

(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  
7. Oktober 2004 (07.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/085516 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08G 77/458**,  
18/61, C09J 183/10, C09D 183/10, C08L 83/10

(74) Anwälte: **RIMBÖCK, Karl-Heinz** usw.; Wacker-Chemie  
GmbH, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/002532

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, IT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:

11. März 2004 (11.03.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

103 13 936.2 27. März 2003 (27.03.2003) DE

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,  
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMIS-  
CHE INDUSTRIE GMBH** [DE/DE]; Zielstattstr. 20,  
81379 München (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **SCHÄFER, Oliver**  
[DE/DE]; Waldfriedhofstr. 12, 81377 München (DE).  
**CSELLICH, Franz** [AT/DE]; Ottobrunner Str. 11,  
82008 Unterhaching (DE). **DELICA, Sabine** [DE/DE];  
Sonnwendjochstr. 72, 81825 München (DE). **KNEISSL,  
Andrea** [DE/DE]; Kleinstr.11, 81379 München (DE).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** ORGANOPOLYSILOXANE/POLY UREA/POLYURETHANE BLOCK COPOLYMERS

(54) **Bezeichnung:** ORGANOPOLYSILOXAN / POLYHARNSTOFF / POLYURETHAN-BLOCKCOPOLYMERE

(57) **Abstract:** The invention relates to organopolysiloxane/polyurea/polyurethane block copolymers of general formula (1)  
 $B-\{[NR^4-CR^2_2-SiR_2-(O-SiR_2)_n-CR^2_2-NR^4-CO-NH-Y-NH-CO]_a-[Z-D-Z-CO-NH-Y-NH-CO]_b-[NR^4-CR^2_2-SiR_2-(O-SiR_2)_n-CR^2_2-$   
 $NR^4-CO-NH-Y-NH-CO-NH-Y-NH-CO]_c\}_d-B$ , which are obtained by reacting aminomethyl-terminal polydimethyl siloxanes with  
diisocyanates and optional chain extenders, a method for the production thereof, and the use thereof.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft Organopolysiloxan/Polyharnstoff/Polyurethan-Blockcopolymere der allgemeinen  
Formel (1)  $B-\{[NR^4-CR^2_2-SiR_2-(O-SiR_2)_n-CR^2_2-NR^4-CO-NH-Y-NH-CO]_a-[Z-D-Z-CO-NH-Y-NH-CO]_b-[NR^4-CR^2_2-SiR_2-(O-$   
 $SiR_2)_n-CR^2_2-NR^4-CO-NH-Y-NH-CO-NH-Y-NH-CO]_c\}_d-B$ , die aus der Umsetzung von Aminomethyl-terminierten Polydimethyl-  
siloxanen mit Diisocyanaten und gegebenenfalls Kettenverlängerern erhalten werden, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie  
deren Verwendung.

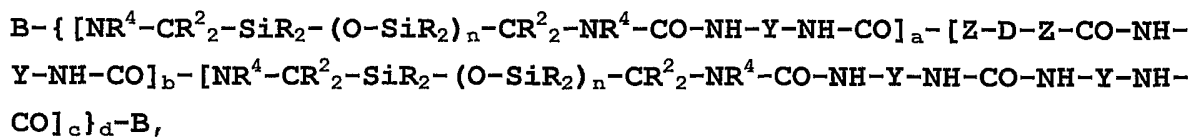


WO 2004/085516 A1

### Organopolysiloxan/Polyharnstoff/Polyurethan-Blockcopolymere

Die Erfindung betrifft

Organopolysiloxan/Polyharnstoff/Polyurethan-Blockcopolymere der allgemeinen Formel (1)



die aus der Umsetzung von Aminomethyl-terminierten Polydimethylsiloxanen mit Diisocyanaten und gegebenenfalls Kettenverlängerern erhalten werden, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

Die Eigenschaften von Polyurethanen und Siliconelastomeren sind in weiten Bereichen komplementär. Polyurethane zeichnen sich durch ihre hervorragende mechanische Festigkeit, Elastizität und eine sehr gute Haftung, Abriebfestigkeit sowie eine einfache Verarbeitung durch Extrusion aus der Schmelze aus. Siliconelastomere dagegen besitzen eine ausgezeichnete Temperatur, UV-, und Bewitterungsstabilität. Dabei behalten sie ihre elastischen Eigenschaften bei tieferen Temperaturen bei und neigen deshalb auch nicht zur Versprödung. Daneben besitzen sie spezielle wasserabweisende und antihaftende Oberflächeneigenschaften.

Daher sollte die Kombination von Urethan- und Silicon-Polymeren Materialien mit guten mechanischen Eigenschaften zugänglich machen, die sich zugleich durch eine gegenüber den Siliconen stark vereinfachten Verarbeitungsmöglichkeiten auszeichnen, jedoch weiterhin die positiven Eigenschaften der Silicone besitzen. Die Kombination der Vorteile beider Systeme kann zu Verbindungen mit niedrigen Glastemperaturen, geringen Oberflächenenergien, verbesserten thermischen und photochemischen Stabilitäten, geringer Wasseraufnahme und physiologisch inertem Materialien führen.

Durch Herstellung von einfachen Polymerblends konnte nur in wenigen speziellen Fällen ausreichende Verträglichkeiten erreicht werden. Erst mit der in I. Yilgör, Polymer, 1984 (25),  
5 1800 und in EP-A-250248 beschriebenen Herstellung von Polydiorganosiloxan-Harnstoffblockcopolymeren konnte dieses Ziel erreicht werden. Die Umsetzung der Polymerbausteine erfolgt letztlich nach einer vergleichsweise einfachen Polyaddition, wie sie für die Herstellung von Polyurethanen  
10 angewendet wird. Dabei wurden als Ausgangsmaterialien für die Siloxan-Harnstoff-Copolymere als Siloxanbausteine Aminopropylterminierte Polysiloxane verwendet. Diese bildeten die Weichsegmente in den Copolymeren, analog zu den Polyethern in reinen Polyurethansystemen. Als Hartsegmente wurden gängige  
15 Diisocyanate eingesetzt, wobei diese auch noch durch Zusatz von Diaminen, wie z.B. 1,6-Diaminohexan oder Dihydroxyverbindungen wie z.B. Butandiol zur Erreichung höherer Festigkeiten modifiziert werden können. Die Umsetzung der Aminoverbindungen mit Isocyanaten erfolgt dabei spontan und benötigt in aller  
20 Regel keinen Katalysator.

Die Silicon- und Isocyanat-Polymerbausteine sind in einem weiten Bereich problemlos mischbar. Die mechanischen  
Eigenschaften werden durch das Verhältnis der unterschiedlichen  
25 Polymerblöcke Silicon-Weichsegmente und Harnstoff-Hartsegmente und wesentlich durch das verwendete Diisocyanat bestimmt. Durch die starken Wechselwirkungen der Wasserstoffbrücken zwischen den Harnstoffeinheiten werden thermoplastische Materialien erhalten. Dabei kann die Herstellung diskontinuierlich in  
30 Lösung aber auch kontinuierlich wie z.B. im europäischen Patent EP 0 822 951 beschrieben, durchgeführt werden.

