(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
22. Dezember 2022 (22.12.2022)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2022/263306 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 18/24 (2006.01) *C08G 18/80* (2006.01)
C08G 18/73 (2006.01) *C09D 175/04* (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01) *C09J 175/04* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2022/065796

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Juni 2022 (10.06.2022)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
21180289.7 18. Juni 2021 (18.06.2021) EP

(71) Anmelder: **COVESTRO DEUTSCHLAND AG** [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Allee 60, 51373 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder: **REICHMANN, René**; Äuelsbergstraße 16, 41517 Grevenbroich (DE). **DORNBUSCH, Michael**; Bruchhausenstraße 65, 40591 Düsseldorf (DE). **KNOSPE, Philipp**; Zur Feldmark 8, 46459 Rees (DE).

(74) Anwalt: **LEVPAT**; c/o Covestro AG, Gebäude K 12, 51365 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:
— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)*

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

WO 2022/263306 A1

(54) **Title:** ALDEHYDE-BLOCKED ORGANIC POLYISOCYANATES

(54) **Bezeichnung:** ORGANISCHE POLYISOCYANATE MIT ALDEHYDBLOCKIERUNG

(57) **Abstract:** The present invention relates to new polyisocyanates, a process of producing same and their use as crosslinkers in coating agents, adhesives and sealants, and to the coatings, bonds and seals obtained using them.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft neue blockierte Polyisocyanate, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Vernetzer in Beschichtungsmitteln, Klebstoffen und Dichtstoffen, sowie die daraus erhältlichen Beschichtungen, Klebungen und Dichtungen selbst.

Organische Polyisocyanate mit Aldehydblockierung

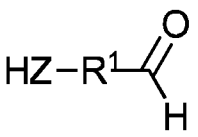
Die vorliegende Erfindung betrifft neue blockierte Polyisocyanate, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Vernetzer in Beschichtungsmitteln, Klebstoffen und Dichtstoffen, sowie die daraus erhältlichen Beschichtungen, Klebungen und Dichtungen selbst.

Die Herstellung und Verwendung blockierter Polyisocyanate ist seit langem bekannt. Hierbei werden die freien NCO-Gruppen von Polyisocyanaten (vorübergehend) desaktiviert, um zu Produkten zu gelangen, die vorzugsweise in einkomponentig zu verarbeitenden Formulierungen eingesetzt werden können (vgl. D. A. Wicks und Z. W. Wicks Jr., Progr. Org. Coatings, vol 36, 1999, S. 148 ff und darin zitierte Literatur).

Literaturbekannte Blockierungsmittel, wie beispielsweise Alkohole, Imidazol-Derivate oder spezieller ε-Caprolactam, weisen oft hohe Deblockierungstemperatur von über 180°C auf. Hohe Deblockierungstemperaturen sind nicht nur aus Energie-effizienter Sicht sondern auch aus anwendungstechnischer Sicht von Nachteil. Besonders in Hinblick auf Anwendungen als Beschichtungsmittel von Kunststoffen und in Hinblick auf die Thermostabilität sind Systeme mit niedrigen Deblockierungstemperaturen zu bevorzugen. Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher neue Blockierungsmittel für Polyisocyanate mit niedriger Deblockierungstemperatur bereitzustellen.

In der JP S50 139721 A, der WO 2020/079073 A1, sowie im Artikel „One-pot synthesis of dibenzaldehyde-terminated poly(ethylene glycol) for preparation of dynamic chitosan-based amphiphilic hydrogels“ (Sohrab Rahmani et al, Polymer Bulletin, Springer, Heidelberg (2021) 78:2887–2909, https://doi.org/10.1007/s00289-020-03244-x) werden Produkte auf Basis von Polyisocyanaten und 4-Hydroxybenzaldehyd beschrieben. Keines der Dokument jedoch beschreibt Polyisocyanate, die mit Hydroxybenzaldehyden, die wenigstens eine Alkoxygruppe am aromatischen Ring aufweisen, blockiert sind. Auch beschreibt keines der Dokumente die unter Deblockierung einhergehende Vernetzung von mit Hydroxybenzaldehyden blockierten Polyisocyanaten mit isocyanatreaktiven Verbindungen.

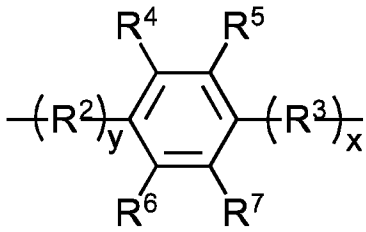
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind organische Polyisocyanate mit mindestens zwei Isocyanatgruppen, wobei mindestens ein Teil dieser Isocyanatgruppen mit Aldehyden der allgemeinen Formel I



(I),

in welcher

R1 für den Rest



steht, wobei

R^2 und R^3 unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Rest mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, bevorzugt einen Methylen- oder Ethylenrest stehen,

X und Y unabhängig voneinander für 0 oder 1 und bevorzugt beide für 0 stehen, und

einer oder zwei der Reste R^4 bis R^7, im letztgenannten Fall unabhängig voneinander, für eine Alkoxygruppe mit bis zu 2 Kohlenstoffatomen und die übrigen dieser vier Reste für Wasserstoff stehen,

und

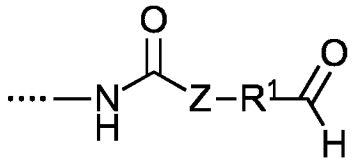
Z für O, S oder N(H) steht, bevorzugt für O steht,

blockiert sind.

Der Ausdruck, dass „mindestens ein Teil der Isocyanatgruppen mit Aldehyden der allgemeinen Formel I blockiert ist“ ist so zu verstehen, dass mindestens ein Teil der mindestens 2 Isocyanatgruppen mit den Aldehydgruppen der Aldehyde der Formel I umgesetzt ist.

„Mindestens ein Teil der Isocyanatgruppen“ bedeutet wenigstens eine der wenigstens zwei Isocyanatgruppen.

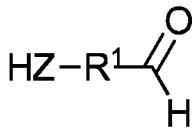
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch die oben genannten blockierten organische Polyisocyanate, umfassend mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel II

 (II),

wobei Z und R1 die oben genannte Bedeutung haben.

