



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2008 020 980 A1** 2009.10.29

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 020 980.5**

(22) Anmeldetag: **25.04.2008**

(43) Offenlegungstag: **29.10.2009**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08G 18/71** (2006.01)

**C08G 18/48** (2006.01)

**C08G 18/74** (2006.01)

**C09D 175/04** (2006.01)

**C09J 175/04** (2006.01)

**C09K 3/10** (2006.01)

(71) Anmelder:

**Henkel AG & Co. KGaA, 40589 Düsseldorf, DE**

(72) Erfinder:

**Bachon, Thomas, Dr., 40597 Düsseldorf, DE;**  
**Zander, Lars, Dr., 41569 Rommerskirchen, DE;**  
**Gonzalez, Sara, 40210 Düsseldorf, DE; Kunze,**  
**Christiane, 51061 Köln, DE; Klein, Johann, Dr.,**  
**40593 Düsseldorf, DE; Braun, Daniela, Dr.,**  
**Shanghai, CN**

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

**DE 10 2004 018548 A1**

**DE 699 20 986 T2**

**DE 698 31 518 T2**

**US 2005/01 31 188 A1**

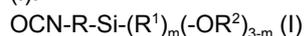
**US 67 56 465 B1**

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

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Härtbare Zusammensetzungen enthaltend silylierte Polyurethane auf Basis von Polyetherblockpolymeren**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein silyliertes Polyurethan, das hergestellt wird durch Umsetzen mindestens einer Polyetherverbindung mit einer OH Zahl nach DIN 53783 zwischen 3 und 20 mg KOH/g bestehend aus mindestens zwei Polyoxyalkylenblöcken A und B, wobei sich die Anzahl der Kohlenstoffatome in den Alkyleneinheiten der Blöcke A und B um mindestens 1 unterscheidet, mit einem oder mehreren Isocyanatosilanen der Formel (I):



worin m 0,1 oder 2 ist, jedes R<sup>2</sup> ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, jedes R<sup>1</sup> ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und R eine difunktionelle organische Gruppe ist, um die Hydroxylgruppen des Prepolymers mit dem Isocyanatosilan zu verkappen, wodurch ein silyliertes Polyurethan gebildet wird, das Alkoxysilylgruppen als reaktive Endgruppen aufweist. Die beschriebenen silylierten Polyurethane eignen sich zur Herstellung von Klebstoff-, Dichtstoff- oder Beschichtungsmittel-Zubereitungen mit guten mechanischen Eigenschaften.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft silanvernetzende, härtbare Zusammensetzungen, deren Herstellung und Verwendung in Kleb- und Dichtstoffen und Beschichtungsmitteln.

**[0002]** Polymersysteme, die über reaktive Alkoxysilylgruppen verfügen, sind bekannt. In Gegenwart von Luftfeuchtigkeit sind diese alkokysilanterminierten Polymere bereits bei Raumtemperatur in der Lage, unter Abspaltung der Alkoxygruppen miteinander zu kondensieren. Je nach Gehalt an Alkoxysilylgruppen und deren Aufbau bilden sich dabei hauptsächlich langkettige Polymere (Thermoplaste), relativ weitmaschige dreidimensionale Netzwerke (Elastomere) oder hochvernetzte Systeme (Duroplaste).

**[0003]** Die Polymere weisen in der Regel ein organisches Grundgerüst auf, das an den Enden Alkoxysilylgruppen trägt. Bei dem organischen Grundgerüst kann es sich beispielsweise um Polyurethane, Polyester, Polyether etc. handeln.

**[0004]** Einkomponentige, feuchtigkeitshärtende Kleb- und Dichtstoffe spielen seit Jahren eine bedeutende Rolle bei zahlreichen technischen Anwendungen. Neben den Polyurethan-Kleb- und Dichtstoffen mit freien Isocyanatgruppen und den traditionellen Silikon-Kleb- und Dichtstoffen auf der Basis von Dimethylpolysiloxanen sind in letzter Zeit auch verstärkt die so genannten modifizierten Silan-Kleb- und Dichtstoffe eingesetzt worden. Bei der letztgenannten Gruppe ist der Hauptbestandteil des Polymerrückgrades ein Polyether und die reaktiven und vernetzungsfähigen Endgruppen sind Alkoxysilylgruppen. Gegenüber den Polyurethan-Kleb- und Dichtstoffen weisen die modifizierten Silan-Kleb- und Dichtstoffe den Vorteil der Freiheit von Isocyanatgruppen, insbesondere von monomeren Diisocyanaten auf, weiterhin zeichnen sie sich durch ein breites Haftspektrum auf einer Vielzahl von Substraten ohne Oberflächenvorbehandlung durch Primer aus.

**[0005]** US 4,222,925 A und US 3,979,344 A beschreiben bereits bei Raumtemperatur härtbare siloxanterminierte organische Dichtstoffzusammensetzungen auf der Basis von Umsetzungsprodukten von Isocyanat-terminierten Polyurethan-Prepolymeren mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan beziehungsweise 2-Aminoethyl-, 3-Aminopropylmethoxysilan zu isocyanatfreien siloxanterminierten Prepolymeren. Kleb- und Dichtstoffe auf der Basis dieser Prepolymeren weisen jedoch unbefriedigende mechanische Eigenschaften, insbesondere in Bezug auf ihre Dehnung und Reißfestigkeit auf.