Sowohl bei Yilgör et al. als auch in den europäischen Patenten EP 0 250 248 und EP 0 822 951 werden die als Edukt verwendeten  
35 Aminopropyl-funktionellen Siloxane über Äquilibrierungsreaktionen aus Siloxancyklen und Bisaminopropyltetramethyldisiloxan hergestellt. Die über diese

Äquilibrierungsreaktionen hergestellten difunktionelle Siliconöle haben jedoch mehrere Nachteile.

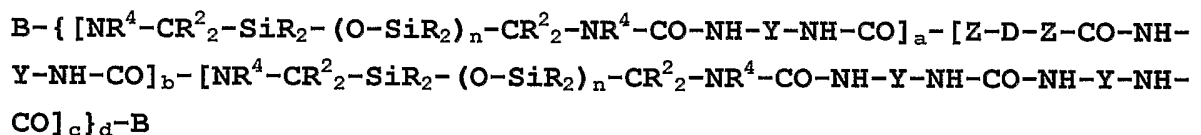
Die in EP 0 250 248 beschriebene Äquilibrierungsreaktion ist  
5 eine sehr langwierige Reaktion, bei der außerdem ein sehr  
teures Edukt wie Bisaminopropyltetramethyldisiloxan und  
spezielle Katalysatoren verwendet werden müssen, welche extra  
synthetisiert werden müssen. Dies ist nicht wirtschaftlich  
durchführbar. Weiterhin werden bei der Äquilibrierungsreaktion  
10 relativ große Mengen von vorzugsweise zwischen 500 und 1000 ppm  
an Katalysator eingesetzt. Der Katalysator wird am Ende der  
Äquilibrierungsreaktion thermisch deaktiviert, was zu  
Abbauprodukten und somit Verunreinigungen im Endprodukt führt,  
die Auswirkungen auf die thermische Beständigkeit der so  
15 hergestellten Materialien haben. Während der thermischen  
Behandlung neigen die so hergestellten Siliconöle dazu, eine  
deutlich sichtbare Verfärbung in Form eines Gelbstiches  
anzunehmen. Diese Abbauprodukte sind ebenfalls für einen  
starken Eigengeruch der daraus synthetisierten Materialien  
20 verantwortlich. Dieser Eigengeruch ist deutlich wahrnehmbar und  
führt darüber hinaus zu Reizungen beim Anwender oder  
Verarbeiter dieser Materialien.

Die nach EP 0 822 951 hergestellten Materialien besitzen dabei  
25 in der Regel Erweichungsbereiche über 100°C, was bei der  
Verwendung als z.B. Schmelzkleber oder Matrixmaterial für  
feuchtigkeitsvernetzende Siloxanmassen Anwendungstemperaturen  
von deutlich über 120°C erfordern würde, was mit gängigen Hot-  
melt-Dosiersystemen z.T. nicht erreicht werden kann, oder für  
30 zu verklebende Kunststoffteile zu warm ist, da diese dann  
selbst zu schmelzen beginnen.

Es bestand daher die Aufgabe  
Organopolysiloxan/Polyharnstoff/Polyurethan-Blockcopolymer  
35 herzustellen, die einen deutlich verringerten Gelbstich zeigen  
und keine reizenden Stoffe ausdünsten. Weiterhin sollten sie  
noch unter 100°C erweichen und somit eine  
Verarbeitungstemperatur von unter 100°C aufweisen.

Die Aufgabe konnte überraschenderweise dadurch gelöst werden, dass als Edukt für die Herstellung der Copolymere Bisaminomethyl-terminierte Siloxane verwendet wurden, die ohne den Zusatz von Katalysatoren in sehr guter Reinheit zugänglich sind.

Gegenstand der Erfindung sind daher Organopolysiloxan/Polyharnstoff/Polyurethan-Blockcopolymere der allgemeinen Formel (1)



15

wobei

**R** einen einwertigen, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituierten Kohlenwasserstoffrest oder Kohlenwasserstoff-oxy-rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet,

**R<sup>2</sup>** einen einwertigen, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff bedeutet,

**R<sup>4</sup>** einen einwertigen, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff bedeutet,

**Z** ein Sauerstoffatom oder eine Aminogruppe -NR'-,

**R'** Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,

**Y** einen zweiwertigen, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,

**D** einen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylester substituierten Alkylenrest mit 1 bis 700 Kohlenstoffatomen, in dem einander nicht benachbarte Methylenheiten durch Gruppen -O-, -COO-, -OCO-, oder -OCOO-, ersetzt sein können.

- B** einen funktionellen oder nicht-funktionellen organischen oder siliziumorganischen Rest,  
**n** eine Zahl von 1 bis 4000,  
**a** eine Zahl von mindestens 1,  
5 **b** eine Zahl von 0 bis 40,  
**c** eine Zahl von 0 bis 30 und  
**d** eine Zahl größer 0 bedeuten.

Vorzugsweise bedeutet **R** einen einwertigen,  
10 Kohlenwasserstoffrest oder einen Kohlenwasserstoff-oxy-rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere nicht substituiert. Besonders bevorzugte Reste **R** sind Methyl-, Ethyl-, Vinyl-, Phenyl-, Methoxy- und Ethoxyreste.

15 Vorzugsweise bedeuten **R**<sup>2</sup> und **R**<sup>4</sup> einen einwertigen, Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere nicht substituiert oder Wasserstoff. Besonders bevorzugte Reste **R**<sup>2</sup> und **R**<sup>4</sup> sind Wasserstoff.

20 Vorzugsweise bedeutet **Z** ein Sauerstoffatom oder eine NH-Gruppe.

Vorzugsweise bedeutet **D** einen Alkylenrest mit mindestens 2, insbesondere mindestens 4 Kohlenstoffatomen und höchstens 12 Kohlenstoffatomen. Weiterhin bevorzugt bedeutet **D** einen  
25 Polyoxyalkylenrest, insbesondere Polyoxyethylenrest oder Polyoxypropylenrest mit mindestens 20, insbesondere mindestens 100 Kohlenstoffatomen und höchstens 800, insbesondere höchstens 200 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise ist der Rest **D** nicht substituiert.

30

**n** bedeutet vorzugsweise eine Zahl von mindestens 3, insbesondere mindestens 25 und vorzugsweise höchstens 800, insbesondere höchstens 400, besonders bevorzugt höchstens 250.

35 Vorzugsweise bedeutet **a** eine Zahl von höchstens 100.

Wenn **b** ungleich 0, bedeutet **b** vorzugsweise eine Zahl von höchstens 50, insbesondere höchstens 25.

**c** bedeutet vorzugsweise eine Zahl von höchstens 10, insbesondere höchstens 5.

5 Das Polydiorganosiloxan-Harnstoff-Copolymer der allgemeinen Formel (1) zeigt gute mechanische Eigenschaften bei guten Verarbeitungseigenschaften.

Überraschenderweise wurde weiterhin gefunden, dass bei  
 10 Verwendung eines Aminomethyl-terminierten Polydimethylsiloxans (PDMS) die resultierenden Polyharnstoff-Siloxancopolymere weichere Materialien als bei Verwendung Aminopropyl-terminierter PDMS erhalten werden. Dies zeigt sich nicht nur in einem niedrigeren Anfangsmodul, sondern auch in geringeren  
 15 Shore-Härten. Dies ist von Vorteil in niedermoduligen Dichtstoffanwendungen sowie in Anwendungen, bei denen der weiche Griff der Copolymere ein entscheidendes Anwendungskriterium ist wie es beispielsweise in Textilanwendungen der Fall ist.