Gegenstand ist auch ein Verfahren zur Herstellung der oben genannten blockierten organischen Polyisocyanate, umfassend die oder bestehend aus der Umsetzung

A1) mindestens eines Aldehyds der allgemeinen Formel I



(I),

wobei Z und R1 die oben genannte Bedeutung haben,

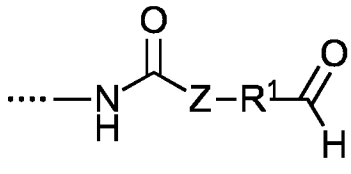
A2) mindestens eines Polyisocyanats mit mindestens zwei Isocyanatgruppen

und

A3) gegebenenfalls mindestens eines Hydrophilierungsmittels.

Ein weiterer Gegenstand sind blockierte organische Polyisocyanate, erhältlich nach dem zuvor beschriebenen Verfahren.

Ein weiterer Gegenstand sind blockierte organische Polyisocyanate, erhältlich nach dem zuvor beschriebenen Verfahren, umfassend mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel II



(II),

wobei Z und R1 die oben genannte Bedeutung haben.

Ein bei der Herstellung der erfindungsgemäßen blockierten organischen Polyisocyanate bevorzugt einzusetzendes Aldehyd A1 der allgemeinen Formel I ist beispielsweise Vanilin (4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd).

Die Polyisocyanatkomponente A2 umfasst Isocyanate mit einer Funktionalität ≥ 2. Als "Diisocyanat" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine organische Verbindung bezeichnet, die zwei Isocyanatgruppen enthält. Als "Polyisocyanat" wird eine organische Verbindung bezeichnet, die zwei oder mehr Isocyanatgruppen enthält. Diisocyanate sind daher eine Untergruppe von Polyisocyanaten.

Geeignet Polyisocyanate zur Herstellung der erfindungsgemäßen blockierten organischen Polyisocyanate sind beispielsweise monomere Polyisocyanate. Dazu gehören beliebige monomere Diisocyanate, welche über Phosgenierung in der Flüssig- oder Gasphase oder auf phosgenfreiem Wege zugänglich sind. Bevorzugte Diisocyanate sind solche des Molekulargewichtsbereichs 140 bis 400 g/mol mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wie z. B. 1,4-Diisocyanatobutan, 1,5-Diisocyanatopentan (Pentamethylendiisocyanat, PDI), 1,6-Diisocyanatohexan (Hexamethylendiisocyanat, HDI), 2-Methyl-1,5-diisocyanatopentan, 1,5-Diisocyanato-2,2-dimethylpentan, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-

1,6-diisocyanatohexan, 1,10-Diisocyanatodecan, 1,3- und 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1,3- und 1,4-Bis-(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 1-Isocyanato-1-methyl-4(3)isocyanato-methylcyclohexan, Bis-(isocyanatomethyl)-norbornan, 1,3- und 1,4-Bis(isocyanatomethyl)benzol (Xylylendiisocyanat, XDI), 1,3- und 1,4-Bis-(2-isocyanato-prop-2-yl)-benzol (Tetramethylxylylendiisocyanat , TMXDI), 2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol (Toluylendiisocyanat, TDI), 2,4'- und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan (MDI), 1,5-Diisocyanatonaphthalin oder Mischungen aus mindestens zwei solcher Diisocyanate.

Weitere geeignete Isocyanate zur Herstellung der erfindungsgemäßen blockierten organischen Polyisocyanate sind aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und aromatische Di- und Polyisocyanate mit Uretdion-, Isocyanurat-, Allophanat-, Harnstoff-, Biuret-, Iminooxadiazindion- und/oder Oxadiazintrionstrukturen. Diese können aus monomeren Di- und Polyisocyanaten der oben beschriebenen Art erhalten werden. Ihre Synthese ist beispielsweise in J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185 - 200, in DE-A 1 670 666, DE-A 1 954 093, DE-A 2 414 413, DE-A 2 452 532, DE-A 2 641 380, DE-A 3 700 209, DE-A 3 900 053 und DE-A 3 928 503 oder in EP-A 0 336 205, EP-A 0 339 396 und EP-A 0 798 299 sowie in DE-A 870 400, DE-A 953 012, DE-A 1 090 196, EP-A 0 546 399, CN 105218780, CN 103881050, CN 101717571, US 3 183 112, EP-A 0 416 338, EP-A 0 751 163, EP-A 1 378 529, EP-A 1 378 530, EP-A 2 174 967, JP 63260915 und JP 56059828 beispielhaft beschrieben sind.

Bei der Herstellung dieser Di- und Polyisocyanate schließt sich an die eigentliche Modifizierungsreaktion mit Uretdion-, Isocyanurat-, Allophanat-, Harnstoff-, Biuret-, Iminooxadiazindion- und/oder Oxadiazintrionstrukturen in der Regel ein weiterer Verfahrenschritt zur Abtrennung der nicht umgesetzten überschüssigen monomeren Isocyanate an. Diese Monomerenabtrennung erfolgt nach an sich bekannten Verfahren vorzugsweise durch Dünnschichtdestillation im Hochvakuum oder durch Extraktion mit geeigneten gegenüber Isocyanatgruppen inerten Lösemitteln, beispielsweise aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclopentan oder Cyclohexan.

Bevorzugt kommen bei der Herstellung der erfindungsgemäßen blockierten organischen Polyisocyanate Di- und Polyisocyanate mit Uretdion-, Isocyanurat-, Allophanat-, Harnstoff-, Biuret-, Iminooxadiazindion- und/oder Oxadiazintrionstrukturen der genannten Art zum Einsatz, die einen Gehalt an monomeren Diisocyanaten von weniger als 1 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von weniger als 0,3 Gew.-% aufweisen. Die Rest-Monomeren Gehalte werden nach DIN EN ISO 10283:2007-11 gaschromatographisch mit internem Standard gemessen.

Besonders bevorzugt als Polyisocyanatkomponente A2 für das erfindungsgemäße Verfahren sind Di- und Polyisocyanate mit Uretdion-, Isocyanurat-, Allophanat-, Harnstoff-, Biuret-, Iminooxadiazindion- und/oder Oxadiazintrionstrukturen der genannten Art mit ausschließlich aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen.

Ganz besonders bevorzugt als Polyisocyanatkomponente A2 sind Di- und Polyisocyanate mit Isocyanurat- und/oder Allophanatstruktur, die ausschließlich aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundene Isocyanatgruppen aufweisen, am meisten bevorzugt solche auf Basis von PDI, HDI, IPDI und/oder 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan.