**[0006]** Für die Herstellung von silanterminierten Prepolymeren auf der Basis von Polyethern sind die nachfolgend aufgeführten Verfahren bereits beschrieben worden:

- Copolymerisation von ungesättigten Monomeren mit solchen die Alkoxysilylgruppen aufweisen, wie z. B. Vinyltrimethoxysilan.
- Aufpfropfung von ungesättigten Monomeren wie Vinyltrimethoxysilan auf Thermoplaste wie Polyethylen.
- Hydroxyfunktionelle Polyether werden mit ungesättigten Chlorverbindungen, z. B. Allylchlorid, in einer Ethersynthese in Polyether mit endständigen olefinischen Doppelbindungen umgesetzt, die ihrerseits mit Hydrosilanverbindungen, die hydrolysierbare Gruppen haben, wie z. B.  $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$  in einer Hydrosilylierungsreaktion unter dem katalytischen Einfluss von beispielsweise Übergangsmetallverbindungen der 8. Gruppe zu silanterminierten Polyethern umgesetzt werden.
- In einem anderen Verfahren werden die olefinisch ungesättigte Gruppen enthaltenden Polyether mit einem Mercaptosilan wie z. B. 3-Mercaptopropyltrialkoxysilan umgesetzt.
- Bei einem weiteren Verfahren werden zunächst Hydroxylgruppen-haltige Polyether mit Di- oder Polyisocyanaten umgesetzt, die dann ihrerseits mit aminofunktionellen Silanen oder mercaptofunktionellen Silanen zu silanterminierten Prepolymeren umgesetzt werden.
- Eine weitere Möglichkeit sieht die Umsetzung von hydroxyfunktionellen Polyethern mit isocyanatfunktionellen Silanen wie z. B. 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan vor.

**[0007]** Diese Herstellverfahren und die Verwendung der oben genannten silanterminierten Prepolymeren in Kleb-/Dichtstoffanwendungen sind beispielsweise in den folgenden Patentschriften genannt: US-A-3971751, EP-A-70475, DE-A-19849817, US-A-6124387, US-A-5990257, US-A-4960844, US-A-3979344, US-A-3971751, US-A-3632557, DE-A-4029504, EP-A-601021 oder EP-A-370464.

**[0008]** EP-A-0931800 beschreibt die Herstellung von silylierten Polyurethanen durch Umsetzung einer Polyolkomponente mit einer endständigen Ungesättigtheit von weniger als 0,02 meq/g mit einem Diisocyanat zu einem Hydroxyl-terminierten Prepolymer, das anschließend mit einem Isocyanatosilan der Formel  $\text{OCN-R-Si}(\text{X})_m(\text{-OR}^1)_{3-m}$  wobei m 0,1 oder 2 ist und jeder  $\text{R}^1$ -Rest eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und R eine difunktionelle organische Gruppe ist. Gemäß der Lehre dieser Schrift wiesen derartige silylierte Polyu-

rethane eine überlegene Kombination aus mechanischen Eigenschaften auf, die in vernünftigen Zeiträumen zu einen wenig klebrigen Dichtstoff aushärten, ohne eine übermäßige Viskosität aufzuweisen.

**[0009]** WO-A-2003 066701 offenbart Alkoxysilan- und OH-Endgruppen aufweisende Polyurethanprepolymere auf Basis von hochmolekularen Polyurethanprepolymeren mit erniedrigter Funktionalität zur Verwendung als Bindemittel für niedermodulige Dichtstoffe und Klebstoffe. Dazu soll zunächst ein Polyurethanprepolymer aus einer Diisocyanatkomponente mit einem NCO-Gehalt von 20 bis 60% und einer Polyolkomponente, umfassend ein Polyoxyalkylendiol mit einem Molekulargewicht zwischen 3000 und 20000 als Hauptkomponente, umgesetzt werden, wobei die Umsetzung bei einem Umsatz von 50 bis 90% der OH-Gruppen gestoppt werden soll. Dieses Reaktionsprodukt soll anschließend mit einer Alkoxysilan- und Aminogruppen aufweisenden Verbindung weiter umgesetzt werden. Durch diese Maßnahmen sollen Prepolymere mit verhältnismäßig geringer mittlerer Molekülmasse und niedriger Viskosität erhalten werden, die die Erreichung ein hohen Eigenschaftsniveaus gewährleisten sollen.

**[0010]** Aus WO-A-2005 042605 sind feuchtigkeitshärtende Alkoxysilan-funktionelle Polyetherurethan-Zusammensetzungen bekannt, die 20 bis 90 Gew.-% eines Polyetherurethans A mit zwei oder mehr reaktiven Silangruppen und 10 bis 80 Gew.-% eines Polyetherurethans B mit einer reaktiven Silangruppe enthalten. Das Polyetherurethan A soll dabei Polyethersegmente mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht ( $M_n$ ) von mindestens 3000 und einer Ungesättigtheit von weniger als 0,04 mequ/g aufweisen, und die reaktiven Silangruppen sollen durch Reaktion einer isocyanatreaktiven Gruppe mit einer Verbindung der Formel  $\text{OCN-Y-Si(X)}_3$  eingefügt werden. Das Polyetherurethan B soll ein oder mehrere Polyethersegmente mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht ( $M_n$ ) von 1000 bis 15000 aufweisen und die reaktiven Silangruppen sollen durch Reaktion einer Isocyanatgruppe mit einer Verbindung der Formel  $\text{HN(R}_1\text{)-Y-Si(X)}_3$  eingefügt werden.  $R_1$  ist dabei eine Alkyl-, Cycloalkyl- oder aromatische Gruppe mit 1 bis 12 C-Atomen, X eine Alkoxygruppe und Y ein lineares Radikal mit 2 bis 4 C-Atomen oder ein verzweigtes Radikal mit 5 bis 6 C-Atomen.

**[0011]** Zur Reduzierung der Funktionalität und damit der Vernetzungsdichte von feuchtigkeitshärtenden alkoxysilanterminierten Polyurethanen schlägt WO-A-92/05212 die Mitverwendung von monofunktionellen Isocyanaten im Gemisch mit Diisocyanaten bei der Synthese vor. Monoisocyanate haben bekanntlich einen sehr hohen Dampfdruck und sind wegen ihrer Toxizität in arbeitshygienischer Sicht bedenkliche Einsatzstoffe.

