen, die sich von den aktivierten Kopplungsgruppen unterscheiden und zu Folgereaktionen befähigt sind, eingesetzt.

[0023] Vorteilhaft ist es auch, wenn als Niedermolekulare/Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere mit reaktiven Gruppen modifizierte Verbindungen mit reaktiven Gruppen in Form von Salzen mit Lewis-Säuren eingesetzt werden, wobei noch vorteilhafterweise die reaktiven Gruppen in Form von Magnesium- und/oder Zink-Salzen eingesetzt werden.

[0024] Von Vorteil ist es auch, wenn als Niedermolekulare/Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere mit mindestens einer reaktiven Gruppe primäre und/oder sekundäre, aliphatische und/oder aromatische Amine eingesetzt werden.

[0025] Weiterhin von Vorteil ist es, wenn als Niedermolekulare/Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere mit nachträglich aktivierten Gruppen Verbindungen mit Carbonsäure- und/oder Alkohol- und/oder Phenol- und/oder Thiol-Gruppen, die nach der Aktivierung als Carboxylat- und/oder Alkoholat- und/oder Phenolat- und/oder Thiolat-Gruppen vorliegen, eingesetzt werden.

[0026] Und auch von Vorteil ist es, wenn als Niedermolekulare/Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere mit nachträglich aktivierten Gruppen Verbindungen eingesetzt werden, die während der reaktiven Umsetzung mit Lewis-Säure-Verbindungen in-situ reagieren und zu aktivierten Salzen als aktivierte Gruppen umgewandelt worden sind, wobei noch vorteilhafterweise als nachträglich aktivierte Gruppen der modifizierten Perfluorpolymere modifizierte Perfluorpolymere mit Magnesium- und/oder Zink-Salz-Gruppen eingesetzt werden.

[0027] Vorteilhaft ist es auch, wenn Füll- und/oder Verstärkungstoffe, an deren Oberfläche funktionelle Gruppen in Form von Carbonsäure- und/oder Alkohol- und/oder Phenol- und/oder Thiol- und/oder Aminogruppen über Schlichtekomponenten chemisch gekoppelt vorliegen, die nach der Aktivierung als Carboxylat- und/oder Alkoholat- und/oder Phenolat- und/oder Thiolat-Gruppen vorliegen, eingesetzt werden.

[0028] Weiterhin vorteilhaft ist es, wenn als Additiv ein oder mehrere (Lewis-)saure Katalysator(en) eingesetzt werden.

[0029] Erfindungsgemäß werden die modifizierten Polychloropren-Materialien als (Kompakt-)Substanz und/oder als Zusatz/Bestandteil von Dichtungen und/oder in Formteilen oder als Klebstoff-(bestandteil) verwendet.

[0030] Mit der erfindungsgemäßen Lösung wird es erstmals möglich, modifizierte Niedermolekulare/Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere an Polychloropren chemisch über kovalente Bindungen zu koppeln und damit die mechanischen und/oder adhäsiven Eigenschaften des Polychloroprens (CR) deutlich zu verbessern.

[0031] Im Fall des Vorliegens von Carbonsäurehalogenid- und/oder Carbonsäureanhydrid- und/oder Carbonsäuregruppen und/oder aliphatische und/oder aromatische Hydroxygruppen und/oder aliphatische und/oder aromatische Thiolgruppen und/oder Epoxygruppen und/oder primäre und/oder sekundäre, aliphatische und/oder aromatische Aminogruppen als funktionelle Gruppen am Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren werden diese Gruppen entweder nach einer vorherigen Aktivierung und/oder in einer in-situ Aktivierung mit Lewis-Säureverbindungen, wie z. B. zu Magnesium- und/oder Zink-Salzen, umgesetzt und in die Kopplungsreaktion eingesetzt.

[0032] Vorteilhaft ist es, wenn über diese funktionellen Gruppen in bekannten polymeranalogen Reaktionen über aliphatische und/oder aromatische und/oder alkyaromatische Spacerketten Carbonsäurehalogenid- und/oder Carbonsäureanhydrid- und/oder Carbonsäure-Gruppen und/oder andere funktionelle Gruppen, wie z. B. aliphatische und/oder aromatische Hydroxy- und/oder aliphatische und/oder aromatische Thiol- und/oder Epoxy-Gruppen, end- und/oder seitenständig an der Spacerkette gebunden in das Niedermolekulare/Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere eingeführt werden und vor der reaktiven Umsetzung mit dem CR zu Magnesium- und/oder Zink-Salz-Gruppen modifiziert/aktiviert und/oder während der reaktiven Umsetzung mit dem CR in einer in-situ Aktivierung zu Lewis-Säureverbindungen, d. h. während der reaktiven Umsetzung z. B. zu Magnesium- und/oder Zink-Salz-Gruppen modifiziert, in die Kopplungsreaktion eingesetzt werden.

[0033] Vorteilhaft ist auch, wenn über diese funktionellen Gruppen in das Niedermolekulare/Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere in bekannten polymeranalogen Reaktionen über aliphatische und/oder aromatische und/oder alkyaromatische Spacerketten primäre und/oder sekundäre, aliphatische und/oder aromatische Aminogruppen end- und/oder seitenständig an der Spacerkette gebunden in das Niedermolekulare/Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere eingeführt und in die Kopp-

lungsreaktion eingesetzt werden.