Die erfindungsgemäßen blockierten organischen Polyisocyanate können mittels Komponente A3 hydrophiliert werden. Die Hydrophilierung kann mittels nichtionischer bzw. potentiell ionischer und/oder ionischer Gruppen erfolgen. Zur Hydrophilierung werden Verbindungen eingesetzt, die neben den genannten hydrophilierend wirkenden Gruppen isocyanatreaktive Gruppen aufweisen, bevorzugt Hydroxyl- und Aminogruppen, über die diese Verbindungen in die zu hydrophilierenden Polyisocyanate eingebaut werden. Die Hydrophilierung kann erfolgen, indem zunächst ein Teil der Isocyanatgruppen wenigstens eines Isocyanats der Polyisocyanatkomponente A2 durch Umsetzung mit dem/den Hydrophilierungsmittel/n A3 hydrophiliert wird und dann die Aldehydkomponente A1 mit dem/den hydrophiliertem/en Isocyanat/en umgesetzt wird. Alternativ kann auch Komponente A3 mit nicht umgesetzten Isocyanatgruppen eines Reaktionsproduktes aus A1 und A2 umgesetzt werden.

Nichtionisch hydrophilierende Verbindungen sind beispielsweise einwertige, im statistischen Mittel 5 bis 70, bevorzugt 5 bis 55 Ethylenoxideinheiten pro Molekül aufweisende Polyalkylenoxidpolyetheralkohole, wie sie in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung geeigneter Startermoleküle zugänglich sind (z.B. in Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4.Auflage, Band 19, Verlag Chemie, Weinheim S. 31-38).

Geeignete Startermoleküle sind beispielsweise gesättigte Monoalkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, sec-Butanol, die Isomeren Pentanole, Hexanole, Octanole und Nonanole, n-Decanol, n-Dodecanol, n-Tetradecanol, n-Hexadecanol, n-Octadecanol, Cyclohexanol, die isomeren Methylcyclohexanole oder Hydroxymethylcyclohexan, 3-Ethyl-3-hydroxymethyloxetan, oder Tetrahydrofurfurylalkohol; Diethylenglykol-monoalkylether wie beispielsweise Diethylenglykolmonobutylether; ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol, 1,1-Dimethylallylalkohol oder Oleinalkohol, aromatische Alkohole wie Phenol, die isomeren Kresole oder Methoxyphenole, araliphatische Alkohole wie Benzylalkohol, Anisalkohol oder Zimtalkohol; sekundäre Monoamine wie Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Diisopropylamin,

Dibutylamin, Bis-(2-ethylhexyl)-amin, N-Methyl- und N-Ethylcyclohexylamin oder Dicyclohexylamin sowie heterocyclische sekundäre Amine wie Morpholin, Pyrrolidin, Piperidin oder 1H-Pyrazol. Bevorzugte Startermoleküle sind gesättigte Monoalkohole, sowie Diethylenglykolmonoalkylether.

Für die Alkoxylierungsreaktion geeignete Alkylenoxide sind insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, die in beliebiger Reihenfolge oder auch im Gemisch bei der Alkoxylierungsreaktion eingesetzt werden können.

Bevorzugt handelt es sich bei den Polyalkylenoxidpolyetheralkoholen um reine Polyethylenoxidpolyether oder gemischte Polyalkylenoxidpolyether, deren Alkylenoxideinheiten zu mindestens 30 mol-%, bevorzugt zu mindestens 40 mol-% aus Ethylenoxideinheiten bestehen.

Besonders bevorzugte Polyalkylenoxidpolyetheralkohole sind solche, die unter Verwendung der oben genannten Monoalkohole des Molekulargewichtsbereiches 32 bis 150 als Startermoleküle hergestellt wurden. Ganz besonders bevorzugte Polyetheralkohole sind reine Polyethylenglycolmonomethyletheralkohole, die im statistischen Mittel 5 bis 50, ganz besonders bevorzugt 5 bis 25 Ethylenoxideinheiten aufweisen.

Die Herstellung solcher nichtionischer hydrophilierender Verbindungen ist prinzipiell bekannt und beispielsweise in EP-B 0 206 059 und EP-B 0 540 985 beschrieben.

Unter ionisch bzw. potentiell ionisch hydrophilierenden Verbindungen werden Verbindungen verstanden, die mindestens eine isocyanatreaktive Gruppe sowie mindestens eine Funktionalität, wie z.B. –COOY, $-SO_3Y$, $-PO(OY)_2$ (Y = H, NH_4^+, Metallkation), $-NR_2$, $-NR_3^+$ (R = H, Alkyl, Aryl), aufweisen, die bei Wechselwirkung mit wässrigen Medien ein ggf. pH-Wert-abhängiges Dissoziationsgleichgewicht eingeht und auf diese Weise negativ, positiv oder neutral geladen sein kann.

Bevorzugt sind diese Verbindungen mono- oder dihydroxyfunktionelle Carbon-, Sulfon- oder Phosphonsäuren, mono- oder diaminofunktionelle Carbon-, Sulfon- oder Phosphonsäuren, die in Form innerer Salze (Zwitterionen, Betaine, Ylide) oder als Metall- oder Ammoniumsalze vorliegen können. Beispiele für die genannten ionisch bzw. potentiell ionisch hydrophilierenden Verbindungen sind Dimethylolpropionsäure, Hydroxypivalinsäure, N-(2-Aminoethyl)-β-alanin, 2-(2-Aminoethylamino)-ethansulfonsäure, Ethylendiamin-propyl- oder butylsulfonsäure, 1,2- oder 1,3-Propylendiamin- β-ethylsulfonsäure, Lysin, 3,5-Diaminobenzoesäure, das Hydrophilierungsmittel gemäß Beispiel 1 aus der EP-A 0 916 647 und deren Alkali- und/oder Ammoniumsalze; das Addukt von Natriumbisulfit an Buten-2-diol-1,4, Polyethersulfonat, das propoxylierte Addukt aus 2-

Butendiol und $NaHSO_3$ (z.B. in der DE-A 2 446 440, Seite 5-9, Formel I-III) sowie Verbindungen, die in kationische Gruppen überführbare, z.B. amin-basierende, Bausteine wie N-Methyl-diethanolamin als hydrophile Aufbaukomponenten enthalten. Weiterhin kann auch CAPS (Cyclohexylaminopropansulfonsäure) wie z.B. in der WO 01/88006 verwendet werden.

Besonders bevorzugte ionisch bzw. potentiell ionisch hydrophilierende Verbindungen sind N-(2-Aminoethyl)-β-alanin, 2-(2-Amino-ethylamino)-ethansulfonsäure, Dimethylolpropionsäure, des Hydrophilierungsmittels gemäß Beispiel 1 der EP-A 0 916 647, sowie deren Metall- oder Ammoniumsalze.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen blockierten organischen Polyisocyanate erfolgt in einem Stoffmengen-Verhältnis der NCO-Gruppen der Komponente A2 zu den NCO-reaktiven Gruppen der Komponente A1 und gegebenenfalls A3 (A1 und A3 in Summe) von 0,6 bis 1,4, bevorzugt 0,8 bis 1,2, besonders bevorzugt 0,9 bis 1,1, am meisten bevorzugt von 1:1.