**[0012]** EP-A-1396513 beschreibt eine bei Raumtemperatur härtende Zusammensetzung, welche ein Polyoxyalkylenpolymer (A) mit einem Molekulargewicht von 8000 bis 50000 (berechnet aus der Hydroxylzahl) enthält, das hydrolysierbare Siliziumgruppen der Formel  $-\text{SiX}_a\text{R}^1_{3-a}$  aufweist. Darin ist X eine Hydroxylgruppe oder eine hydrolysierbare Gruppe, a ist 1, 2, oder 3 und  $R^1$  ist eine  $\text{C}_{1-20}$  substituierte oder unsubstituierte einwertige organische Gruppe. Die Zusammensetzung soll dabei sowohl Polyoxyalkylenpolymere (A) enthalten, bei denen a 1 oder 2 ist, als auch solche, bei denen a 3 ist. Wenn mehr als ein  $R^1$  vorhanden ist, kann die Mehrzahl von  $R^1$  gleich oder unterschiedlich sein, und wenn mehr als ein X vorhanden ist, kann die Mehrzahl von X gleich oder unterschiedlich sein. Die bei Raumtemperatur härtende Zusammensetzung soll als Dichtungsmasse, Imprägnierungsmittel, Klebstoff oder Beschichtungsmittel verwendbar sein.

**[0013]** WO-A-2005 047394 offenbart vernetzbare Zusammensetzungen, die unter Verwendung eines Gemisches aus zwei oder mehreren Polyolen herstellbar sind, hierzu sollen mindestens zwei unterschiedliche Polyoxyalkylene eingesetzt werden, wobei mindestens eine erste Oxyalkyleneinheit mindestens zwei C-Atome zwischen zwei benachbarten Sauerstoffatomen aufweist und mindestens eine zweite Oxyalkyleneinheit mindestens ein C-Atom mehr zwischen zwei benachbarten Sauerstoffatomen aufweist als die erste Oxyalkyleneinheit. Beispielsweise wird die Umsetzung eines Gemisches aus Polypropylenglycol und Poly-THF mit Toluylendiisocyanat und nachfolgender Umsetzung mit Isocyanatopropyltrimethoxysilan zu einem feuchtigkeitshärtenden Polymer beschrieben.

**[0014]** Es besteht weiterhin das Bedürfnis nach isocyanatfreien Zusammensetzungen zur Herstellung von 1K- oder 2K- Kleb- und Dichtstoffen oder Beschichtungsmitteln, die eine akzeptable Härungszeit und nach Aushärtung eine besonders gute Elastizität und Dehnbarkeit aufweisen. Ferner besteht der Wunsch, nach einer effizienten Syntheseroute und nach Zusammensetzungen, die keine Restklebrigkeit aufweisen.

**[0015]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher, isocyanatfreie vernetzbare Zusammensetzungen bereitzustellen, die eine hohe Elastizität und eine gute Festigkeit bei sehr niedrigem E-Modul aufweisen. Ferner ist eine anwenderfreundliche Härungszeit erwünscht.

**[0016]** Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im

wesentlichen in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung eines silylierten Polyurethans, umfassend das Umsetzen mindestens einer Polyetherverbindung mit einer OH Zahl nach DIN 53783 zwischen 3 und 20 mg KOH/g, bestehend aus mindestens zwei Polyoxyalkylenblöcken A und B, wobei sich die Anzahl der Kohlenstoffatome in den Alkyleneinheiten der Blöcke A und B um mindestens 1 unterscheidet, mit einem oder mehreren Isocyanatosilanen der Formel (I):



worin m 0, 1 oder 2 ist, jedes R<sup>2</sup> ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, jedes R<sup>1</sup> ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und R eine difunktionelle organische Gruppe ist, um die Hydroxylgruppen der Polyetherverbindung mit dem Isocyanatosilan zu verkappen.

**[0017]** Die Erfindung betrifft auch ein silyliertes Polyurethan, das hergestellt wird durch Umsetzen mindestens einer Polyetherverbindung mit einer OH Zahl nach DIN 53783 zwischen 3 und 20 mg KOH/g bestehend aus mindestens zwei Polyoxyalkylenblöcken A und B, wobei sich die Anzahl der Kohlenstoffatome in den Alkyleneinheiten der Blöcke A und B um mindestens 1 unterscheidet, mit einem oder mehreren Isocyanatosilanen der Formel (I):



worin m 0, 1 oder 2 ist, jedes R<sup>2</sup> ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, jedes R<sup>1</sup> ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und R eine difunktionelle organische Gruppe ist, um die Hydroxylgruppen des Prepolymers mit dem Isocyanatosilan zu verkappen, wodurch ein silyliertes Polyurethan gebildet wird, das Alkoxyisilylgruppen als reaktive Endgruppen aufweist.

**[0018]** Besonders bevorzugt sind Polyetherverbindungen des Blockcopolymerstyps A-B-A einsetzbar.

**[0019]** „Silylierte Polyurethane“ im Sinne dieser Erfindung sind auch solche Verbindungen, die pro Molekül mehr als eine, aber weniger als drei Urethangruppen pro Molekül aufweisen.

**[0020]** Gegebenenfalls kann die Polyetherverbindung bestehend aus mindestens zwei Polyoxyalkylenblöcken A und B, in einer vorgelagerten Reaktion mit einem Diisocyanat bei einem stöchiometrischen Überschuss der Polyolverbindungen gegenüber der Diisocyanatverbindung zu einem Polyurethan-Prepolymer umgesetzt werden, das Hydroxyl-terminiert ist. Dieses wird dann anschließend mit einem oder mehreren Isocyanatosilan(en) der Formel (I) zu einem silylierten Polyurethan mit sehr hohem Molekulargewicht weiter umgesetzt.

**[0021]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine feuchtigkeitshärtende Klebstoff-, Dichtstoff- oder Beschichtungs-Zubereitung und deren Verwendung, die ein oder mehrere silylierte Polyurethan(e) der vorgenannten Art enthält. Zusätzlich zu den erfindungsgemäßen silylierten Polyurethanen kann diese Zubereitung noch Weichmacher, Füllstoffe, Katalysatoren und weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten.