[0034] Bei gleichzeitigem Einsatz von Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren mit Carbonsäurehalogenid- und/oder Carbonsäureanhydrid- und/oder Carbonsäure-Gruppen und Aminogruppen ist über die Gestaltung der Aktivierungsreaktion zu vermeiden, dass Amide entstehen in der Form, dass z. B. die Carbonsäurehalogenid- und/oder Carbonsäureanhydrid- und/oder Carbonsäure-Gruppen in einer vorgelagerten Aktivierungsreaktion zu den entsprechenden Salzen umgesetzt werden. Ferner ist auch möglich, die Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren nach funktionellen Gruppen getrennt zu aktivieren und auch getrennt einzusetzen.

[0035] Beim gleichzeitigen Vorliegen von mehr als einer funktionellen Gruppe gleicher Funktionalität am Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren, d. h. an einem Molekül, kann die Kopplungsrate mit dem CR über die Konzentration an aktivierten Gruppen, d. h. über die statistische Umwandlung in die aktivierte (Salz-)Form gesteuert werden.

[0036] Beim Einsatz von mindestens bifunktionellen Lewis-Säure-Salzen wie z. B. Zink-Adipat und/oder Zink-Sebacat werden mit der reaktiven Umsetzung in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration an dieser/n Verbindung(en) Verzweigungen und bei höheren Umsatzgraden Vernetzungen durch das bifunktionelle Additiv erzeugt. Im Fall des Zink-Sebacat sind dann z. B. die CR-Ketten über die Sebacinsäure-Diester-Brücke miteinander verbunden.

[0037] Beim gleichzeitigen Vorliegen von mehr als einer funktionellen Gruppe unterschiedlicher Funktionalität am Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren, d. h. an einem Molekül, kann die Kopplungsrate über die Konzentration an aktivierten Gruppen gesteuert werden.

[0038] Die Kopplung des CR mit dem modifizierten/aktivierten Niedermolekularen/Monomeren, wie z. B. als Mg- und/oder Zn-Salz modifizierte/aktivierte Hydroxyessigsäure und/oder als Mg- und/oder Zn-Salz modifizierte/aktivierte Acrylsäure und/oder Zinkacetat und/oder Zinkstearat und/oder Zinkacetylacetonat, und/oder Oligomeren und/oder Polymeren, wie z. B. als Mg- und/oder Zn-Salz modifiziertem/aktiviertem XNBR und/oder als Mg- und/oder Zn-Salz modifiziertem/aktiviertem maleinsäureanhydridgepfropften TPE, wird über einen anderen als einem radikalischen Mechanismus durchgeführt.

[0039] Die Kopplungsreaktion des CR mit dem modifizierten/aktivierten Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren wird vorzugsweise in einem separaten Schritt durchge-

führt und die Produkte werden so modifiziert weiterverarbeitet. Die Kopplungsreaktion kann aber auch in Kombination/direkt mit anderen bzw. während anderer Verarbeitungsschritten wie z. B. während der Vulkanisation erfolgen. Sollen im Finalprodukt vernetzte CR-Produkte erhalten werden, kann die chemische Modifizierung des CR mit den modifizierten Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren demzufolge in einem separaten Schritt vor der Vulkanisation erfolgen und/oder vorteilhaft gleich während der Vulkanisation durchgeführt werden.

[0040] Vorteilhaft ist bei Einsatz von modifiziertem/aktiviertem Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren weiterhin, dass erfindungsgemäß eine gute Dispergierung (Zer- und Verteilung) des modifizierten Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren im CR, das in agglomerierter und/oder kompakter Form vorliegen kann, vor und/oder während der Kopplungsreaktion und bei vernetzten Finalprodukten vorzugsweise vor Abschluss der Vernetzungsreaktion erreicht wird.

[0041] Zur Kopplung und Kompatibilisierung sind solche modifizierten/aktivierten Niedermolekularen/Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere erforderlich, die

- (a) direkt modifiziert mit Lewis-Säureverbindungen, wie z. B. als Magnesium- und/oder Zink- und/oder Blei-Verbindung in die Kopplungsreaktion eingesetzt werden, und/oder die
- (b) erst in Gegenwart eines Coagens für die Kopplung in-situ aktiviert werden

und so die chemische Kopplung/reaktive Umsetzung bewirken. Als Coagenzien werden Lewis-Säureverbindungen und hier vorzugsweise Magnesium- und/oder Zink-Verbindungen eingesetzt. Sollen acide Verbindungen, wie Carbonsäure- und/oder Phenol- und/oder Thiol-Verbindungen, gekoppelt werden, haben sich zur Modifizierung als vorteilhafte Magnesium-Salze das Magnesiumhydroxid und/oder das Magnesiumoxid und/oder als vorteilhaftes Zinksalz das Zinkoxid erwiesen. Der Einsatz von Bleioxid zur Aktivierung ist ebenfalls möglich, aber aufgrund der toxischen Eigenschaften nicht favorisiert.

[0042] Im Fall, dass die modifizierten Niedermolekularen-/Monomer- und/oder Oligomer- und/oder Polymer-Produkte als Kopplungsgruppen mindestens eine primäre und/oder sekundäre, aliphatische und/oder aromatische Aminogruppe besitzt, ist der Einsatz von Säurefängern vorteilhaft.