Die Umsetzung der NCO-Gruppen und NCO-reaktiven Gruppen erfolgt jeweils bei Temperaturen von 20 bis 120 °C, vorzugsweise bei 30 bis 100 °C, besonders bevorzugt bei 50 bis 80 °C. Dies gilt für die Reaktion von A1 mit A2, für die sich gegebenenfalls anschließende Reaktion mit A3 und ebenso für die Reaktion von A1 mit einem Reaktionsprodukt aus A2 mit A3.

Die Umsetzung erfolgt bis zu einem NCO-Gehalt der blockierten organischen Polyisocyanate von ≤ 0,1 Gew.-%.

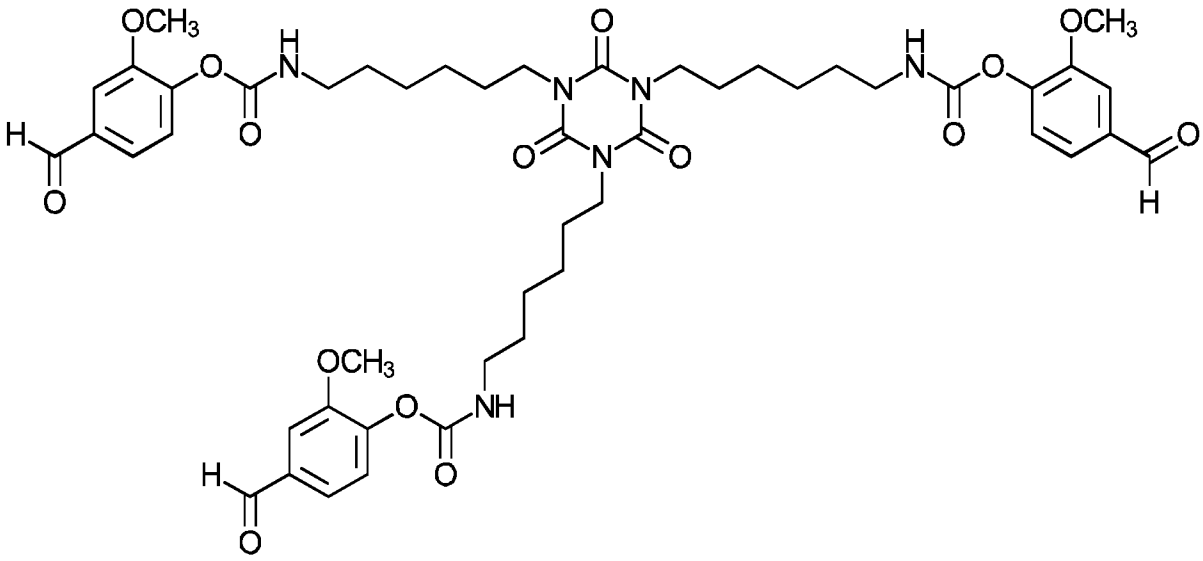
Die Bestimmung des NCO-Gehaltes wird mittels FT-IR Spektroskopie an einem Lumos FTIR Mikroskop der Firma Bruker. Zur Bestimmung des überschüssigen NCO-Gehaltes wird die Isocyanat- Valenzschwingung zwischen 2300 und 2250 cm^{-1} herangezogen.

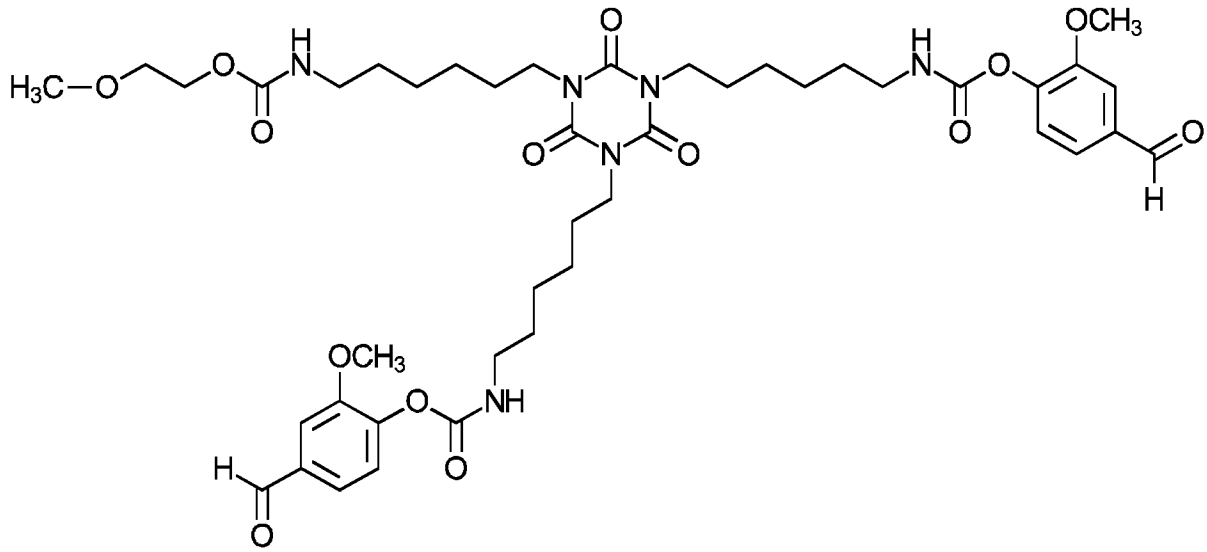
Die erfindungsgemäßen blockierten organischen Polyisocyanate können lösemittelfrei, aber auch in Gegenwart von Lösemitteln hergestellt werden. Geeignete Lösemittel sind solche, die sich gegenüber den reaktiven Gruppen der Ausgangskomponenten inert zeigen. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise die an sich bekannten üblichen Lacklösemittel, wie z. B. Ethylacetat, Butylacetat, Ethylenglykolmonomethyl- oder -ethyletheracetat, 1-Methoxypropyl-2-acetat, 3-Methoxy-n-butylacetat, Aceton, 2-Butanon, 4-Methyl-2-pentanon, Cyclohexanon, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Testbenzin, höher substituierte Aromaten, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Solventnaphtha, Solvesso®, Isopar®, Nappar® (Deutsche EXXON CHEMICAL GmbH, Köln, DE) und Shellsol® (Deutsche Shell Chemie GmbH, Eschborn, DE) im Handel sind, Dimethylsulfoxid, Kohlensäureester, wie Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, 1,2-Ethylencarbonat und 1,2-Propylencarbonat, Lactone, wie β-Propiolacton, γ-Butyrolacton, ε-Caprolacton und ε-