20

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Organopolysiloxan/Polyharnstoff/Polyurethan-Blockcopolymeren der allgemeinen Formel (1)

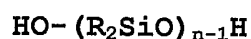
25  $B - \{ [NR^4 - CR^2_2 - SiR_2 - (O - SiR_2)_n - CR^2_2 - NR^4 - CO - NH - Y - NH - CO]_a - [Z - D - Z - CO - NH - Y - NH - CO]_b - [NR^4 - CR^2_2 - SiR_2 - (O - SiR_2)_n - CR^2_2 - NR^4 - CO - NH - Y - NH - CO - NH - Y - NH - CO]_c \}_d - B$

umfassend zwei Schritte, wobei im ersten Schritt ein Silan der  
 30 allgemeinen Formel (2)



mit siliziumorganischer Verbindung der allgemeinen Formel (3),

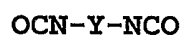
35



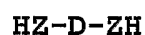
zu Bisaminomethylpolydiorganosiloxan der allgemeinen Formel (4)



umgesetzt wird, und im zweiten Schritt das  
 5 Bisaminomethylpolydiorganosiloxan der allgemeinen Formel (4)  
 mit Diisocyanat der allgemeinen Formel (5)



10 und **gegebenenfalls** Wasser oder Verbindungen der allgemeinen  
 Formel (6)



15 als Kettenverlängerer, polymerisiert wird, wobei R, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>,  
 Z, R', Y, D, B, n, a, b, c sowie d die oben genannte Bedeutung  
 haben und

**R<sup>3</sup>** einen einwertigen, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor  
 20 substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20  
 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff bedeutet.

Vorzugsweise bedeutet **R<sup>3</sup>** einen einwertigen,  
 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,  
 25 insbesondere nicht substituiert. Besonders bevorzugte Reste **R<sup>3</sup>**  
 sind Methyl-, Ethyl- oder iso-Propylgruppen.

Die Herstellung des Bisaminomethylpolydiorganosiloxans der  
 allgemeinen Formel (4) ist kostengünstig, verläuft unter milden  
 30 Reaktionsbedingungen und führt zu Produkten, die farblos und  
 geruchsfrei sind. Das entstehende Nebenprodukt ist ein Alkohol  
 und kann im Produkt verbleiben, wird jedoch bevorzugt  
 beispielsweise durch Behandeln des Produktes bei reduziertem  
 Druck an einem Dünnschicht entfernt. Der Gehalt an cyclischen  
 35 Siliconverbindungen im Bisaminomethylpolydiorganosiloxan der  
 allgemeinen Formel (4) ist besonders gering, da diese schon auf  
 der Stufe der Silanol-terminierten Edukte der allgemeinen  
 Formel (3) entfernt wurden. Das

Bisaminomethylpolydiorganosiloxan der allgemeinen Formel (4) enthält ferner weder Äquilibrierungskatalysatoren oder deren Reste, da die Umsetzung von Silanol-Gruppen mit dem Aminosilan der allgemeinen Formel (2) unkatalysiert in sehr kurzer Zeit erfolgt. Daher sind diese funktionalisierten Siliconöle und deren Folgeprodukte geruchsfrei und farblos. Hinzu kommt, dass die Polymerisationsprodukte durch die Umsetzung mit Polyisocyanaten einen besonders geringen Anteil an cyclischen Siloxanverbindungen enthalten. Bevorzugt ist hier ein Gehalt unter 2 Gew.-% und besonders bevorzugt ist ein Gehalt von < 0.5 Gew.-%.

Idealerweise werden im ersten Schritt die Silane der allgemeinen Formel (2) und die Silanol-Gruppen enthaltenden Edukte in äquimolaren Verhältnissen eingesetzt, da so die Entfernung überschüssigen Silans unterbleiben kann. Hierzu wird vorzugsweise der Gehalt an aktivem Wasserstoff im Silanol terminiertem Edukt beispielsweise durch Titration oder Spektroskopie bestimmt, um so eine zumindest äquimolare Menge an Silan zugeben zu können. Eine geringe Menge an verbleibenden Silanolgruppen von bis zu 5 mol-% in den synthetisierten Aminosiliconen kann jedoch für die weitere Verwendung noch toleriert werden. Bevorzugt werden jedoch Materialien mit Si-OH-Gehalten von weniger als 1 mol-% verwendet. Man erhält Bisaminomethyl-terminierte Siloxane der allgemeinen Formel (4) in hoher Reinheit, welche sich ausgezeichnet zur Herstellung hochmolekularer Siloxan-Harnstoff-Blockcopolymerer eignen.

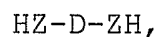
Zur Erreichung kürzerer Reaktionszeiten bei der Herstellung hochreiner Bisaminomethyl-terminierter Silicone der allgemeinen Formel (4) wird vorzugsweise ein kleiner Überschuss des Silans der allgemeinen Formel (2) verwendet, welcher anschließend in einem einfachen zusätzlichen Verfahrensschritt beispielsweise durch Zugabe kleiner Mengen an Wasser oder durch Destillation entfernt werden kann. Diese Reaktion kann dabei entweder bei Raumtemperatur oder unter Erhitzen durchgeführt werden.

Durch den Einsatz von Kettenverlängerern wie Dihydroxyverbindungen oder Wasser zusätzlich zu den Harnstoffgruppen kann weiterhin eine deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erreicht werden. So können

5 Materialien erhalten werden, die in den mechanischen Eigenschaften mit herkömmlichen Siliconkautschuken durchaus vergleichbar sind, jedoch eine erhöhte Transparenz aufweisen und in die kein zusätzlicher aktiver Füllstoff eingearbeitet werden muss.

10

Vorzugsweise weisen die Kettenverlängerer die allgemeine Formel (6)



15

auf, wobei **D** und **Z** die vorstehenden Bedeutungen aufweisen. Falls **Z** die Bedeutung O hat, kann der Kettenverlängerer der allgemeinen Formel (6) auch vor der Umsetzung im zweiten Schritt mit Diisocyanat der allgemeinen Formel (5) umgesetzt

20 werden.

Beispiele für die zu verwendenden Diisocyanate der allgemeinen Formel (5) sind aliphatische Verbindungen wie Isophorondiisocyanat, Hexamethylen-1,6-diisocyanat,

25 Tetramethylen-1,4-diisocyanat und Methylen-dicyclohexy-4,4'-diisocyanat oder aromatische Verbindungen wie Methylen-diphenyl-4,4'-diisocyanat, 2,4-Toluoldiisocyanat, 2,5-Toluoldiisocyanat, 2,6-Toluoldiisocyanat, m-Phenylendiisocyanat, p-Phenylendiisocyanat, m-Xyloldiisocyanat, Tetramethyl-m-

30 xyloldiisocyanat oder Mischungen dieser Isocyanate. Ein Beispiel für kommerziell erhältliche Verbindungen sind die Diisocyanate der DESMODUR®-Reihe (H,I,M,T,W) der Bayer AG, Deutschland. Bevorzugt sind aliphatische Diisocyanate, bei denen **Y** ein (Cyclo-)Alkylenrest ist, da diese Materialien

35 verbesserte UV-Stabilitäten zeigen, welche bei einer Außenanwendung der Polymere von Vorteil ist.