[0043] Modifizierte Niedermolekulare/Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere mit aktiven/modifizierten Kopplungsgruppen und/oder mit inaktiven funktionellen Gruppen, die erst während der

Verarbeitung/Vulkanisation durch ein Coagens aktiviert werden, werden unter Scherbedingungen zer- und verteilt, so dass die aktiven und/oder während der Verarbeitung aktivierten Kopplungsgruppen am Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren während der Schmelzverarbeitung in Kontakt mit dem CR kommen und reagieren können. Vorteilhaft ist, dass mit zunehmender chemischer Kopplung/Kompatibilisierung in der Schmelze auch zunehmend die Scherkräfte des Mischaggregates über die CR-Matrixkomponente auf die zugesetzte Niedermolekularen-/Monomer- und/oder Oligomer- und/oder Polymer-Komponente übertragen werden und so ein zunehmend effektiverer Dispergierprozess stattfindet.

[0044] Eine effektive Dispergierung wirkt sich ferner positiv auf die chemische Kopplungsreaktion aus, da die Kopplungsgruppen für die chemische Reaktion zugänglich sein müssen. Die Zer- und Verteilung und die chemische Kopplung stehen demzufolge in diesem Verarbeitungssystem in einer engen Wechselbeziehung.

[0045] Die Kopplungsreaktion läuft dabei nicht über einen radikalischen Kopplungsmechanismus ab. Die Kopplung erfolgt in einer Synchronreaktion unter Eliminierung des Chloratoms und Anlagerung der aktiven und/oder in-situ aktivierten funktionellen Gruppe des Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren an die seitenständige 3,4-Doppelbindung des CR (Bindungsumlagerung über einen cyclischen Übergangszustand, 6-Ring-Umlagerungsreaktion). Eine solche Kopplungsreaktion von Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren zur CR-Modifizierung wurde bisher noch nicht beschrieben. Bei der vorliegenden Lösung werden somit die modifizierten Niedermolekulare/Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere an Polychloropren chemisch über kovalente Bindungen gekoppelt.

[0046] Ist die Niedermolekularen-/Monomer- und/oder Oligomer- und/oder Polymer-Komponente mit mindestens einer direkt und/oder über mindestens eine aliphatische und/oder aromatische und/oder alkylaromatische Spacerkette gekoppelten, end- und/oder seitenständigen Magnesium- und/oder Zink-Alkoholat- und/oder Magnesium- und/oder Zink-Phenolat-Gruppe modifiziert, erfolgt die chemische Kopplung zwischen dem CR und dem Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren unter Ausbildung von Ether-Gruppen.

[0047] Analog verläuft die chemische Kopplung des CR mit Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren, an dem mindestens eine direkt und/oder über mindestens eine aliphatische und/oder aromatische und/oder alkylaromati-

sche Spacergruppe gekoppelte, end- und/oder seitenständige, aliphatische und/oder aromatische Thiol-Gruppe gebunden vorliegt und diese Thiol-Gruppen) direkt als Magnesium- und/oder Zink-Salz modifiziert eingesetzt werden und/oder im Fall der CR-Vulkanisation mit Magnesium- und/oder Zinkoxid in-situ mit dem MgO und/oder ZnO reagieren und so aktiviert koppeln. Die chemische Kopplung der an der Niedermolekularen-/Monomer- und/oder Oligomer- und/oder Polymer-Komponente gekoppelten Magnesium- und/oder Zink-Thiolat-Gruppen mit dem CR erfolgt unter Ausbildung von Thioethergruppen.

[0048] Die chemische Kopplung des CR mit Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren, an dem mindestens eine direkt und/oder über mindestens eine aliphatische und/oder aromatische und/oder alkylaromatische Spacergruppe gekoppelte, end- und/oder seitenständige Carbonsäurehalogenid- und/oder Carbonsäureanhydrid- und/oder Carbonsäuregruppe gebunden vorliegt, und die vor der reaktiven Umsetzung mit dem CR in ein Magnesium- und/oder Zink-Carboxylatsalz modifiziert/aktiviert wurde, erfolgt über die Ausbildung von Ester-Gruppen.

[0049] Die chemische Kopplung des CR mit Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren, an dem mindestens eine direkt und/oder über mindestens eine aliphatische und/oder aromatische und/oder alkylaromatische Spacergruppe gekoppelte, end- und/oder seitenständige Carbonsäurehalogenid- und/oder Carbonsäureanhydrid- und/oder Carbonsäuregruppe gebunden vorliegt, kann auch über eine in-situ-Reaktion/Aktivierung vor und/oder während der reaktiven Umsetzung und/oder Vulkanisation in Gegenwart von Magnesiumhydroxid und/oder Magnesiumoxid und/oder Zinkoxid erfolgen, wobei die chemische Kopplung ebenfalls über die Ausbildung von Ester-Bindungen abläuft.