Methylcaprolacton, aber auch Lösemittel wie Propylenglykoldiacetat, Diethylenglykoldimethylether, Dipropylenglykoldimethylether, Butylglykolacetat, Butyldiglykolacetat, 1,3-Dioxolan, N-Methylpyrrolidon und N-Methylcaprolactam, oder beliebige Gemische solcher Lösemittel. Das Lösemittel kann dabei einem oder mehreren der Reaktionspartner zugegeben werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen blockierten organischen Polyisocyanate kann unter Einsatz von Katalysatoren stattfinden. Geeignete Katalysatoren sind Metallsalze und -chelate, Salze von Übergangsmetallen oder Halbmetallen, Säuren oder Basen. Als Säuren können vorzugsweise aromatische Sulfonsäuren, wie Dodecylbenzolsulfonsäure, para-Toluolsulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure und Dinonylnaphthalinsulfonsäure sein, oder Schwefelsäure, Essigsäure, Trifluoressigsäure, oder Dibutylphosphat eingesetzt werden. Als Basen können vorzugsweise N-substituierte Amidine, wie 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) und 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) eingesetzt werden. Als katalytisch wirkende Metallsalze und -chelate können vorzugsweise Eisen(III)-chlorid, Aluminium-tri(ethylacetoacetat), Zinkchlorid, Zink(II)-n-octanoat, Zink(II)-2-ethyl-1-hexanoat, Zink(II)-2-ethylcaproat, Zink(II)-stearat, Zink(II)-naphthenat, Zink(II)-acetylacetonat, Zinn(II)-n-octanoat, Zinn(II)-2-ethyl-1-hexanoat, Zinn(II)-ethylcaproat, Zinn(II)-laurat, Zinn(II)-palmitat, Dibutyl-zinn(IV)-oxid, Dibutylzinn(IV)-dichlorid, Dibutylzinn(IV)-diacetat, Dibutylzinn(IV)-dimaleat, Dibutylzinn(IV)-dilaurat, Dioctylzinn(IV)-diacetat, Molybdänglykolat sowie Tetraisopropyltitanat, Tetrabutyltitanat, Titan(IV)acetylacetonat, Aluminium-tri-sec-butylat, Aluminiumacetylacetonat, Aluminiumtriflat oder Zinntriflat oder beliebige Gemische solcher Katalysatoren verwendet werden.

Die folgenden Abbildungen zeigen beispielhaft erfindungsgemäße blockierte organischen Polyisocyanate:



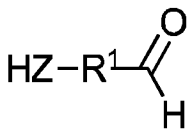


Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der oben beschriebenen erfindungsgemäßen blockierten organischen Polyisocyanate als Vernetzer in Beschichtungsmitteln, Klebstoffen und Dichtstoffen, wobei es sich bevorzugt um 1-K-Systeme handelt.

Ebenso sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung Beschichtungsmittel, Klebstoffe und Dichtstoffe, wobei es sich bevorzugt um 1-K-Systeme handelt, enthaltend blockierte organische Polyisocyanate gemäß vorstehender Beschreibung, sowie die aus diesen Beschichtungsmitteln, Klebstoffen und Dichtstoffen erhältlichen Beschichtungen, Klebungen und Dichtungen.

Weiterer Gegenstand ist ein Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebungen und Dichtungen, wobei

- mindestens ein organisches Polyisocyanat mit mindestens zwei Isocyanatgruppen, wobei mindestens ein Teil dieser Isocyanatgruppen mit Aldehyden der allgemeinen Formel I



(I),

in welcher

R^1 ein gesättigter oder ungesättigter, linearer oder verzweigter aliphatischer, ein gegebenenfalls substituierter aromatischer, heterocyclischer, cycloaliphatischer oder araliphatischer Rest mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen ist, der bis zu drei Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff enthalten kann,

und

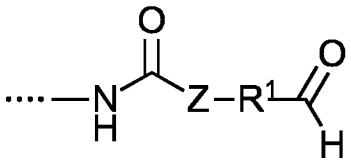
Z für O, S oder N(H) steht, bevorzugt für O steht,

blockiert ist,

- unter Deblockierung mit mindestens einer Isocyanat-reaktiven Verbindung vernetzt (ausgehärtet) wird.

Unter Deblockierung ist die Rückspaltung zu Aldehydgruppen und Isocyanatgruppen zu verstehen.

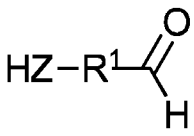
Weiterer Gegenstand ist das obige Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebungen und Dichtungen, wobei das mindestens eine organische Polyisocyanat mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel II


(II)

umfasst,
wobei Z und R1 die oben genannte Bedeutung haben.

Ein weiterer Gegenstand ist das obige Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebungen und Dichtungen, wobei das mindestens eine organische Polyisocyanat erhältlich ist aus der Umsetzung

A1) mindestens eines Aldehyds der allgemeinen Formel I

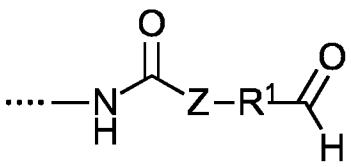

(I),

wobei Z und R1 die oben genannte Bedeutung haben,

A2) mindestens eines Polyisocyanats mit mindestens zwei Isocyanatgruppen
und

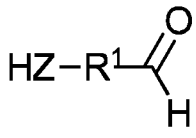
A3) gegebenenfalls mindestens eines Hydrophilierungsmittels.

Ein weiterer Gegenstand ist das obige Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebungen und Dichtungen, wobei das mindestens eine organische Polyisocyanat mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel II


(II),

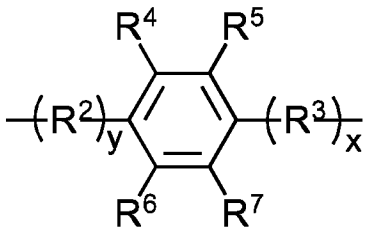
umfasst,
und erhältlich ist aus der Umsetzung

A1) mindestens eines Aldehyds der allgemeinen Formel I


(I),

A2) mindestens eines Polyisocyanats mit mindestens zwei Isocyanatgruppen
und
A3) gegebenenfalls mindestens eines Hydrophilierungsmittels,
wobei Z und R1 die oben genannte Bedeutung haben.