**[0022]** Die für die erfindungsgemäße Umsetzung mit Isocyanatosilanen erforderliche Polyetherverbindung besteht aus mindestens zwei Polyoxyalkylenblöcken A und B, vorzugsweise besitzt diese Polyetherverbindung jedoch eine Triblockstruktur vom Typ A-B-A. Herstellbar ist ein derartiges Polyoxyalkylenblockcopolymer aus einer mindestens bifunktionellen Polyetherverbindung B mit zwei terminalen Hydroxylgruppen, auf die entweder an einem Ende oder, vorzugsweise an beiden Enden, der Polyoxyalkylenblock A aufpolymerisiert wird.

**[0023]** Als Startverbindung B sind insbesondere geeignet Polyethylenoxyd (auch Polyethylenglycol oder kurz „PEG“ genannt), Polytetramethylenglykol (auch „Poly-THF“ genannt) oder Polyether auf Basis Dimerdiol. Die geeigneten Polyether auf Basis von Dimerdiol sind unter dem Handelsnamen Sovermol 909 und Sovermol 910 von der Firma Cognis erhältlich, seine Herstellung wird beispielsweise in der WO 94/26804 A1 beschrieben. Auf dieses Polyoxyalkylenliol B wird dann in an sich bekannter Weise Propylenoxyd aufpolymerisiert. Für den Fall, dass der Starterblock B kein Polyethylenoxyd ist, kann für die Aufpolymerisation des Blockes oder der Blöcke A auch Ethylenoxyd verwendet werden. Das Starterpolyol B hat dabei ein mittleres Molekulargewicht von 500 bis 10.000, vorzugsweise liegt der mittlere Molekulargewichtsbereich des Starterblockes B zwischen 1.000 und 4.000 Dalton.

**[0024]** Besonders vorteilhafte viskoelastische Eigenschaften der herzustellenden silylierten Polyurethane werden erreicht, wenn die auf das Starterpolyol B aufpolymerisierten Polyoxyalkylen-Polymerblöcke A eine enge Molmassenverteilung und damit eine niedrige Polydispersität besitzen. Dies kann beispielsweise da-

durch erreicht werden, dass als Alkoxylierungskatalysator ein so genannter double-metal-cyanate-catalysator (DMC-Katalysator) verwendet wird. Beispiele für derartige DMC-Katalysatoren sind Zinkhexacyanokobaltat (II), Zinkhexacyanoferrat (III), Zinkhexacyanoferrat (II), Nickel (II), Hexacyanoferrat (II) und Kobalt (II), Hexacyanokobaltat (III). Derartige DMC-Katalysatoren sind beispielsweise in der WO 2006/100219 A1 und der dort zitierten Literatur beschrieben.

**[0025]** Ganz besonders eignen sich für das erfindungsgemäße Aufpolymerisieren der Polyoxyalkylen-Polymerblöcke A die aus der US 4477589 bzw. US 4472560 bekannten DMC-Katalysatoren mit der allgemeinen Formel



in der  $M^1$  mindestens ein zweiwertiges Metallatom ausgewählt aus Zn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II), Sn(II) oder Pb(II) bedeutet und  $M^2$  mindestens eines der zwei-, drei-, vier- oder fünfwertigen Metalle Fe(II), Fe(III), Co(III), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Rh(III), Ru(II), V(IV) oder V(V) ist.  $M^3$  kann dabei  $M^1$  und/oder  $M^2$  sein und A, D und E bedeuten jeweils ein Anion, die gleich oder verschieden sein können. L ist ein Lösemittel-ligand ausgewählt aus einem Alkohol, Aldehyd, Keton, Ether, Ester, Amid, Nitril oder Sulfid oder einem Gemisch daraus; a und d sind Zahlen, die der Wertigkeit von  $M^1$  und  $M^2$  in dem Doppelmetall-Cyanidteil der allgemeinen Formel (II) entsprechen; b und c bedeuten ganze Zahlen (mit  $b > c$ ), die zusammen mit a und d die Elektroneutralität des Doppelmetall-Cyanidteils der allgemeinen Formel (II) ergeben; e ist eine ganze Zahl, die der Wertigkeit von  $M^3$  entspricht, n und m sind ganze Zahlen, die die Elektroneutralität von HE ergeben; w ist eine Zahl zwischen 0,1 und 4, x eine Zahl bis zu 20; y eine Zahl zwischen 0,1 und 6, und z eine Zahl zwischen 0,1 und 5.

**[0026]** Für das erfindungsgemäße Aufpolymerisieren der Polyoxyalkylen-Polymerblöcke A eignen sich ebenfalls die aus der CN 1459332 bekannten DMC-Katalysatorkomplexe aus einem Doppelmetallcyanid der oben genannten Art, einem organischen Koordinationsagens, einem löslichen Metallsalz, einem Polyetherpolyol und einem organischen Polysiloxan.

**[0027]** Neben der durch diese Katalysatoren erzielbaren besonders engen Molmassenverteilung zeichnen sich die so hergestellten Blockcopolymere auch durch eine hohe erzielbare mittlere Molmasse sowie durch eine sehr niedrige Zahl an Doppelbindungen an den Enden der Polymerketten aus. Die derartig erfindungsgemäß aufpolymerisierbaren Polyetherblöcke A haben typischerweise eine geringe Polydispersität PD ( $M_w/M_n$ ) von höchstens 2,5, vorzugsweise höchstens 2,0 und besonders bevorzugt zwischen 1,01 und 1,5, beispielsweise zwischen etwa 1,08 und 1,14. Zudem zeichnen sich die Produkte durch ihre geringe terminale Ungesättigtheit aus, bestimmbar durch die Methode ASTM D4671, die unter 0,04 meq/g, insbesondere unter 0,02 meq/g und bevorzugt bei 0,01 liegt.

**[0028]** Die erfindungsgemäß einzusetzenden Blockcopolymere vom Typ A-B oder vorzugsweise vom Typ A-B-A haben Molekulargewichte zwischen 4.000 und 40.000 g/mol (Dalton), der Vorzugsbereich der Molekulargewichte liegt zwischen 6.000 und 20.000 Dalton.