Die  $\alpha, \omega$ -OH-terminierten Alkylene der allgemeinen Formel (6) sind bevorzugt Polyalkylene oder Polyoxyalkylene. Diese sind vorzugsweise weitgehend frei von Kontaminationen aus mono-, tri- oder höherfunktionellen Polyoxyalkylenen sein. Hierbei  
5 können Polyetherpolyole, Polytetramethyldiole, Polyesterpolyole, Polycaprolactondiole aber auch  $\alpha, \omega$ -OH-terminierte Polyalkylene auf Basis von Polyvinylacetat, Polyvinylacetatethylencopolymere, Polyvinylchloridcopolymer, Polyisobutyldiole eingesetzt werden. Bevorzugt werden dabei  
10 Polyoxyalkyle verwendet, besonders bevorzugt Polypropylenglykole. Derartige Verbindungen sind als Basismaterialien unter anderem für Polyurethan-Weichschäume und für Beschichtungsanwendungen kommerziell mit Molekularmassen  $M_n$  bis über 10 000 erhältlich. Beispiele hierfür sind die BAYCOLL®  
15 Polyetherpolyole und Polyesterpolyole der Bayer AG, Deutschland oder die Acclaim® Polyetherpolyole der Lyondell Inc., USA. Es können auch monomere  $\alpha, \omega$ -Alkyldiole, wie Ethylenglykol, Propandiol, Butandiol oder Hexandiol eingesetzt werden. Weiterhin sind als Dihydroxyverbindungen im Sinne der Erfindung  
20 ebenfalls Bishydroxyalkylsilicone zu verstehen, wie sie z.B. von der Firma Goldschmidt unter dem Namen Tegomer H-Si 2111, 2311 und 2711 vertrieben werden.

Die Herstellung der oben beschriebenen Copolymere der  
25 allgemeinen Formel (1) kann sowohl in Lösung als auch in Festsubstanz, kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Wesentlich dabei ist, dass für die gewählte Polymermischung unter den Reaktionsbedingungen eine optimale und homogene Durchmischung der Bestandteile erfolgt und eine  
30 Phasenunverträglichkeit gegebenenfalls durch Lösungsvermittler verhindert wird. Die Herstellung hängt dabei vom verwendeten Lösungsmittel ab. Ist der Anteil der Hartsegmente wie Urethan- oder Harnstoffeinheiten groß, so muss gegebenenfalls ein Lösungsmittel mit einem hohen Löslichkeitsparameter wie  
35 beispielsweise Dimethylacetamid gewählt werden. Für die meisten Synthesen hat sich THF als ausreichend gut geeignet erwiesen.

Vorzugsweise werden alle Bestandteile in einem inerten Lösungsmittel gelöst. Besonders bevorzugt ist eine Synthese ohne Lösungsmittel.

- 5 Für die Reaktion ohne Lösungsmittel ist die Homogenisierung der Mischung von entscheidender Bedeutung bei der Umsetzung. Ferner kann die Polymerisation auch durch die Wahl der Reaktionsfolge bei einer Stufensynthese gesteuert werden. Hier werden für gewöhnlich geheizte Reaktoren wie z.B. Extruder verwendet.
- 10 Dabei ist zu beachten, dass der Sauerstoff-Gehalt in der zu extrudierenden Reaktionsmischung oder deren Komponenten möglichst gering, um evtl. Vergilbungen des Polymeren zu vermeiden.
- 15 Die Herstellung sollte daher für eine bessere Reproduzierbarkeit generell unter Ausschluss von Feuchtigkeit und unter Schutzgas, üblicherweise Stickstoff oder Argon erfolgen.
- 20 Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise, wie bei der Herstellung von Polyurethanen üblich, durch Zugabe eines Katalysator. Geeignete Katalysatoren für die Herstellung sind Dialkylzinnverbindungen, wie beispielsweise Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinn-diacetat, oder tertiäre Amine wie beispielsweise N,N-
- 25 Dimethylcyclohexanamin, 2-Dimethylaminoethanol, 4-Dimethylaminopyridin.

Bevorzugte Anwendungen der Polydiorganosiloxan-Harnstoff-Copolymere der allgemeinen Formel (1) sind Verwendungen als

30 Bestandteil in Kleb- und Dichtstoffen, als Basisstoff für thermoplastische Elastomere wie beispielsweise Kabelumhüllungen, Schläuche, Dichtungen, Tastaturmatten, für Membranen, wie selektiv gasdurchlässige Membranen, als Zusatzstoffe in Polymerblends, oder für

35 Beschichtungsanwendungen z.B. in Antihaftbeschichtungen, gewebeverträglichen Überzügen, flammgehemmten Überzügen und als biokompatible Materialien. Weitere Anwendungsmöglichkeiten sind Dichtstoffe, Additive für die Polymerverarbeitung, anti-fouling

Überzüge, Kosmetika, Körperpflegemittel, Lackadditive, Hilfsstoff in Waschmitteln und Textilbearbeitung, zum Modifizieren von Harzen oder zur Bitumenmodifizierung.

Der Einsatz dieser thermoplastischen Materialien ist in vielen  
5 Anwendungen denkbar: in Dichtmassen, Klebstoffen, als Material für Fasern, als Kunststoffadditiv z.B. als Schlagzähverbesserer oder Flammenschutzmittel, als Material für  
Entschäumerformulierungen, als Hochleistungspolymer (Thermoplast, thermoplastisches Elastomer, Elastomer), als  
10 Verpackungsmaterial für elektronische Bauteile, in Isolations- oder Abschirmungsmaterialien, in Kabelummantelungen, in Antifoulingmaterialien, als Additiv für Putz-, Reinigungs- oder Pflegemittel, als Additiv für Körperpflegemittel, als Beschichtungsmaterial für Holz, Papier und Pappe, als  
15 Formentrennmittel, als biokompatibles Material in medizinischen Anwendungen wie Kontaktlinsen, als Beschichtungsmaterial für Textilfasern oder textile Gewebe, als Beschichtungsmaterial für Naturstoffe wie z.B. Leder und Pelze, als Material für Membranen und als Material für photoaktive Systeme z.B. für  
20 lithographische Verfahren, optische Datensicherung oder optische Datenübertragung.

Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf.

25

In den folgenden Beispielen sind, falls jeweils nicht anders angegeben, alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen und alle Drücke 0,10 MPa (abs.). Alle Viskositäten wurden bei 20°C bestimmt. Die Molekularmassen wurden mittels  
30 GPC in Toluol (0,5 ml/min) bei 23°C bestimmt (Säule: PLgel Mixed C + PLgel 100 A, Detektor: RI ERC7515). Die Erweichungsbereiche wurden durch Thermisch Mechanische Analyse (TMA) bestimmt.

### **Beispiel 1**

35 In einem 2000 ml-Kolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden 1500g Bishydroxy-terminiertes Polydimethylsiloxan mit einem Molekulargewicht 3150 g/mol vorgelegt. Anschließend wurden bei Raumtemperatur 116 g Aminomethyldimethylmethoxysilan

zugetropft und danach 2 Stunden stehen gelassen. Anschließend wurde das Nebenprodukt Methanol im Vakuum abgezogen. Man erhielt so ein Bisaminomethyl-terminiertes Polydimethylsiloxan mit einem Molekulargewicht von 3280 g/mol, das laut  $^{29}\text{Si}$ -NMR  
5 frei von Si-OH-Gruppen war.