In einer bevorzugten Ausführungsform steht R1 in Formel I bzw. II für den Rest


,

wobei
R^2 und R^3 unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Rest mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, bevorzugt einen Methylen- oder Ethylenrest stehen,
X und Y unabhängig voneinander für 0 oder 1 und bevorzugt beide für 0 stehen, und
R^4 bis R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten aliphatischen Rest mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, bevorzugt einen linearen aliphatischen Rest mit bis zu 2 Kohlenstoffatomen stehen, der Heteroatome, wie Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, bevorzugt Sauerstoff, enthalten kann. Bevorzugt stehen bis zu 2 der Reste R^4 bis R^7 für eine Alkoxygruppe mit bis zu 2 Kohlenstoffatomen und die übrigen dieser vier Reste für Wasserstoff. Besonders bevorzugt stehen einer oder zwei der Reste R^4 bis R^7, im letztgenannten Fall unabhängig voneinander, für eine Alkoxygruppe mit bis zu 2 Kohlenstoffatomen und die übrigen dieser vier Reste für Wasserstoff stehen

Ein ganz besonders bevorzugt einzusetzendes Aldehyd A1 der allgemeinen Formel I ist beispielsweise Vanilin (4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd).

Bezüglich der Komponenten A2 und A3, weiterer Komponenten und Parameter zur Herstellung der organischen Polyisocyanate wird an dieser Stelle auf die vorangegangenen Ausführungen verwiesen.

Als Isocyanat-reaktive Verbindungen zur Herstellung von Beschichtungen, Klebungen und Dichtungen kommen beispielsweise Di- und Polyhydroxyverbindungen oder Di- und Polyamine in Betracht. Geeignete Polyole sind, beispielsweise, Polyether Polyole, Polyester Polyole, Polycarbonate Polyol oder Polyacrylat Polyole.

Die Vernetzungstemperaturen liegen bei 100 bis 170 °C, bevorzugt bei 110 bis 150°C, besonders bevorzugt bei 100 bis 140 °C.

Bevorzugt wird zur Beschleunigung der Aushärtung ein Katalysator zugegeben. Geeignete Katalysatoren sind Metallsalze und -chelate, Salze von Übergangsmetallen oder Halbmetallen, Säuren oder Basen. Als Säuren können vorzugsweise aromatische Sulfonsäuren, wie Dodecylbenzolsulfonsäure, para-Toluolsulfonsäure, Trifluormethan-sulfonsäure und Dinonylnaphthalinsulfonsäure sein, oder Schwefelsäure, Essigsäure, Trifluoressigsäure, oder Dibutylphosphat eingesetzt werden. Als Basen können vorzugsweise N-substituierte Amidine, wie 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) und 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) eingesetzt werden. Als katalytisch wirkende Metallsalze und -chelate können vorzugsweise Eisen(III)-chlorid, Aluminium-tri(ethylacetoacetat), Zinkchlorid, Zink(II)-n-octanoat, Zink(II)-2-ethyl-1-hexanoat, Zink(II)-2-ethylcaproat, Zink(II)-stearat, Zink(II)-naphthenat, Zink(II)-acetylacetonat, Zinn(II)-n-octanoat, Zinn(II)-2-ethyl-1-hexanoat, Zinn(II)-ethylcaproat, Zinn(II)-laurat, Zinn(II)-palmitat, Dibutyl-zinn(IV)-oxid, Dibutylzinn(IV)-dichlorid, Dibutylzinn(IV)-diacetat, Dibutylzinn(IV)-dimaleat, Dibutylzinn(IV)-dilaurat, Dioctylzinn(IV)-diacetat, Molybdänglykolat sowie Tetraisopropyltitanat, Tetrabutyltitanat, Titan(IV)acetylacetonat, Aluminium-tri-sec-butylat, Aluminiumacetylacetonat, Aluminiumtriflat oder Zinntriflat oder beliebige Gemische solcher Katalysatoren verwendet werden.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Beschichtungen, Klebungen und Dichtungen, erhältlich nach dem zuvor beschriebenen Verfahren.

Experimenteller Teil - Beispiele

Alle Prozentangaben beziehen sich, soweit nichts Anderslautendes vermerkt, auf das Gewicht.
Die Bestimmung der NCO-Gehalte sowie die Untersuchung der Deblockierungstemperatur erfolgte mittels des Lumos FTIR Mikroskops der Firma Bruker.

Liste der Handelsnamen und Abkürzungen

Desmodur ultra N 3600 wurde von der Firma Covestro Deutschland AG bezogen.

4-Hydroxybenzaldehyd wurde von der Firma Merck (Sigma Aldrich) bezogen.

Vanillin wurde von der Firma Merck (Sigma Aldrich) bezogen.

Lösemittel wie Dimethylsulfoxid (wasserfrei) wurde von der Firma Merck (Sigma Aldrich) bezogen.

Dibutylzinndilaurat (0.01%ig in Butylacetat) wurde von der Firma Merck (Sigma Aldrich) bezogen.

Essigsäure wurde von der Firma Merck (Sigma Aldrich) bezogen.

Beispiel 1:

9,97 g 4-Hydroxybenzaldehyd und die entsprechende Menge des Lösemittel zur Herstellung eines 50 Gew.-%igen Produktes wurden bei Raumtemperatur vorgelegt und das 4-Hydroxybenzaldehyd unter Rühren gelöst. Anschließend wurden 14,91 g Desmodur ultra N 3600 hinzugegeben und die Mischung unter Rühren homogenisiert. Es wurden 0,25 g Dibutylzinndilaurat-Lösung (0,01%ig in Butylacetat) zugeben und die Mischung unter stetigem Rühren auf 70°C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 70 °C gerührt bis der theoretische NCO Gehalt von 0,0 Gew.-% erreicht war.

Beispiel 2

11,31 g Vanillin und die entsprechende Menge des Lösemittel zur Herstellung eines 50 Gew.-%igen Produktes wurden bei Raumtemperatur vorgelegt und das Vanillin unter Rühren gelöst. Anschließend wurden 13,57 g Desmodur ultra N 3600 hinzugegeben und die Mischung unter Rühren homogenisiert. Es wurden 0,25 g Dibutylzinndilaurat-Lösung (0,01%ig in Butylacetat) zugeben und die Mischung unter stetigem Rühren auf 70°C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 70 °C gerührt bis der theoretische NCO Gehalt von 0,0 Gew.-% erreicht war.