**[0029]** Unter dem Molekulargewicht  $M_n$  wird das zahlenmittlere Molekulargewicht des Polymeren verstanden, dieses kann, ebenso wie das gewichtsmittlere Molekulargewicht  $M_w$ , durch Gelpermeationschromatographie (GPC, auch SEC genannt) bestimmt werden. Dieses Verfahren ist dem Fachmann bekannt. Die Polydispersität leitet sich dabei aus dem Quotienten des mittleren Molekulargewichts  $M_w$  und  $M_n$  ab. Sie wird berechnet als  $PD = M_w/M_n$ .

**[0030]** Für die erfindungsgemäße Umsetzung der Polyetherblockcopolymeren vom Typ A-B oder A-B-A mit einem oder mehreren Isocyanatosilanen sind die nachfolgend aufgeführten Isocyanatosilane geeignet: Methyldimethoxysilylmethylisocyanat, Ethyldimethoxysilylmethylisocyanat, Methyldiethoxysilylmethylisocyanat, Ethyldiethoxysilylmethylisocyanat, Methyldimethoxysilylethylisocyanat, Ethyldimethoxysilylethylisocyanat, Methyldiethoxysilylethylisocyanat, Ethyldiethoxysilylethylisocyanat, Methyldimethoxysilylpropylisocyanat, Ethyldimethoxysilylpropylisocyanat, Methyldiethoxysilylpropylisocyanat, Ethyldiethoxysilylpropylisocyanat, Methyldimethoxysilylbutylisocyanat, Ethyldimethoxysilylbutylisocyanat, Methyldiethoxysilylbutylisocyanat, Diethylethoxysilylbutylisocyanat, Ethyldiethoxysilylbutylisocyanat, Methyldimethoxysilylpentylisocyanat, Ethyldimethoxysilylpentylisocyanat, Methyldiethoxysilylpentylisocyanat, Ethyldiethoxysilylpentylisocyanat, Methyldimethoxysilylhexylisocyanat, Ethyldimethoxysilylhexylisocyanat, Methyldiethoxysilylhexylisocyanat, Ethyldiethoxysilylhexylisocyanat, Trimethoxysilylmethylisocyanat, Triethoxysilylmethylisocyanat, Trimethoxysilylethylisocyanat, Triethoxysilylethylisocyanat, Trimethoxysilylpropylisocyanat (z. B. GF 40, Fa. Wacker), Triethoxysi-

lypropylisocyanat, Trimethoxysilylbutylisocyanat, Triethoxysilylbutylisocyanat, Trimethoxysilylpentylisocyanat, Triethoxysilylpentylisocyanat, Trimethoxysilylhexylisocyanat, Triethoxysilylhexylisocyanat.

**[0031]** Besonders bevorzugt werden Methyldimethoxysilylmethylisocyanat, Methyldiethoxysilylmethylisocyanat, Methyldimethoxysilylpropylisocyanat und Ethyldimethoxysilylpropylisocyanat oder deren Trialkoxyanaloga.

**[0032]** Das oder die Isocyanatosilan(e) werden dabei in mindestens stöchiometrischer Menge zu den Hydroxylgruppen des Polyols eingesetzt, bevorzugt wird jedoch ein geringer stöchiometrischer Überschuss der Isocyanatosilane gegenüber den Hydroxylgruppen des Polyols. Dieser stöchiometrische Überschuss beträgt zwischen 0,5 und 10, vorzugsweise zwischen 1,2 und 2 Äquivalente Isocyanatgruppen bezogen auf die Hydroxylgruppen.

**[0033]** Für die Umwandlung der Polyetherverbindung bestehend aus mindestens je einem Polyoxyalkylenblock A und B in ein alternativ einzusetzendes Hydroxyl-terminiertes Polyurethan-Prepolymer können die folgenden Diisocyanate verwendet werden:

Ethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethoxybutandiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI), Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat, Bis(2-isocyanato-ethyl)fumarat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), 2,4- und 2,6-Hexahydro-1,3- und -1,4-phenylendiisocyanat, Benzidindiisocyanat, Naphthalin-1,5-diisocyanat, 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, Xylylendiisocyanat (XDI), Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) sowie deren Isomerengemische. Weiterhin kommen partiell oder vollständig hydrierte Cycloalkylderivate des MDI, beispielsweise vollständig hydriertes MDI (H12-MDI), alkylsubstituierte Diphenylmethandiisocyanate, beispielsweise Mono-, Di-, Tri- oder Tetraalkyldiphenylmethandiisocyanat sowie deren partiell oder vollständig hydrierte Cycloalkylderivate, 4,4'-Diisocyanatophenylperfluorethan, Phthalsäure-bis-isocyanatoethylester, 1-Chlormethylphenyl-2,4- oder -2,6-diisocyanat, 1-Brommethylphenyl-2,4- oder -2,6-diisocyanat, 3,3-Bis-chlormethylether-4,4'-diphenyldiisocyanat, schwefelhaltige Diisocyanate, wie sie durch Umsetzung von 2 mol Diisocyanat mit 1 mol Thiodiglykol oder Dihydroxydihexylsulfid erhältlich sind, die Diisocyanate der Dimerfettsäuren, oder Gemische aus zwei oder mehr der genannten Diisocyanate, in Frage.

**[0034]** Gegebenenfalls können bei der Herstellung des Hydroxyl-terminierten Polyurethan-Prepolymers noch monofunktionelle Verbindungen mit verwendet werden.

**[0035]** Erfindungsgemäß sind als monofunktionelle Verbindungen solche Verbindungen geeignet, die gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen mit einer Funktionalität von 1 haben.

**[0036]** Grundsätzlich sind hierfür alle monofunktionellen Alkohole, Amine oder Mercaptane verwendbar, dies sind insbesondere monofunktionelle Alkohole mit bis zu 36 Kohlenstoffatomen, monofunktionelle primäre und/oder sekundäre Amine mit bis zu 36 Kohlenstoffatomen oder monofunktionelle Mercaptane mit bis zu 36 Kohlenstoffatomen. Es können aber auch Mischungen von Polyalkoholen, Polyaminen und/oder Polymercaptanen als monofunktionelle Verbindungen verwendet werden, solange deren durchschnittliche Funktionalität deutlich unter 2 liegt.