### Beispiel 2

In einem 2000 ml-Kolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden 1080 g Bishydroxy-terminiertes Polydimethylsiloxan mit  
10 einem Molekulargewicht von 10800 g/mol vorgelegt. Anschließend wurde bei einer Temperatur von 60°C 23,6 g Aminomethyldimethylmethoxysilan zugetropft und danach 5 Stunden bei 60°C gerührt, wobei gebildetes Methanol aus der Reaktionsmischung unter leichtem Vakuum abgezogen wurde. Nach  
15 dem Abkühlen erhielt man ein Bisaminomethyl-terminiertes Polydimethylsiloxan mit einem Molekulargewicht von 11000 g/mol, das laut  $^{29}\text{Si}$ -NMR frei von Si-OH-Gruppen war.

### Beispiel 3

20 In einem 250 ml-Kolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden 40 g Bisaminomethyl-terminiertes PDMS (Beispiel 1, Molekulargewicht 3280 g/mol) in einem Lösungsmittelgemisch aus 80ml trockenem THF und 20 ml Dimethylacetamid vorgelegt. Anschließend wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 2,33 g  
25 Methylendi-p-phenyldiisocyanat in 20 ml trockenem THF zugetropft und danach 1 Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde das Polymer durch Eintropfen in Hexan ausgefällt. Man erhielt ein welches in der TMA einen Erweichungsbereich bei 144°C zeigte.

30

### Beispiele 4-9 (nicht erfindungsgemäß):

Analog zu Beispiel 3 wurde ein Bisaminomethyl-terminiertes PDMS mit einem Molekulargewicht von 3280 g/mol (analog Beispiel 1) oder 11000 g/mol (analog Beispiel 2) mit den Diisocyanaten  
35 Isophorondiisocyanat (IPDI), Hexamethylen-1,6-diisocyanat (HMDI), Tetramethylen-1,4-diisocyanat (TDI), Tetramethyl-m-xyldiisocyanat (TMXDI) oder Methylen-bis-(4-Isocyanatocyclohexan (H12MDI) umgesetzt.

Bei- spiel	Molekulargewicht Aminöl [g/mol]	Di- isocyanat	Ausbeute [%]	Erweichungs- bereich TMA [°C]
4	3280	IPDI	98	56
5	3280	HMDI	94	47
6	3280	TDI	93	110
7	3280	TMXDI	95	Nicht bestimmt
8	3280	H12MDI	92	101
9	11000	MDI	91	Nicht bestimmt.
10	11000	IPDI	88	Nicht bestimmt
11	11000	TDI	93	Nicht bestimmt
12	11000	H12MDI	93	Nicht bestimmt

**Beispiel 13:**

In einem Zweiwellenknetzer der Firma Collin,  
 5 Ebersberg/Deutschland, mit 6 Heizzonen wurde unter  
 Stickstoffatmosphäre in der ersten Heizzone das Diisocyanat und  
 in der zweiten Heizzone das Aminomethyl-terminierte Siliconöl  
 mit einem Molekulargewicht von 3280 g/mol aus Beispiel 1  
 dosiert. Das Temperaturprofil der Heizzonen war wie folgt  
 10 programmiert: Zone 1 45°C, Zone 2 100°C, Zone 3 150°C, Zone 4  
 140°C, Zone 5 140°C, Zone 6 130°C. Die Drehzahl betrug 50  
 u/min. Das Diisocyanat (Methylen-bis-(4-Isocyanatocyclohexan))  
 wurde in Zone 1 mit 304 mg/min dosiert und das Bisaminomethyl-  
 terminierte Siliconöl wurde in Zone 2 mit 3,5 g/min dosiert. An  
 15 der Düse des Extruders konnte ein Polydimethylsiloxan-  
 Polyharnstoff-Blockcopolymer mit einer Erweichungstemperatur  
 von 105°C abgenommen werden.

**Beispiel 14:**

Analog zu Beispiel 13 wurden in einem Zweiwellenknetzer der Firma Collin, Ebersberg/Deutschland mit 6 Heizzonen unter Stickstoffatmosphäre mit einem Temperaturprofil (Zone 1 30°C, Zone 2 90°C, Zone 3 120°C, Zone 4 130°C, Zone 5 100°C, Zone 6 80°C, Drehzahl = 50 u/min) Isophorondiisocyanat (IPDI) in Zone 1 mit 179 mg/min und das Bisaminomethyl-terminierte Siliconöl mit einem Molekulargewicht von 3280 g/mol aus Beispiel 1 in Zone 2 mit 3,5 g/min dosiert. An der Düse des Extruders konnte ein Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Blockcopolymer mit einer Erweichungstemperatur von 58°C abgenommen werden.

**Beispiel 15**

Analog zu Beispiel 13 wurden in einem Zweiwellenknetzer der Firma Collin, Ebersberg/Deutschland, mit 6 Heizzonen unter Stickstoffatmosphäre mit einem Temperaturprofil (Zone 1 30°C, Zone 2 100°C, Zone 3 170°C, Zone 4 180°C, Zone 5 160°C, Zone 6 130°C, Drehzahl = 50 u/min) Toluol 2,4-diisocyanat (TDI) in Zone 1 mit 111 mg/min und das Bisaminomethyl-terminierte Siliconöl mit einem Molekulargewicht von 11.000 g/mol in Zone 2 mit 5,2 g/min dosiert. An der Düse des Extruders konnte ein Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Blockcopolymer mit einer Erweichungstemperatur von 107°C abgenommen werden.

**Beispiel 16**

In einem 250 ml-Kolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden 32 g Bisaminomethyl-terminiertes PDMS mit einem Molekulargewicht von 3280 g/mol aus Beispiel 1 und 5 g Bishydroxypropyl-PDMS (Tegomer 2711, Th. Goldschmidt AG) mit einem Molekulargewicht von 5200 g/mol in einem Lösungsmittelgemisch aus 80 ml trockenem THF und 20 ml Dimethylacetamid vorgelegt. Nach Zugabe von 3 Tropfen Dibutylzinndilaurat wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 2,5 g Isophorondiisocyanat (IPDI) in 20 ml trockenem THF zugetropft und danach 2 Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde das Polymer durch Eintropfen in Hexan ausgefällt. Man erhielt ein Copolymer mit einem

Molekulargewicht von 78000 g/mol, welches einen Erweichungspunkt bei 42°C hat.

**Beispiel 17**

- 5 In einem 250 ml-Kolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden 32 g Bisaminomethyl-terminiertes PDMS mit einem Molekulargewicht von 3280 g/mol und 0,9 g Butandiol in einem Lösungsmittelgemisch aus 80 ml trockenem THF und 20 ml Dimethylacetamid vorgelegt. Nach Zugabe von 3 Tropfen
- 10 Dibutylzinndilaurat wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 4,5 g Isophorondiisocyanat (IPDI) in 20 ml trockenem THF zugetropft und danach 2 Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde das Polymer durch Eintropfen in Hexan ausgefällt. Man erhielt ein Copolymer mit einem
- 15 Molekulargewicht von 63000 g/mol.