Untersuchung der Deblockierungstemperaturen

Die so hergestellten blockierten Polyisocyanate wurden hinsichtlich ihrer Deblockierung mittels IR Spektroskopie im Temperaturbereich von 100 bis 170 °C untersucht und aus den aufgenommen Spektren die Deblockierungstemperatur ermittelt. Die Deblockierungstemperatur wurde über die Abspaltung des Blockierungsmittels und der damit entstehenden Isocyanat-Bande, welche als NCO-Valenzschwingung zwischen 2300 und 2250 cm^{-1} ermittelt. Es wurde dabei auch der Einfluss von 0,5 Gew.-% Essigsäure als Deblockierungskatalysator untersucht. Tabelle 1 zeigt die ermittelten Deblockierungstemperaturen $T_{debl.}$ verschiedener Blockierungsmittel mit/ ohne 0,5 Gew.-% Essigsäure als Katalysator.

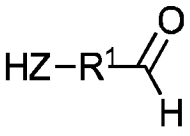
Tabelle 1: Ermittelte Deblockierungstemperaturen $T_{debl.}$

Blockierungsmittel	$T_{debl.}$ / °C mit Katalysator	$T_{debl.}$ / °C ohne Katalysator
4-Hydroxybenzaldehyd	140	170
Vanillin	100	100

Es wurde festgestellt, dass unter Verwendung von Vanillin als Blockierungsmittel eine Deblockierung bereits ab 100 °C, bei Verwendung von 4-Hydroxybenzaldehyd ab 140°C stattfindet.

Patentansprüche

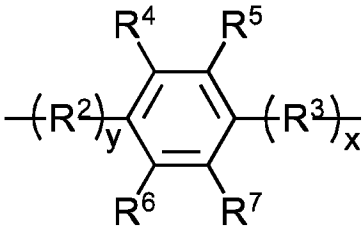
1. Organische Polyisocyanate mit mindestens zwei Isocyanatgruppen, wobei mindestens ein Teil dieser Isocyanatgruppen mit Aldehyden der allgemeinen Formel I



(I),

in welcher

R1 für den Rest



steht, wobei

R^2 und R^3 unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Rest mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, bevorzugt einen Methylen- oder Ethylenrest stehen,

X und Y unabhängig voneinander für 0 oder 1 und bevorzugt beide für 0 stehen, und

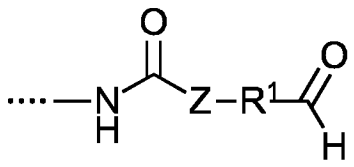
einer oder zwei der Reste R^4 bis R^7, im letztgenannten Fall unabhängig voneinander, für eine Alkoxygruppe mit bis zu 2 Kohlenstoffatomen und die übrigen dieser vier Reste für Wasserstoff stehen,

und

Z für O, S oder N(H) steht, bevorzugt für O steht,

blockiert ist.

2. Organische Polyisocyanate gemäß Anspruch 1, umfassend mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel II



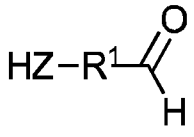
(II),

wobei Z und R1 die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

3. Organische Polyisocyanate gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die organischen Polyisocyanate eine nichtionische, potentiell ionische und/oder ionische Hydrophilierung aufweisen.

4. Verfahren zur Herstellung von blockierten organischen Polyisocyanaten, umfassend die oder bestehend aus der Umsetzung

A1) mindestens eines Aldehyds der allgemeinen Formel I



(I),

wobei Z und R1 die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben,

A2) mindestens eines Polyisocyanats mit mindestens zwei Isocyanatgruppen

und

A3) gegebenenfalls mindestens eines Hydrophilierungsmittels.

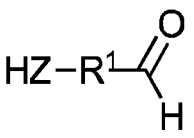
5. Organische Polyisocyanate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, bzw. Verfahren zur Herstellung von blockierten organischen Polyisocyanaten gemäß Anspruch 4, wobei die organischen Polyisocyanate auf Di- und Polyisocyanaten basieren, ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus monomeren Diisocyanaten mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen und durch Modifizierung von monomeren aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und/oder aromatischen Diisocyanaten erhältlichen oligomeren Di- oder Polyisocyanaten mit Uretdion-, Isocyanurat-, Allophanat-, Harnstoff-, Biuret-, Iminooxadiazindion- und/oder Oxadiazintrionstruktur.

6. Verfahren zur Herstellung von blockierten organischen Polyisocyanaten gemäß einem der Ansprüche 4 oder 5, wobei die Herstellung in einem Verhältnis der NCO-Gruppen der Komponente A2 zu den NCO-reaktiven Gruppen der Komponente A1 und gegebenenfalls A3 von 0,6 bis 1,4, bevorzugt 0,8 bis 1,2, besonders bevorzugt 0,9 bis 1,1, am meisten bevorzugt 1:1 erfolgt.

7. Beschichtungsmittel, Klebstoffe und Dichtstoffe, wobei es sich bevorzugt um 1-K-Systeme handelt, enthaltend organische Polyisocyanate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 oder 5, sowie die aus diesen Beschichtungsmitteln, Klebstoffen und Dichtstoffen erhältlichen Beschichtungen, Klebungen und Dichtungen.

8. Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebungen und Dichtungen, wobei

- mindestens ein organisches Polyisocyanat mit mindestens zwei Isocyanatgruppen, wobei mindestens ein Teil dieser Isocyanatgruppen mit Aldehyden der allgemeinen Formel I



(I),

in welcher

R^1 ein gesättigter oder ungesättigter, linearer oder verzweigter aliphatischer, ein gegebenenfalls substituierter aromatischer, heterocyclischer, cycloaliphatischer oder araliphatischer Rest mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen ist, der bis zu drei Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff enthalten kann,

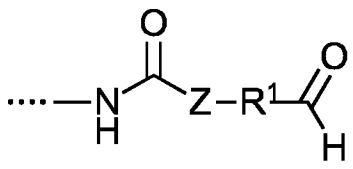
und

Z für O, S oder N(H) steht, bevorzugt für O steht,

blockiert ist,

- unter Deblockierung mit mindestens einer Isocyanat-reaktiven Verbindung vernetzt wird.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, wobei das mindestens eine organische Polyisocyanat mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel II



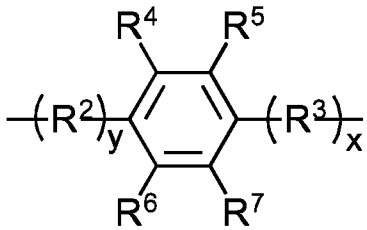
(II)

umfasst,

wobei Z und R1 die in Anspruch 8 genannte Bedeutung haben.