[0050] Eine chemische Kopplung des CR mit Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren wird ebenfalls erreicht, wenn an dem mindestens eine direkt und/oder über mindestens eine aliphatische und/oder aromatische und/oder alkylaromatische Spacergruppe gekoppelte, end- und/oder seitenständige, primäre und/oder sekundäre Aminogruppe gebunden vorliegt. Vorteilhaft ist der Einsatz von (Lewis-)Säurefängerzusätzen. Die chemische Kopplung erfolgt in diesem Fall über die am CR koppelnde Aminogruppe nach einem ähnlichen Mechanismus, wie oben beschrieben.

[0051] Beim Vorliegen von mindestens einer Epoxygruppe im Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren kann diese Epoxygruppe entweder durch Aktivierung direkt mit einer Lewis-Säureverbindung wie z. B. mit ZnO und/oder

MgO und/oder Mg(OH)₂ und/oder durch eine Reaktion mit einer Lewis-Säureverbindung wie z. B. mit Zinkacetat und/oder Zinkstearat und/oder Zinkacetylacetonat und/oder Magnesiumstearat und/oder Magnesiumacetylacetonat und/oder durch Reaktion mit Amin und/oder Ammoniak in die aktivierte Form überführt werden. Die Art der Kopplung wird durch die entstehende aktivierte Gruppe bestimmt.

[0052] Die Niedermolekularen/Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere können in Reinsubstanz oder als Gemisch eingesetzt werden, es ist jedoch darauf zu achten, dass bei unterschiedlichen Aciditäten (pK_s-Werten) der funktionellen Kopplungsgruppe(n) sowohl in Reinsubstanz als auch im Gemisch die aktivierte Form vorzugsweise vor der reaktiven Umsetzung hergestellt wird. Ansonsten ist über Versuche das optimale Verarbeitungsverfahren hinsichtlich Zugabezeit, Zugabegeschwindigkeit und Zugabemenge sowie Art an Coagens/Aktivator zu ermitteln.

[0053] Durch die chemische Kopplung/Kompatibilisierung werden chemisch modifizierte CR-Materialien erhalten, in denen das Niedermolekulare/Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere nach der reaktiven Umsetzung kovalent gebunden mit der CR-Komponente (verarbeitungs-)stabil dispergiert/verteilt vorliegt, und die im Vergleich zum reinen CR oder den physikalischen Mischungen aus CR und dem Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren, in denen keine Kompatibilisierung durch chemische Kopplung über kovalente Bindungen erfolgt ist, verbesserte mechanische und/oder adhäsive Eigenschaften, d. h. verbesserte Eigenschaften in den Einsatzgebieten – entweder als Elastomer oder als Klebstoff – aufweisen.

[0054] Die Einarbeitung und chemische Kopplung von Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren in CR führt zu verbesserten oder neuen CR-Eigenschaften, da das Niedermolekulare/Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere nicht nur eingelagert sondern mit der Matrix chemisch gekoppelt/kompatibilisiert vorliegt. Über die Einführung/Modifizierung z. B. mit unterschiedlich funktionalisierten Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren werden (weitere/andere) funktionelle Gruppen in das CR eingeführt, die nun für die dem Fachmann bekannten Modifizierungsreaktionen genutzt werden können. Je nach Grad der Umsetzung/Modifizierung des CR mit Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren verändern sich die CR-Eigenschaften auch hinsichtlich Grad und Dichte der Vulkanisation/Vernetzung im CR. Ferner können aber über die Art und Weise der Modifizierung des CR bzw. die Einführung von monofunktionalisierten aktivierten (d. h. ohne eine weitere funktionelle Gruppe) und/oder difunktionalisierten aktivierten (d. h. mit

gleichen und/oder unterschiedlichen funktionellen Gruppen im Ausgangsmolekül) und/oder polyfunktionalisierten aktivierten (d. h. mit gleichen und/oder unterschiedlichen funktionellen Gruppen im Ausgangsmolekül) Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren wieder andere Kopplungs- oder Vernetzungsmechanismen mit und/oder im CR realisiert werden, wie sie in der Polymerchemie hinreichend bekannt sind und nicht näher beschrieben werden sollen. Durch diese spezielle Modifizierungsreaktion/reaktive Kopplung von CR mit Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren eröffnet sich eine neue Basis für die CR-Modifizierung in der CR-Schmelze z. B. über reaktive Verarbeitung oder auch in Lösung oder in Dispersion.

[0055] Die Einarbeitung und chemische Kopplung von modifizierten Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren in CR führt folglich zu neuen Materialien mit verbesserten Material/Elastomereigenschaften und/oder mit verbesserten Klebstoffeigenschaften. Über diese definierte(n) Modifizierung(en) können z. B. die Vernetzungsrate im CR erhöht oder gesenkt, d. h. gezielt eingestellt werden. Folglich können auch über die zusätzliche Funktionalisierung für CR neuartige Reaktionsprinzipien und Synthese/Modifizierungsreaktionen genutzt werden.

[0056] Nachfolgend wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert.

I. Nachweis der chemischen Kopplung von Polychloropren (CR) mit Niedermolekularen am Beispiel der Hydroxyessigsäure

Vergleichsbeispiel 1:

[0057] In einem Innenmischer (Laborknetter der Fa. Haake, elektrisch beheizte Kammer) werden bei einer Kammertemperatur von 80°C und einer Rotor-Drehzahl von 50 rpm 60 g Polychloropren (CR) plastifiziert. Nach Erreichen eines nahezu konstanten Drehmoments werden zur CR-Masse 5 g Hydroxyessigsäure zugegeben. Der Versuch wird 5 min nach Zugabe der Hydroxyessigsäure beendet. Die Masse wird entnommen.