**[0037]** Besonders bevorzugt sind zum Beispiel Monoalkohole wie Benzylalkohol, Methanol, Ethanol, die Isomeren des Propanols, Butanols und Hexanols, Monoether von Ethylenglykol und/oder Diethylenglykol, sowie die durch Reduktion von Fettsäuren erhältlichen primären Alkohole mit 8 bis 18 C-Atomen wie Octanol, Decanol, Dodecanol, Tetradecanol, Hexadecanol und Octadecanol, insbesondere in Form technischer Gemische derselben. Monoalkohole mit 4 bis 18 C-Atomen sind bevorzugt, da sich die niedrigen Alkohole nur schwer wasserfrei herstellen lassen.

**[0038]** Weiterhin einsetzbar sind Monoalkylpolyetheralkohole unterschiedlichen Molekulargewichts, wobei ein Zahlenmittel des Molekulargewichts zwischen 1000 und 2000 bevorzugt ist. Ein bevorzugter Vertreter ist z. B. Monobutylpropylenglykol.

**[0039]** Es können auch gesättigte Fettalkohole mit bis zu 26 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden, vorzugsweise solche mit bis zu 22 Kohlenstoffatomen, die großtechnisch durch Reduktion (Hydrierung) von Fettsäuremethylestem synthetisiert werden. Beispielfhaft genannt seien:

Capronalkohol, Caprylalkohol, Pelargonalkohol, Caprinalkohol, Laurinalkohol, Myristinalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Gadoleylalkohol und Behenylalkohol oder die Guerbetalkohole 2-Hexyldecanol, 2-Octyldodecanol, 2-Decyltetradecanol, 2-Dodecylhexadecanol, 2-Tetradecyloctadecanol, 2-Hexadecyleicosanol, Guerbetalkohol aus Erucylalkohol, Behenylalkohol und Ocenolen.

**[0040]** Gegebenfalls können Gemische, resultierend aus der Guerbetisierung technischen Fettalkohole, zusammen mit den anderen vorgenannten Alkoholen, verwendet werden.

**[0041]** Der Anteil der monofunktionellen Verbindung(en) beträgt 0 bis 40 Molprozent, bezogen auf die Polymischung, besonders bevorzugt ist ein Anteil an monofunktioneller Verbindung(en) von 15 bis 30 Molprozent

**[0042]** Der stöchiometrische Überschuss der Summe aus Polyolverbindungen und monofunktioneller Verbindung gegenüber der eingesetzten Diisocyanatverbindung oder Mischung aus Diisocyanaten beträgt 1,1 bis 2,0, vorzugsweise liegt er zwischen 1,2 und 1,5. Hierdurch ist sichergestellt, dass das Umsetzungsprodukt der Stufe A ein Polyurethan-Prepolymer mit endständigen Hydroxylgruppen gebildet wird.

**[0043]** Die nachfolgende Umsetzung der Hydroxyl-terminierten Polyurethan-Prepolymer Mischung mit dem Isocyanatosilan zu dem silylierten Polyurethans erfolgt in der gleichen Weise wie oben für die direkte Umsetzung der Polyetherverbindung bestehend aus mindestens zwei Polyoxyalkylenblöcken A und B beschrieben.

**[0044]** Ein alternativer, urethanfreier, Weg zu den silylierten Polymeren geht von den oben beschriebenen Polyetherblockcopolymeren mit der A-B oder A-B-A Blöcken aus und sieht eine Umwandlung der OH-Endgruppen in endständige Allylgruppen mit Hilfe von Allylchlorid vor Ethersynthese nach Williamson). Dieses allylterminierten Polyetherblockcopolymeren können dann in bekannter Weise einer Hydrosilylierungsreaktion unterworfen werden, so dass Polyetherpolymere mit reaktiven Alkoxysilangruppen entstehen. Bevorzugt ist jedoch der Weg zu den vorgenannten silylierten Polyurethanverbindungen.

**[0045]** Die erfindungsgemäßen Kleb- und Dichtstoff-Zubereitungen können neben den vorgenannten silylierten Polyurethanverbindungen noch weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, die diesen Zubereitungen verbesserte elastische Eigenschaften, verbesserte Rückstellfähigkeit, ausreichend lange Verarbeitungszeit, schnelle Durchhärtungsgeschwindigkeit und geringe Restklebrigkeit verleihen. Zu diesen Hilfs- und Zusatzstoffen gehören beispielsweise Weichmacher, Stabilisatoren, Antioxidantien, Füllstoffe, Reaktivverdünner, Trockenmittel, Haftvermittler und UV-Stabilisatoren, rheologische Hilfsmittel, Farbpigmente oder Farbpasten und/oder gegebenenfalls auch im geringen Umfang Lösungsmittel.

**[0046]** Als Weichmacher geeignet sind beispielsweise Adipinsäureester, Azelainsäureester, Benzoessäureester, Buttersäureester, Essigsäureester, Ester höherer Fettsäuren mit etwa 8 bis etwa 44 C-Atomen, Ester OH-Gruppen tragender oder epoxidierter Fettsäuren, Fettsäureester und Fette, Glykolsäureester, Phosphorsäureester, Phthalsäureester, von 1 bis 12 C-Atomen enthaltenden linearen oder verzweigten Alkoholen, Propionsäureester, Sebacinsäureester, Sulfonsäureester (z. B. „Messmoll“, Alkylsulfonsäurephenylester, Fa. Bayer), Thiobuttersäureester, Trimellithsäureester, Zitronensäureester sowie Ester auf Nitrocellulose- und Polyvinylacetat-Basis, sowie Gemische aus zwei oder mehr davon. Besonders geeignet sind die asymmetrischen Ester von Adipinsäuremonoocylester mit 2-Ethylhexanol (Edenol DOA, Fa. Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf) oder auch Ester der Abietinsäure.

**[0047]** Beispielsweise eignen sich von den Phthalsäureestern Dioctylphthalat (DOP), Dibutylphthalat, Diisoundecylphthalat (DIUP) oder Butylbenzylphthalat (BBP) oder deren abgeleitete hydrierte Derivate, von den Adipaten Dioctyladipat (DOA), Diisodecyladipat, Diisodecylsuccinat, Dibutylsebacat oder Butyloleat.