10. Verfahren gemäß Anspruch 8 oder 9, wobei das mindestens eine organische Polyisocyanat eine nichtionische, potentiell ionische und/oder ionische Hydrophilierung aufweist.

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8 bis 10, wobei R1 für den Rest



steht, wobei

R^2 und R^3 unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Rest mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, bevorzugt einen Methylen- oder Ethylenrest stehen,

X und Y unabhängig voneinander für 0 oder 1 und bevorzugt beide für 0 stehen, und

R^4 bis R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten aliphatischen Rest mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, bevorzugt einen linearen aliphatischen Rest mit bis zu 2 Kohlenstoffatomen stehen, der Heteroatome, wie Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, bevorzugt Sauerstoff, enthalten kann.

12. Verfahren gemäß Anspruch 11, wobei bis zu 2 der Reste R^4 bis R^7 unabhängig voneinander für eine Alkoxygruppe mit bis zu 2 Kohlenstoffatomen und die übrigen dieser vier Reste für Wasserstoff stehen, und bevorzugt einer oder zwei der Reste R^4 bis R^7, im letztgenannten Fall unabhängig voneinander, für eine Alkoxygruppe mit bis zu 2 Kohlenstoffatomen und die übrigen dieser vier Reste für Wasserstoff stehen.

13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8 bis 12, wobei das mindestens eine organische Polyisocyanat auf Di- und Polyisocyanaten basiert, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus monomeren Diisocyanaten mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen und durch Modifizierung von monomeren aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und/oder aromatischen Diisocyanaten erhältlichen oligomeren Di- oder Polyisocyanaten mit Uretdion-, Isocyanurat-, Allophanat-, Harnstoff-, Biuret-, Iminooxadiazindion- und/oder Oxadiazintrionstruktur.

14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8 bis 13, wobei die Vernetzungstemperaturen bei 100 bis 170 °C, bevorzugt bei 110 bis 150°C, besonders bevorzugt bei 100 bis 140 °C liegen.

15. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8 bis 14, wobei in dem Verfahren ein oder mehrere Katalysatoren eingesetzt werden.

16. Beschichtungen, Klebungen und Dichtungen, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8 bis 15.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2022/065796

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 18/24(2006.01)i; ***C08G 18/73***(2006.01)i; ***C08G 18/79***(2006.01)i; ***C08G 18/80***(2006.01)i; ***C09D 175/04***(2006.01)i; ***C09J 175/04***(2006.01)i

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)

C08G; C09D; C09J

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP S50139721 A (NIPPON PAINT CO LTD) 08 November 1975 (1975-11-08) page 129, left-hand column; claim 1 reference example 3; page 132, right-hand column page 134, right-hand column; example 2	1-16
X	WO 2020079073 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV STRASBOURG [FR]) 23 April 2020 (2020-04-23) cited in the application page 1, line 3 - line 9; claims 1-18 page 27, line 17 - page 28, line 12; example 3 page 29 - page 30; example 4	1-16

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family 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 application or patent 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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 September 2022	**26 September 2022**

Name and mailing address of the ISA/EP	Authorized officer
European Patent Office **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	**Paulus, Florian** Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	RAHMANI SOHRAB ET AL. "One-pot synthesis of dibenzaldehyde-terminated poly(ethylene glycol) for preparation of dynamic chitosan-based amphiphilic hydrogels" *POLYMER BULLETIN, SPRINGER, HEIDELBERG, DE,* Vol. 78, No. 6, 08 June 2020 (2020-06-08), pages 2887-2909, [retrieved on 2020-06-08] DOI: 10.1007/S00289-020-03244-X ISSN: 0170-0839, XP037444095 cited in the application abstract title page 2890, paragraph 1 scheme 1; page 2893	1-16
A	KR 20070034715 A (KIM S.G. ET AL) 29 March 2007 (2007-03-29) page 3, paragraphs 12, 13; claims 1-4 page 5 - page 7; examples 1-3	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2022/065796

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	S50139721	A	08 November 1975	JP	S6119647	B2	19 May 1986
				JP	S50139721	A	08 November 1975
WO	2020079073	A1	23 April 2020	CN	112867746	A	28 May 2021
				EP	3640273	A1	22 April 2020
				EP	3867294	A1	25 August 2021
				US	2022153907	A1	19 May 2022
				WO	2020079073	A1	23 April 2020
KR	20070034715	A	29 March 2007	NONE			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2022/065796

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08G18/24 C08G18/73 C08G18/79 C08G18/80 C09D175/04
C09J175/04

ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08G C09D C09J

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP S50 139721 A (NIPPON PAINT CO LTD) 8. November 1975 (1975-11-08) Seite 129, linke Spalte; Anspruch 1 Referenzbeispiel 3; Seite 132, rechte Spalte Seite 134, rechte Spalte; Beispiel 2 -----	1-16
X	WO 2020/079073 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV STRASBOURG [FR]) 23. April 2020 (2020-04-23) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 3 - Zeile 9; Ansprüche 1-18 Seite 27, Zeile 17 - Seite 28, Zeile 12; Beispiel 3 Seite 29 - Seite 30; Beispiel 4 ----- -/--	1-16

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
12. September 2022	26/09/2022

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Paulus, Florian

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2022/065796

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	RAHMANI SOHRAB ET AL: "One-pot synthesis of dibenzaldehyde-terminated poly(ethylene glycol) for preparation of dynamic chitosan-based amphiphilic hydrogels", POLYMER BULLETIN, SPRINGER, HEIDELBERG, DE, Bd. 78, Nr. 6, 8. Juni 2020 (2020-06-08), Seiten 2887-2909, XP037444095, ISSN: 0170-0839, DOI: 10.1007/S00289-020-03244-X [gefunden am 2020-06-08] in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Titel Seite 2890, Absatz 1 Schema 1; Seite 2893	1-16
A	KR 2007 0034715 A (KIM S.G. ET AL) 29. März 2007 (2007-03-29) Seite 3, Absätze 12, 13; Ansprüche 1-4 Seite 5 - Seite 7; Beispiele 1-3	1-16

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2022/065796

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP S50139721 A	08-11-1975	JP S6119647 B2	19-05-1986
		JP S50139721 A	08-11-1975
WO 2020079073 A1	23-04-2020	CN 112867746 A	28-05-2021
		EP 3640273 A1	22-04-2020
		EP 3867294 A1	25-08-2021
		US 2022153907 A1	19-05-2022
		WO 2020079073 A1	23-04-2020
KR 20070034715 A	29-03-2007	KEINE	