[0058] 2,5 g dieser CR/Hydroxyessigsäure-Masse werden in 50 ml Chloroform bei 50°C gelöst. Die Lösung wird langsam unter Rühren in Methanol gegeben, wobei das CR ausfällt. Das gefällte CR-Produkt wird erneut mit 50 ml Chloroform bei 50°C gelöst und gefällt. Die Reinigungsoperation – in Chloroform lösen/in Methanol fällen – wird insgesamt 5 Mal durchgeführt. Der gefällte CR-Rückstand wird in Methanol 2 Stunden gerührt, abfiltriert und getrocknet.

[0059] Vom Rückstand wird eine Probe mittels

IR-Spektroskopie untersucht. Das IR-Spektrum der Probe Vergleichsbeispiel 1 wies nur die Absorptionen des reinen CR auf. Auch im Differenzspektrum war die Hydroxyessigsäure nicht nachweisbar, was belegt, dass diese Reinigungsoperation ausreichend ist für die weiteren Untersuchungen. Am CR lag keine Hydroxyessigsäure chemisch gekoppelt vor.

Beispiel 1:

[0060] Analog zum Vergleichsbeispiel 1 werden 60 g CR mit 7,5 g modifizierter Hydroxyessigsäure in Mg-Carboxylatform umgesetzt. Zur Herstellung von Hydroxyessigsäure in Mg-Carboxylatform werden 1 mol Hydroxyessigsäure in Methanol mit 0,49 mol Mg-Methylat in Methanol 1 Stunde gerührt. Das überschüssige Methanol wird am Vakuumrotationsverdampfer abrotiert. Die aus CR und Hydroxyessigsäure in Mg-Carboxylatform umgesetzte Masse wird wie im Vergleichsbeispiel 1 behandelt/gereinigt und IR-spektroskopisch untersucht. Das IR-Spektrum der Probe (Beispiel 1) wies neben den CR-Absorptionen auch Absorptionen der Hydroxyessigsäure auf. Im Differenzspektrum konnte die am CR chemisch gekoppelte Hydroxyessigsäure eindeutig nachgewiesen werden.

Beispiel 2:

[0061] Analog zum Beispiel 1 werden 60 g CR mit 7,5 g modifizierter Hydroxyessigsäure in Zn-Carboxylatform umgesetzt. Zur Herstellung von Hydroxyessigsäure in Zn-Carboxylatform werden 1 mol Hydroxyessigsäure in Methanol mit 0,49 mol Zn-Acetylacetonat (ZnAcac_2) in Methanol 1 Stunde gerührt. Das überschüssige Methanol wird am Vakuumrotationsverdampfer abrotiert. Die aus CR und Hydroxyessigsäure in Zn-Carboxylatform umgesetzte Masse wird wie im Vergleichsbeispiel 1 behandelt/gereinigt und IR-spektroskopisch untersucht.

[0062] Das IR-Spektrum der Probe (Beispiel 2) wies neben den CR-Absorptionen auch Absorptionen der Hydroxyessigsäure auf. Im Differenzspektrum konnte die am CR chemisch gekoppelte Hydroxyessigsäure eindeutig nachgewiesen werden.

Beispiel 3:

[0063] Analog zum Vergleichsbeispiel 1 werden 60 g CR mit 3,5 g Zinkacetylacetonat umgesetzt. Die Masse wird wie im Vergleichsbeispiel 1 behandelt/gereinigt und IR-spektroskopisch untersucht.

[0064] Das IR-Spektrum der Probe (Beispiel 3) wies neben den CR-Absorptionen auch die Carbonylaborption aus der Kopplung des Acetylacetonats auf. Im Differenzspektrum konnte das chemisch modifizierte CR eindeutig nachgewiesen werden.

Beispiel 4:

[0065] Analog zum Beispiel 1 werden 60 g CR mit 5 g Zinkstearat umgesetzt. Die Masse wird wie im Vergleichsbeispiel 1 behandelt/gereinigt und IR-spektroskopisch untersucht.

[0066] Das IR-Spektrum der Probe (Beispiel 4) wies neben den CR-Absorptionen auch Absorptionen des Stearinsäureesters auf. Im Differenzspektrum konnte die am CR chemisch gekoppelte Stearinsäure eindeutig nachgewiesen werden.

Beispiel 5:

[0067] 60 g mit Hydroxyessigsäure modifiziertes, gereinigtes CR aus Beispiel 2 werden in einem Innenmischer (Laborknetter der Fa. Haake, elektrisch beheizte Kammer) bei einer Kammertemperatur von 80°C und einer Rotor-Drehzahl von 50 rpm plastifiziert. Nach Erreichen eines nahezu konstanten Drehmoments werden zu dieser modifizierten CR-Masse 2,2 g MDI zugegeben. Das Drehmoment stieg stark an. Der Versuch wurde abgebrochen. Beim Öffnen der Kammer wurde ein vernetztes/krümeliges, in Chloroform nicht mehr lösliches/nur quellbares Produkt erhalten.