**[0048]** Ebenfalls als Weichmacher geeignet sind die reinen oder gemischten Ether monofunktioneller, linearer oder verzweigter C<sub>4-16</sub>-Alkohole oder Gemische aus zwei oder mehr verschiedenen Ethern solcher Alkohole, beispielsweise Dioctylether (erhältlich als Cetiol OE, Fa. Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf).

**[0049]** Ferner eignen sich als Weichmacher endgruppenverschlossene Polyethylenglykole.

**[0050]** Beispielsweise Polyethylen- oder Polypropylenglykoldi-C<sub>1-4</sub>-alkylether, insbesondere die Dimethyl- oder Diethylether von Diethylenglykol oder Dipropylenglykol, sowie Gemische aus zwei oder mehr davon.

**[0051]** Besonders bevorzugt sind jedoch endgruppenverschlossene Polyethylenglykole, wie Polyethylen- oder Polypropylenglykoldialkylether, wobei der Alkylrest ein bis vier C-Atome beträgt, und insbesondere die Di-

methyl- und Diethylether von Diethylenglykol und Dipropylenglykol. Insbesondere mit Dimethyldiethylenglykol wird eine auch unter ungünstigeren Auftragsbedingungen (geringe Luftfeuchtigkeit, niedrige Temperatur) eine akzeptable Aushärtung erreicht. Für weitere Einzelheiten zu Weichmachern wird auf die einschlägige Literatur der Technischen Chemie verwiesen.

**[0052]** Weichmacher können in den Zubereitungen zwischen 0 und 40, vorzugsweise zwischen 0 und 20 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtzusammensetzung) in der Zubereitung mit verwendet werden.

**[0053]** "Stabilisatoren" im Sinne dieser Erfindung sind Antioxidantien, UV-Stabilisatoren oder Hydrolyse-Stabilisatoren zu verstehen. Beispiele hierfür sind die handelsüblichen sterisch gehinderten Phenole und/oder Thioether und/oder substituierten Benzotriazole wie z. B. Tinuvin 327 (Fa. Ciba Specialty Chemicals) und/oder Amine vom "HALS"-Typ (Hindered Amine Light Stabilizer), wie z. B. Tinuvin 770 (Fa. Ciba Specialty Chemicals). Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, wenn ein UV-Stabilisator eingesetzt wird, der eine Silylgruppe trägt und beim Vernetzen bzw. Aushärten in das Endprodukt eingebaut wird. Hierzu besonders geeignet sind die Produkte Lowilite 75, Lowilite 77 (Fa. Great Lakes, USA). Ferner können auch Benzotriazole, Benzophenone, Benzoate, Cyanacrylate, Acrylate, sterisch gehinderte Phenole, Phosphor und/oder Schwefel zugegeben werden. Die erfindungsgemäße Zubereitung kann bis zu etwa 2 Gew.-%, vorzugsweise etwa 1 Gew.-% an Stabilisatoren enthalten. Ferner kann die erfindungsgemäße Zubereitung weiterhin bis zu etwa 7 Gew.-%, insbesondere bis zu etwa 5 Gew.-% Antioxidantien enthalten.

**[0054]** Als Katalysatoren können alle bekannten Verbindungen eingesetzt werden, die die hydrolytische Spaltung der hydrolysierbaren Gruppen der Silangruppierungen sowie die anschließende Kondensation der Si-OH-Gruppe zu Siloxangruppierungen (Vernetzungsreaktion bzw. Haftvermittlungsfunktion) katalysieren können. Beispiele hierfür sind Titanate wie Tetrabutyltitanat und Tetrapropyltitanat, Zinn-carboxylate wie Dibutylzinndilaurat (DBTL), Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndiethylhexanoat, Dibutylzinndioctoat, Dibutylzinndimethylmaleat, Dibutylzinndiethylmaleat, Dibutylzinndibutylmaleat, Dibutylzinndiisooctylmaleat, Dibutylzinnditridecylmaleat, Dibutylzinndibenzylmaleat, Dibutylzinmmaleat, Dibutylzinndiacetat, Zinnoctoat, Dioctylzinndistaleat, Dioctylzinndilaurat, Dioctylzinndiethylmaleat, Dioctylzinndiisooctylmaleat, Dioctylzinndiacetat, und Zinnaphthenoat; Zinnalkoxide wie Dibutylzinndimethoxid, Dibutylzinndiphenoxid, und Dibutylzinndiisoproxid; Zinnoxide wie Dibutylzinnoxid, und Dioctylzinnoxid; Reaktionsprodukte zwischen Dibutylzinnoxiden und Phthalsäureestern, Dibutylzinnbisacetylacetonat; Organoaluminiumverbindungen wie Aluminiumtrisacetylacetonat, Aluminiumtrisethylacetoacetat, und Diisopropoxyaluminium-ethylacetoacetat; Chelatverbindungen wie Zirconumtetraacetylacetonat, und Titan-tetraacetylacetonat; Bleioctoat; Aminverbindungen oder ihre Salze mit Carbonsäuren, wie Butylamin, Octylamin, Laurylamin, Dibutylamine, Monoethanolamine, Diethanolamine, Triethanolamin, Diethylenetriamin, Triethylenetetramin, Oleylamine, Cyclohexylamin, Benzylamin, Diethylaminopropylamin, Xylylenediamin, Triethylenediamin, Guanidin, Diphenylguanidin, 2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)phenol, Morpholin, N-methylmorpholin, 2-Ethyl-4-methylimidazole, und 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undecen-7 (DBU), ein niedermolekulares Polyamid Harz erhalten aus einem Überschuß eines Polyamins und einer Polybasischen Säure, Addukte aus einem Polyamin im Überschuß mit einem Epoxid, Silanhaftvermittler mit Aminogruppen, wie 3-Aminopropyltrimethoxysilan, und N-( $\beta$ -aminoethylaminopropyl)methyldimethoxysilan. Der Katalysator, bevorzugt Mischungen mehrerer Katalysatoren, werden in einer Menge von 0,01 bis etwa 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung eingesetzt.