**Vergleichsbeispiel 18 (nicht erfindungsgemäß):**

- In einem Zweiwellenknetzer der Firma Collin, Ebersberg/Deutschland, mit 6 Heizzonen wurde unter
- 20 Stickstoffatmosphäre in der ersten Heizzone Methylen-bis-(4-Isocyanatocyclohexan (H12MDI) und in der zweiten Heizzone ein Aminopropyl-terminiertes Siliconöl (hergestellt durch Äquilibrierung gemäß EP 0 250 248, Molekulargewicht 3250 g/mol) dosiert. Das Temperaturprofil der Heizzonen war wie folgt
- 25 programmiert: Zone 1 30°C, Zone 2 100°C, Zone 3 150°C, Zone 4 180°C, Zone 5 170°C, Zone 6 140°C. Die Drehzahl betrug 50 u/min. Das Diisocyanat wurde in Zone 1 mit 304 mg/min dosiert und das Aminöl (3250 g/mol) wurde in Zone 2 mit 3,5g/min dosiert. An der Düse des Extruders konnte ein
- 30 Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Blockcopolymer mit einer Erweichungstemperatur von 133°C abgenommen werden.

**Vergleichsbeispiel 19 (nicht erfindungsgemäß):**

- Analog zu Beispiel 13 wurden in einem Zweiwellenknetzer der
- 35 Firma Collin, Ebersberg/Deutschland, mit 6 Heizzonen unter Stickstoffatmosphäre mit einem Temperaturprofil (Zone 1 30°C, Zone 2 100°C, Zone 3 170°C, Zone 4 160°C, Zone 5 130°C, Zone 6 130°C Drehzahl = 50 u/min) Isophorondiisocyanat (IPDI) in Zone

1 mit 179 mg/min und ein Aminopropyl-terminiertes Siliconöl  
 (hergestellt durch Äquilibrierung gemäß EP 0 250 248,  
 Molekulargewicht 3250 g/mol) in Zone 2 mit 3,5g/min dosiert. An  
 der Düse des Extruders konnte ein Polydimethylsiloxan-  
 5 Polyharnstoff-Blockcopolymer mit einer Erweichungstemperatur  
 von 110°C abgenommen werden.

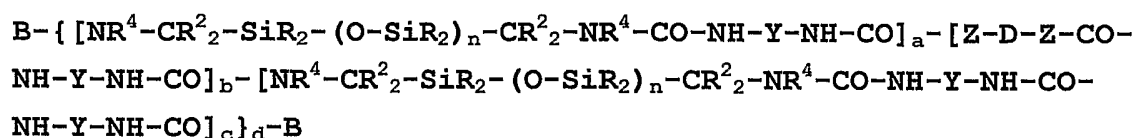
Bei- spiel	Art	Diiso- cyanat	Erweichungs- bereich [°C]	Shore A	100%- Modul [MPa]	Geruch	Farbe
13	Amino- methyl	H12MDI	105	31	0,7	Schwach	Trans- parent, farblos
14	Amino- methyl	IPDI	60	25	0,5	Schwach	Trans- parent, farblos
18	Amino- propyl	H12MDI	133	39	1,1	Stechend	Trans- parent, gelb
19	Amino- propyl	IPDI	110	33	0,7	Stechend	Trans- parent, schwach gelb

Es zeigt sich, dass bei konstantem Isocyanat die auf dem  
 10 Aminomethyl-terminierten PDMS basierenden Materialien  
 niedrigere Erweichungsbereiche, einen geringeren 100%-Modul,  
 kleinere Shore A-Härten, geringere Eigenfarbe sowie einen  
 geringeren Eigengeruch haben.

**Patentansprüche**

1. Organopolysiloxan/Polyharnstoff/Polyurethan-Blockcopolymer  
der allgemeinen Formel (1)

5



10

wobei

**R** einen einwertigen, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituierten Kohlenwasserstoffrest oder Kohlenwasserstoff-oxy-rest mit 1 bis 20

15

Kohlenstoffatomen bedeutet,

**R<sup>2</sup>** einen einwertigen, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff bedeutet,

**R<sup>4</sup>** einen einwertigen, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff bedeutet,

20

**Z** ein Sauerstoffatom oder eine Aminogruppe  $-\text{NR}'-$ ,

**R'** Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,

25

**Y** einen zweiwertigen, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,

**D** einen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylester substituierten Alkylrest mit 1 bis 700 Kohlenstoffatomen, in dem einander nicht benachbarte Methyleneinheiten durch Gruppen  $-\text{O}-$ ,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{OCO}-$ , oder  $-\text{OCOO}-$ , ersetzt sein können,

30

**B** einen funktionellen oder nicht-funktionellen organischen oder siliziumorganischen Rest,

35

**n** eine Zahl von 1 bis 4000,

**a** eine Zahl von mindestens 1,

**b** eine Zahl von 0 bis 40,

**c** eine Zahl von 0 bis 30 und

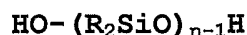
- d** eine Zahl größer 0 bedeuten.
2. Organopolysiloxan/Polyharnstoff/Polyurethan-Blockcopolymerenach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass **R** ein  
5 einwertigen, Kohlenwasserstoffrest oder Kohlenwasserstoffoxy-rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist.
  3. Organopolysiloxan/Polyharnstoff/Polyurethan-Blockcopolymerenach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass **R** ein  
10 einwertigen, nicht substituierter Kohlenwasserstoffrest ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Methyl-, Ethyl-, Vinyl-, Phenyl-, Methoxy- und Ethoxyreste.
  4. Organopolysiloxan/Polyharnstoff/Polyurethan-Blockcopolymerenach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch  
15 gekennzeichnet, dass  $R^2$  und  $R^4$  unabhängig von einander einwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sind.
  - 20 5. Organopolysiloxan/Polyharnstoff/Polyurethan-Blockcopolymerenach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^2$  und  $R^4$  unabhängig von einander Wasserstoff sind.
  - 25 6. Organopolysiloxan/Polyharnstoff/Polyurethan-Blockcopolymerenach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass **D** ein Alkylenrest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen und höchstens 12 Kohlenstoffatomen ist.
  - 30 7. Organopolysiloxan/Polyharnstoff/Polyurethan-Blockcopolymerenach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass **D** ein Polyoxyalkylenrest ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Polyoxyethylenreste und Polyoxypropylenreste mit mindestens 20 und höchstens 800  
35 Kohlenstoffatomen ist.