[0068] Dieser Versuch belegt die Möglichkeit eines anderen Vernetzungsmechanismus aber auch die Möglichkeiten der weiteren CR-Modifizierung z. B. über Isocyanat-modifizierte Niedermolekulare/Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere, die dem Fachmann hinreichend aus der Polymerchemie bekannt sind.

Beispiel 6:

[0069] Analog zum Beispiel 1 werden 60 g CR mit 7,5 g Zinksebacat (hergestellt aus Sebacinsäure und ZnO im molaren Verhältnis von 1,0 zu 0,95 durch Rühren und Schmelzekondensation unter Abdestillation des entstehenden Reaktionswassers unter Reinststickstoffatmosphäre) umgesetzt. Nach Zugabe des Zink-Sebacat steigt das Drehmoment an – der Versuch wird abgebrochen. Die Masse wird, wie im Vergleichsbeispiel 1 behandelt/gereinigt und IR-spektroskopisch untersucht.

[0070] Das IR-Spektrum der Probe (Beispiel 4) wies neben den CR-Absorptionen auch Absorptionen des Sebacinsäureesters auf. Im Differenzspektrum konnte die am CR chemisch gekoppelte Sebacinsäure eindeutig nachgewiesen werden.

II. Nachweis der chemischen Kopplung von Polychloropren (CR) mit carboxylierten Polymeren (XNBR, PE-gMAAn)

Vergleichsbeispiel 2: CR + XNBR

[0071] In einem Innenmischer (Laborknetter der Fa. Haake, elektrisch beheizte Kammer) werden bei einer Kammertemperatur von 80°C und einer Rotor-Drehzahl von 50 rpm 50 g Polychloropren (CR) plastifiziert. Nach Erreichen eines nahezu konstanten Drehmoments werden zur CR-Masse 20 phr carboxyliertes NBR (XNBR) zugegeben. Nach 5 min Mischen wird Peroxid zur Vulkanisation/Vernetzung der XNBR-Phase zugegeben. Nach weiteren 10 Minuten wird der Versuch beendet und die Masse entnommen.

[0072] 10 g dieser CR/XNBR-Masse werden in 150 ml Chloroform bei 50°C 5 Stunden unter Rühren dispergiert und nach dem Abkühlen filtriert. Das gequollene Festprodukt (Filtrerrückstand) wird noch mehrmals mit Chloroform extrahiert. Anschließend wird das Festprodukt (Filtrerrückstand) in Methanol unter Rückfluss gekocht, filtriert und im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Vom Festprodukt (gereinigter Filtrerrückstand) wird eine Probe mittels IR-Spektroskopie untersucht. Das IR-Spektrum dieser Probe wies bis auf geringe Abweichungen die Absorptionen des reinen XNBR auf.

[0073] Das Filtrat (filtrierte Chloroform-Lösung) wird langsam unter Rühren in Methanol gegeben, wobei das CR ausfällt. Das gefällte CR-Produkt wird erneut mit 50 ml Chloroform bei 50°C gelöst und gefällt. Die Reinigungsoperation wird mehrmals durchgeführt. Der gefällte CR-Rückstand (aus dem Filtrat) wird in Methanol 2 Stunden gerührt, abfiltriert und getrocknet. Von diesem Rückstand wird eine Probe mittels IR-Spektroskopie untersucht. Das IR-Spektrum dieser Probe wies nur die Absorptionen des reinen CR auf. Am CR lag kein XNBR chemisch gekoppelt vor.

Beispiel 7:

[0074] Analog zum Vergleichsbeispiel 2 werden 50 g CR mit 20 phr modifiziertem XNBR in Zn-Carboxylatform umgesetzt. Zur Herstellung von modifiziertem XNBR in Zn-Carboxylatform werden 25 g XNBR unter Rühren in Dimethylacetamid bei 50°C gelöst und mit 2,5 g ZnAcac₂ versetzt und noch 1 Stunde gerührt. Die Lösung wird in Methanol gefällt und der Feststoff abfiltriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Die aus CR und modifiziertem XNBR in Zn-Carboxylatform umgesetzte Masse wird wie im Vergleichsbeispiel 2 behandelt/gereinigt und IR-spektroskopisch untersucht.

[0075] Vom Festprodukt (gereinigter Filtrerrückstand) wird eine Probe mittels IR-Spektroskopie un-

tersucht. Das IR-Spektrum dieser Probe wies neben den Absorptionen des XNBR noch Absorptionen des CR auf, was die chemische Kopplung zwischen dem CR und dem modifizierten XNBR belegt.

Vergleichsbeispiel 3: CR + PE-gMAn (maleinsäuregepfropftes PE)

[0076] In einem Innenmischer (Laborknetter der Fa. Haake, elektrisch beheizte Kammer) werden bei einer Kammertemperatur von 70°C und einer Rotor-Drehzahl von 50 rpm 50 g Polychloropren (CR) plastifiziert. Nach Erreichen eines nahezu konstanten Drehmoments werden zur CR-Masse 20 phr PE-gMAn-Pulver (Kometra) zugegeben. Nach 5 min Mischen wird der Versuch beendet und die Masse entnommen.