8. Organopolysiloxan/Polyharnstoff/Polyurethan-Blockcopolymerenach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass **n** eine Zahl von 3 bis 800 ist.
- 5 9. Organopolysiloxan/Polyharnstoff/Polyurethan-Blockcopolymerenach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass **n** eine Zahl von 25 bis 250 ist.
10. Organopolysiloxan/Polyharnstoff/Polyurethan-Blockcopolymerenach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass **a** eine Zahl von höchstens 100 und **c** eine Zahl von höchstens 10 ist.
- 10 11. Organopolysiloxan/Polyharnstoff/Polyurethan-Blockcopolymerenach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass **b** eine Zahl von 1 bis 25 ist.
- 15 12. Organopolysiloxan/Polyharnstoff/Polyurethan-Blockcopolymerenach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass **c** eine Zahl von höchstens 5 ist.
- 20 13. Verfahren zur Herstellung von Organopolysiloxan/Polyharnstoff/Polyurethan-Blockcopolymeren der allgemeinen Formel (1)
- 25
- $$\mathbf{B-\{ [NR^4-CR^2_2-SiR_2-(O-SiR_2)_n-CR^2_2-NR^4-CO-NH-Y-NH-CO]_a-[Z-D-Z-CO-NH-Y-NH-CO]_b-[NR^4-CR^2_2-SiR_2-(O-SiR_2)_n-CR^2_2-NR^4-CO-NH-Y-NH-CO-NH-Y-NH-CO]_c\}_d-B}$$
- 30 nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12 umfassend zwei Schritte, wobei im ersten Schritt ein Silan der allgemeinen Formel (2)



35

mit siliziumorganischer Verbindung der allgemeinen Formel (3),

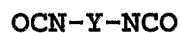


zu Bisaminomethylpolydiorganosiloxan der allgemeinen Formel  
(4)

5



umgesetzt wird, und im zweiten Schritt das  
Bisaminomethylpolydiorganosiloxan der allgemeinen Formel  
10 (4) mit Diisocyanat der allgemeinen Formel (5)



und **gegebenenfalls** Wasser oder Verbindungen der allgemeinen  
15 Formel (6)



als Kettenverlängerer, polymerisiert wird, wobei

20

**R** einen einwertigen, gegebenenfalls durch Fluor oder  
Chlor substituierten Kohlenwasserstoffrest oder  
Kohlenwasserstoff-oxy-rest mit 1 bis 20  
Kohlenstoffatomen bedeutet,

25

**R<sup>2</sup>** einen einwertigen, gegebenenfalls durch Fluor oder  
Chlor substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20  
Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff bedeutet,

**R<sup>3</sup>** einen einwertigen, gegebenenfalls durch Fluor oder  
Chlor substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20  
30 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff bedeutet,

30

**R<sup>4</sup>** einen einwertigen, gegebenenfalls durch Fluor oder  
Chlor substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20  
Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff bedeutet,

**Z** ein Sauerstoffatom oder eine Aminogruppe  $-\text{NR}'-$ ,

35

**R'** Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 10  
Kohlenstoffatomen,

- Y** einen zweiwertigen, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,
- D** einen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylester substituierten Alkylenrest mit 1 bis 700 Kohlenstoffatomen, in dem einander nicht benachbarte Methyleneinheiten durch Gruppen -O-, -COO-, -OCO-, oder -OCOO-, ersetzt sein können,
- B** einen funktionellen oder nicht-funktionellen organischen oder siliziumorganischen Rest,
- n** eine Zahl von 1 bis 4000,
- a** eine Zahl von mindestens 1,
- b** eine Zahl von 0 bis 40,
- c** eine Zahl von 0 bis 30 und
- d** eine Zahl größer 0 bedeuten.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass in ersten Schritt die Silane der allgemeinen Formel (2) zumindest in äquimolarer Menge zugegeben werden.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass überschüssiges Silan der allgemeinen Formel (2) durch Zugabe von Wasser oder durch Destillation vor dem zweiten Schritt entfernt wird.
16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass eine Dihydroxyverbindung der allgemeinen Formel (6) oder Wasser als Kettenverlängerer im zweiten Schritt zugesetzt wird.
17. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Diisocyanat eine aliphatische oder aromatische Verbindung ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Isophorondiisocyanat, Hexamethylen-1,6-diisocyanat, Tetramethylen-1,4-diisocyanat, Methylendicyclohexy-4,4'-diisocyanat, Methylendiphenyl-4,4'-diisocyanat, 2,4-Toluoldiisocyanat, 2,5-Toluoldiisocyanat, 2,6-Toluoldiisocyanat, m-

Phenylendiisocyanat, p-Phenylendiisocyanat, m-Xyloldiisocyanat, Tetramethyl-m-xyloldiisocyanat und Mischungen dieser Isocyanate ist.

- 5 18. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass  $\alpha,\omega$ -OH-terminierten Alkylene der allgemeinen Formel (6) Polyalkylene oder Polyoxyalkylene ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Polyetherpolyole, Polytetramethylendiole, Polyesterpolyole, 10 Polycaprolactondiole,  $\alpha,\omega$ -OH-terminierte Polyalkylene auf Basis von Polyvinylacetat, Polyvinylacetatethylencopolymere, Polyvinylchloridcopolymer, Polyisobutyldiole sind.
- 15 19. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die  $\alpha,\omega$ -OH-terminierten Alkylene der allgemeinen Formel (6) monomere  $\alpha,\omega$ -Alkyldiole ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Ethylenglykol, Propandiol, Butandiol und Hexandiol sind. 20
20. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die  $\alpha,\omega$ -OH-terminierten Alkylene der allgemeinen Formel (6) Bishydroxyalkylsilicone sind. 25
21. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren unter Ausschluss von Feuchtigkeit und unter Schutzgas erfolgt.
- 30 22. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass ein Katalysator ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Dialkylzinnverbindungen, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndiacetat, tertiäre Amine, N,N-Dimethylcyclohexamin, 2-Dimethylaminoethanol und 4- 35 Dimethylaminopyridin zugegeben wird.
23. Verwendung der Organopolysiloxan/Polyharnstoff/Polyurethan-Blockcopolymeren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis

12 als Bestandteil in Kleb- und Dichtstoffen, Lackadditive,  
Material für Entschäumerformulierungen, Additiv für Putz-,  
Reinigungs- oder Pflegemittel, Additiv für  
Körperpflegemittel, Hilfsstoff in Waschmitteln und  
5 Textilbearbeitung, Material für Fasern, Additive für die  
Polymerverarbeitung, Basisstoff für thermoplastische  
Elastomere, thermoplastische Hochleistungspolymere,  
Kunststoffadditiv, Formtrennmittel, Verpackungsmaterial für  
elektronische Bauteile, Beschichtungsmaterial für Holz,  
10 Textilfasern, textile Gewebe, oder Naturstoffe,  
biokompatible Materialien oder Material für photoaktive  
Systeme oder in Isolations- oder Abschirmungsmaterialien,  
Kabelumhüllungen, Schläuchen, Dichtungen, Tastaturmatten,  
Antihaftbeschichtungen, gewebeverträglichen Überzügen,  
15 flammgehemmten Überzügen, Antifoulingmaterialien, Harzen,  
Bitumen, Dichtmassen, Klebstoffen, Flammschutzmitteln,  
Papier, Pappe, Kontaktlinsen, Kosmetika, Körperpflegemittel  
sowie in Systemen für lithographische Verfahren, optische  
Datensicherung oder optische Datenübertragung.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No  
PCT/EP2004/002532

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C08G77/458 C08G18/61 C09J183/10 C09D183/10 C08L83/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C08G C09J C09D C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
 EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96/34030 A (MINNESOTA MINING & MFG ;SHERMAN AUDREY A (US); ROMANKO WALTER R (U) 31 October 1996 (1996-10-31) claims; examples -----	1-12,23
X	EP 0 250 248 A (MINNESOTA MINING & MFG) 23 December 1987 (1987-12-23) cited in the application claims; examples -----	1-12,23
X	WO 96/34029 A (MINNESOTA MINING & MFG ;SHERMAN AUDREY A (US); ROMANKO WALTER R (U) 31 October 1996 (1996-10-31) cited in the application claims; examples -----	1-12,23
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.       Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  21 June 2004	Date of mailing of the international search report  29/06/2004
---	--

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Kolitz, R
--	-------------------------------------

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/002532

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/014194 A (SCHINDLER WOLFRAM ; DELICA SABINE (DE); PACHALY BERND (DE); SCHAEFER O) 20 February 2003 (2003-02-20) claims; examples -----	1-12,23
X	US 2001/037008 A1 (LEIR CHARLES M ET AL) 1 November 2001 (2001-11-01) claims; examples -----	1-12,23

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/002532

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9634030	A	31-10-1996	WO 9634030 A1	31-10-1996
			AU 5668396 A	18-11-1996
			BR 9608034 A	12-01-1999
			CA 2218363 A1	31-10-1996
			CN 1186505 A	01-07-1998
			DE 69629189 D1	28-08-2003
			DE 69629189 T2	03-06-2004
			EP 0822952 A1	11-02-1998
			ES 2199288 T3	16-02-2004
			JP 11504373 T	20-04-1999
EP 0250248	A	23-12-1987	AU 591989 B2	21-12-1989
			AU 7447487 A	24-12-1987
			BR 8703101 A	08-03-1988
			CA 1339226 C	05-08-1997
			DE 3752135 D1	11-12-1997
			DE 3752135 T2	16-04-1998
			EP 0250248 A2	23-12-1987
			EP 0737700 A2	16-10-1996
			ES 2110391 T3	16-02-1998
			HK 1011036 A1	22-09-2000
			JP 2901236 B2	07-06-1999
			JP 10310628 A	24-11-1998
			JP 3075470 B2	14-08-2000
			JP 10279915 A	20-10-1998
			JP 2799381 B2	17-09-1998
			JP 8231726 A	10-09-1996
			JP 3024678 B2	21-03-2000
			JP 10060386 A	03-03-1998
			JP 2784761 B2	06-08-1998
			JP 63003029 A	08-01-1988
KR 9609692 B1	23-07-1996			
KR 9609691 B1	23-07-1996			
TR 24305 A	01-08-1991			
US 5512650 A	30-04-1996			
US 5461134 A	24-10-1995			
US 5214119 A	25-05-1993			
US 5290615 A	01-03-1994			
ZA 8704414 A	22-02-1989			
WO 9634029	A	31-10-1996	AU 5630296 A	18-11-1996
			BR 9608028 A	17-02-1999
			CA 2219787 A1	31-10-1996
			CN 1181764 A	13-05-1998
			DE 69623456 D1	10-10-2002
			DE 69623456 T2	07-08-2003
			EP 0822951 A1	11-02-1998
			ES 2178708 T3	01-01-2003
			JP 11504372 T	20-04-1999
			WO 9634029 A1	31-10-1996
WO 03014194	A	20-02-2003	DE 10137855 A1	27-02-2003
			WO 03014194 A1	20-02-2003
			EP 1412416 A1	28-04-2004
US 2001037008	A1	01-11-2001	AU 5668396 A	18-11-1996
			BR 9608034 A	12-01-1999
			DE 69629189 D1	28-08-2003

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP2004/002532

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2001037008	A1	DE 69629189 T2	03-06-2004
		EP 0822952 A1	11-02-1998
		JP 11504373 T	20-04-1999
-----			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/002532

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 C08G77/458 C08G18/61 C09J183/10 C09D183/10 C08L83/10		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08G C09J C09D C08L		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 96/34030 A (MINNESOTA MINING & MFG ;SHERMAN AUDREY A (US); ROMANKO WALTER R (U) 31. Oktober 1996 (1996-10-31) Ansprüche; Beispiele -----	1-12,23
X	EP 0 250 248 A (MINNESOTA MINING & MFG) 23. Dezember 1987 (1987-12-23) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele -----	1-12,23
X	WO 96/34029 A (MINNESOTA MINING & MFG ;SHERMAN AUDREY A (US); ROMANKO WALTER R (U) 31. Oktober 1996 (1996-10-31) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele -----	1-12,23
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<sup>a</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
21. Juni 2004		29/06/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Kollitz, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/002532

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/014194 A (SCHINDLER WOLFRAM ; DELICA SABINE (DE); PACHALY BERND (DE); SCHAEFER O) 20. Februar 2003 (2003-02-20) Ansprüche; Beispiele -----	1-12,23
X	US 2001/037008 A1 (LEIR CHARLES M ET AL) 1. November 2001 (2001-11-01) Ansprüche; Beispiele -----	1-12,23

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/002532

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9634030	A	31-10-1996	WO 9634030 A1	31-10-1996
			AU 5668396 A	18-11-1996
			BR 9608034 A	12-01-1999
			CA 2218363 A1	31-10-1996
			CN 1186505 A	01-07-1998
			DE 69629189 D1	28-08-2003
			DE 69629189 T2	03-06-2004
			EP 0822952 A1	11-02-1998
			ES 2199288 T3	16-02-2004
			JP 11504373 T	20-04-1999
EP 0250248	A	23-12-1987	AU 591989 B2	21-12-1989
			AU 7447487 A	24-12-1987
			BR 8703101 A	08-03-1988
			CA 1339226 C	05-08-1997
			DE 3752135 D1	11-12-1997
			DE 3752135 T2	16-04-1998
			EP 0250248 A2	23-12-1987
			EP 0737700 A2	16-10-1996
			ES 2110391 T3	16-02-1998
			HK 1011036 A1	22-09-2000
			JP 2901236 B2	07-06-1999
			JP 10310628 A	24-11-1998
			JP 3075470 B2	14-08-2000
			JP 10279915 A	20-10-1998
			JP 2799381 B2	17-09-1998
			JP 8231726 A	10-09-1996
			JP 3024678 B2	21-03-2000
			JP 10060386 A	03-03-1998
			JP 2784761 B2	06-08-1998
			JP 63003029 A	08-01-1988
			KR 9609692 B1	23-07-1996
			KR 9609691 B1	23-07-1996
			TR 24305 A	01-08-1991
US 5512650 A	30-04-1996			
US 5461134 A	24-10-1995			
US 5214119 A	25-05-1993			
US 5290615 A	01-03-1994			
ZA 8704414 A	22-02-1989			
WO 9634029	A	31-10-1996	AU 5630296 A	18-11-1996
			BR 9608028 A	17-02-1999
			CA 2219787 A1	31-10-1996
			CN 1181764 A	13-05-1998
			DE 69623456 D1	10-10-2002
			DE 69623456 T2	07-08-2003
			EP 0822951 A1	11-02-1998
			ES 2178708 T3	01-01-2003
			JP 11504372 T	20-04-1999
			WO 9634029 A1	31-10-1996
			WO 03014194	A
WO 03014194 A1	20-02-2003			
EP 1412416 A1	28-04-2004			
US 2001037008	A1	01-11-2001	AU 5668396 A	18-11-1996
			BR 9608034 A	12-01-1999
			DE 69629189 D1	28-08-2003

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/002532

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2001037008	A1	DE 69629189 T2	03-06-2004
		EP 0822952 A1	11-02-1998
		JP 11504373 T	20-04-1999
-----			