[0077] 10 g dieser CR/PE-gMAn-Masse werden in 150 ml Chloroform bei 50°C 2 Stunden unter Rühren dispergiert und noch warm filtriert. Das Festprodukt (Filterrückstand) wird noch mehrmals mit Chloroform extrahiert. Anschließend wird das Festprodukt in Methanol unter Rückfluss gekocht, filtriert und im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Vom Rückstand (gereinigter Filterrückstand) wird eine Probe mittels IR-Spektroskopie untersucht. Das IR-Spektrum dieser Probe wies nur PE-Absorptionen auf (durch die Behandlung des PE-gMAn mit Methanol wurde das Anhydrid z. T. in den Bernsteinsäuremonomethylester umgewandelt).

Beispiel 8:

[0078] Analog zum Vergleichsbeispiel 3 werden 50 g CR mit 30 phr modifiziertem PE-gMAn in Zn-Carboxylatform umgesetzt. Zur Herstellung von modifiziertem PE-gMAn in Zn-Carboxylatform werden 25 g PE-gMAn unter Rühren in Methanol dispergiert, mit 2,5 g ZnAcac₂ versetzt und noch 1 Stunde unter Rückflusserhitzung gerührt. Die Dispersion wird filtriert und mit Methanol gewaschen und getrocknet. Die aus CR und modifiziertem PE-gMAn in Zn-Carboxylatform umgesetzte Masse wird wie im Vergleichsbeispiel 2 behandelt/gereinigt und IR-spektroskopisch untersucht.

[0079] Vom Rückstand (gereinigter Filterrückstand) wird eine Probe mittels IR-Spektroskopie untersucht. Das IR-Spektrum dieser Probe wies neben den Absorptionen des PE geringe, gut nachweisbare Absorptionen des CR auf, was auf die niedrige Konzentration an gepfropftem Maleinsäureanhydrid (MAn) am PE zurückgeführt wird. Der CR-Nachweis im IR-Spektrum belegt die chemische Kopplung zwischen dem CR und dem modifizierten PE-gMAn.

[0080] Analog Beispiel 8 können auch andere elastomere und/oder thermoplastische und/oder duromere Polymere und/oder oberflächenmodifizierte Füll-

und/oder Verstärkungsstoffe, die funktionelle Gruppen wie z. B. Carbonsäuregruppen und/oder Carbonsäureanhydridgruppen wie z. B. bei maleinsäureanhydridgepfropften Produkten und/oder Epoxy-Gruppen und/oder Hydroxygruppen und/oder Thiolgruppen und/oder Aminogruppen besitzen, wie dies bereits beschrieben wurde, nach der Aktivierung in einer reaktiven Umsetzung mit CR gekoppelt werden.

ZITATE ENTHALTEN 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 Nicht-Patentliteratur

- <http://de.wikipedia.org/wiki/Neopren> [0003]
- P. R. Johnson, Rubber Chemistry and Technology 49 (1976) 650 bis 695 [0005]
- Miyata et al. [0006]
- Y. Miyata et al., Rubber Chemistry and Technology 62 (1988) 1–12 [0006]

Patentansprüche

1. Modifizierte Polychloropren-Materialien, bestehend aus einer mittels reaktiver Umsetzung in Schmelze hergestellten Polychloroprenmatrix mit modifizierten Niedermolekularen/Monomer(en) und/oder Oligomer(en) und/oder Polymer(en), die chemisch über kovalente Bindungen mit der Polychloroprenmatrix gekoppelt sind.

2. Modifizierte Polychloropren-Materialien nach Anspruch 1, bei denen die chemische Kopplung während der reaktiven Umsetzung über reaktive und/oder in-situ aktivierte Gruppen der modifizierten Niedermolekularen/Monomer(en) und/oder Oligomer(en) und/oder Polymer(en) erfolgt ist.

3. Modifizierte Polychloropren-Materialien nach Anspruch 1, bei denen als Niedermolekulare/Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere, die mindestens als monofunktionelle niedermolekulare und/oder oligomere und/oder polymere Verbindungen vor der reaktiven Umsetzung vorliegen, vorhanden sind.

4. Modifizierte Polychloropren-Materialien nach Anspruch 3, bei denen vor der Aktivierung und reaktiven Umsetzung am Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren als funktionelle Gruppe(n) mindestens eine aus der Gruppe Carbonsäure, Carbonsäurehalogenid, Carbonsäureanhydrid, aliphatische und/oder aromatische Hydroxygruppe, aliphatische und/oder aromatische Thiohydroxygruppe und/oder Epoxygruppe vorhanden sind.

5. Modifizierte Polychloropren-Materialien nach Anspruch 3, bei denen vor der reaktiven Umsetzung am Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren als funktionelle Gruppe(n) mindestens eine primäre und/oder sekundäre, aliphatische und/oder aromatische Aminogruppe vorhanden ist.

6. Modifizierte Polychloropren-Materialien nach Anspruch 1, bei denen die chemische Kopplung zwischen der Polychloroprenmatrix und den Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren über Ether- und/oder Thioether- und/oder Ester- und/oder Aminogruppen erfolgt ist.

7. Modifizierte Polychloropren-Materialien nach Anspruch 1, bei denen die chemische Kopplung zwischen der Polychloroprenmatrix und den modifizierten Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren über aliphatische und/oder aromatische und/oder alkylaromatische Spacerketten mit end- und/oder seitenständigen reaktiven und/oder nachträglich aktivierten Gruppen, die an den modifizierten Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren ge-

koppelt vorliegen, erfolgt ist.

8. Modifizierte Polychloropren-Materialien nach Anspruch 1, bei denen die chemische Kopplung zwischen der Polychloroprenmatrix und den modifizierten Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren über während der reaktiven Umsetzung mit Lewis-Säure-Verbindungen in-situ zu aktivierten Salzen reagierten Gruppen erfolgt ist.

9. Modifizierte Polychloropren-Materialien nach Anspruch 1, bei denen als modifizierte Niedermolekulare/Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere Verbindungen mit mindestens einer weiteren funktionellen Gruppe, die zu polymeranalogen (Folge-)Reaktionen genutzt werden kann, neben der aktivierten und in der reaktiven Umsetzung reagierenden Kopplungsgruppe vorhanden sind.

10. Modifizierte Polychloropren-Materialien nach Anspruch 1, bei denen 1 bis 90 Ma.-% an Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren, bezogen auf die Polychloroprenmatrixmasse, vorhanden sind.

11. Modifizierte Polychloropren-Materialien nach Anspruch 1, bei denen 10 bis 50 Ma.-% an Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren, bezogen auf die Polychloroprenmatrixmasse, vorhanden sind.

12. Verfahren zur Herstellung von modifizierten Polychloropren-Materialien, bei dem Polychloropren in Lösung oder in Dispersion oder in Schmelze mit modifizierten Niedermolekularen/Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren mit reaktiven Gruppen und/oder unter (Schmelze-)Verarbeitungsbedingungen nachträglich mit Lewis-Säure-Verbindungen in-situ aktivierten Gruppen ein- oder mehrstufig in Lösung und/oder in Dispersion und/oder in Schmelze reaktiv umgesetzt wird, wobei Füllstoffe und/oder Verstärkungstoffe und/oder Additive zugegeben werden können.

13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem die reaktive Umsetzung über Compoundierung in einem Schmelzemischer unter Polychloropren-typischen Verarbeitungsbedingungen durchgeführt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem als modifizierte Niedermolekulare/Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere mindestens monofunktionell modifizierte Verbindungen mit gegebenenfalls weiteren funktionellen Gruppen, die sich von den aktivierten Kopplungsgruppen unterscheiden und zu Folgereaktionen befähigt sind, eingesetzt werden.

15. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem als Niedermolekulare/Monomere und/oder Oligomere

und/oder Polymere mit reaktiven Gruppen Verbindungen mit Carboxylat- und/oder Alkoholat- und/oder Phenolat- und/oder Thiolat- und/oder Amino-Gruppen und gegebenenfalls weiteren funktionellen Gruppen, die sich von den aktivierten Kopplungsgruppen unterscheiden und zu Folgereaktionen befähigt sind, eingesetzt werden.

16. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem als Niedermolekulare/Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere mit reaktiven Gruppen modifizierte Verbindungen mit reaktiven Gruppen in Form von Salzen mit Lewis-Säuren eingesetzt werden.

17. Verfahren nach Anspruch 16, bei dem die reaktiven Gruppen in Form von Magnesium- und/oder Zink-Salzen eingesetzt werden.

18. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem als Niedermolekulare/Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere mit mindestens einer reaktiven Gruppe primäre und/oder sekundäre, aliphatische und/oder aromatische Amine eingesetzt werden.

19. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem als Niedermolekulare/Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere mit nachträglich aktivierten Gruppen Verbindungen mit Carbonsäure- und/oder Alkohol- und/oder Phenol- und/oder Thiol-Gruppen, die nach der Aktivierung als Carboxylat- und/oder Alkoholat- und/oder Phenolat- und/oder Thiolat-Gruppen vorliegen, eingesetzt werden.

20. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem als Niedermolekulare/Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere mit nachträglich aktivierten Gruppen Verbindungen eingesetzt werden, die während der reaktiven Umsetzung mit Lewis-Säure-Verbindungen in-situ reagieren und zu aktivierten Salzen als aktivierte Gruppen umgewandelt worden sind.

21. Verfahren nach Anspruch 20, bei dem als nachträglich aktivierte Gruppen der modifizierten Perfluorpolymere modifizierte Perfluorpolymere mit Magnesium- und/oder Zink-Salz-Gruppen eingesetzt werden.

22. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem Füll- und/oder Verstärkungsstoffe, an deren Oberfläche funktionelle Gruppen in Form von Carbonsäure- und/oder Alkohol- und/oder Phenol- und/oder Thiol- und/oder Aminogruppen über Schlichtekomponenten chemisch gekoppelt vorliegen, die nach der Aktivierung als Carboxylat- und/oder Alkoholat- und/oder Phenolat- und/oder Thiolat-Gruppen vorliegen, eingesetzt werden.

23. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem als Additiv ein oder mehrere (Lewis-)saure Katalysator(en) zugesetzt werden.

24. Verwendung von modifizierten Polychloropren-Materialien gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 und hergestellt nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 23 als (Kompakt-)Substanz und/oder als Zusatz/Bestandteil von Dichtungen und/oder in Formteilen oder als Klebstoff-(bestandteil).

Es folgt kein Blatt Zeichnungen