**[0055]** Die erfindungsgemäße Zubereitung kann zusätzlich Füllstoffe enthalten. Hier eignen sich beispielsweise Kreide, Kalkmehl, gefällte und/oder pyrogene Kieselsäure, Zeolithe, Bentonite, Magnesiumcarbonat, Kieselgur, Tonerde, Ton, Talkum, Titanoxid, Eisenoxid, Zinkoxid, Sand, Quarz, Flint, Glimmer, Glaspulver und andere gemahlene Mineralstoffe.

**[0056]** Weiterhin können auch organische Füllstoffe eingesetzt werden, insbesondere Ruß, Graphit, Holzfasern, Holzmehl, Sägespäne, Zellstoff, Baumwolle, Pulpe, Baumwolle, Hackschnitzel, Häcksel, Spreu, gemahlene Walnusschalen und andere Faserkurzschnitte. Ferner können auch Kurzfasern wie Glasfaser, Glasfilament, Polyacrylnitril, Kohlefaser, Kevlarfaser oder auch Polyethylenfasern zugesetzt werden. Aluminiumpulver ist ebenfalls als Füllstoff geeignet.

**[0057]** Die pyrogenen und/oder gefällten Kieselsäuren weisen vorteilhaft eine BET-Oberfläche von 10 bis 90 m<sup>2</sup>/g auf. Bei Ihrer Verwendung bewirken sie keine zusätzliche Erhöhung der Viskosität der erfindungsgemäßen Zubereitung, tragen aber zu einer Verstärkung der gehärteten Zubereitung bei.

**[0058]** Es ist ebenso denkbar, pyrogene und/oder gefällte Kieselsäuren mit einer höheren BET-Oberfläche, vorteilhafterweise mit 100–250 m<sup>2</sup>/g, insbesondere 110–170 m<sup>2</sup>/g, als Füllstoff einzusetzen. Aufgrund der hö-

heren BET-Oberfläche, kann man den gleichen Effekt, z. B. Verstärkung der gehärteten Zubereitung, bei einem geringeren Gewichtsanteil Kieselsäure erzielen. Somit kann man weitere Stoffe einsetzen, um die erfindungsgemäße Zubereitung hinsichtlich anderer Anforderungen zu verbessern.

**[0059]** Ferner eignen sich als Füllstoffe Hohlkugeln mit einer mineralischen Hülle oder einer Kunststoffhülle. Dies können beispielsweise Glashohlkugeln sein, die unter den Handelsbezeichnungen Glass Bubbles® kommerziell erhältlich sind. Hohlkugeln auf Kunststoffbasis, z. B. Expancel® oder Dualite®, werden beispielsweise in der EP 0 520 426 B1 beschrieben. Diese sind aus anorganischen oder organischen Stoffen zusammengesetzt, jede mit einem Durchmesser von 1 mm oder weniger, bevorzugt von 500 µm oder weniger.

**[0060]** Für manche Anwendungen sind Füllstoffe bevorzugt, die den Zubereitungen Thixotropie verleihen. Solche Füllstoffe werden auch als rheologische Hilfsmittel beschrieben, z. B. hydriertes Rizinusöl, Fettsäureamide oder quellbare Kunststoffe wie PVC. Um gut aus einer geeigneten Dosiervorrichtung (z. B. Tube) auspressbar zu sein, besitzen solche Zubereitungen eine Viskosität von 3.000 bis 15.000, vorzugsweise 40.000 bis 80.000 mPas oder auch 50.000 bis 60.000 mPas.

**[0061]** Die Füllstoffe werden vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung eingesetzt.

**[0062]** Beispiele für geeignete Pigmente sind Titandioxid, Eisenoxide oder Ruß.

**[0063]** Häufig ist es sinnvoll, die erfindungsgemäßen Zubereitungen durch Trockenmittel weiter gegenüber eindringender Feuchtigkeit zu stabilisieren, um die Lagerbarkeit (shelf-life) noch weiter zu erhöhen. Es besteht gelegentlich auch Bedarf, die Viskosität des erfindungsgemäßen Kleb- oder Dichtstoffs für bestimmte Anwendungen durch Verwendung eines Reaktivverdünners zu erniedrigen. Als Reaktivverdünner kann man alle Verbindungen, die mit dem Kleb- oder Dichtstoff unter Verringerung der Viskosität mischbar sind und über mindestens eine mit dem Bindemittel reaktive Gruppe verfügen, einsetzen.

**[0064]** Als Reaktivverdünner kann man z. B. folgende Stoffe einsetzen: mit Isocyanatosilanen umgesetzte Polyalkylenglykole (z. B. Synalox 100-50B, DOW), Carbamatopropyltrimethoxysilan, Alkyltrimethoxysilan, Alkyltriethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan sowie Vinyltrimethoxysilan (Dynasylan VTMO, Fa. Evonik oder Geniosil XL 10, Fa. Wacker), Vinyltriethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Octyltrimethoxysilan, Tetraethoxysilan, Vinyltrimethoxymethylsilan (XL12, Wacker), Vinyltriethoxysilan (GF56, Wacker), Vinyltriacetoxysilan (GF62, Wacker), Isooctyltrimethoxysilan (IO Trimethoxy), Isooctyltriethoxysilan (IO Triethoxy, Wacker), N-Trimethoxysilylmethyl-O-methylcarbammat (XL63, Wacker), N-Dimethoxy(methylsilylmethyl-O-methyl-carbammat (XL65, Wacker), Hexadecyltrimethoxysilan, 3-Octanoylthio-1-propyltriethoxysilan, Aminosilane wie z. B. 3-Aminopropyltrimethoxysilan (Dynasylan AMMO, Fa. Evonik oder Geniosil GF96, Fa. Wacker) und Teilhydrolysate der vorgenannten Verbindungen.

**[0065]** Ferner sind ebenfalls folgende Polymere von Kaneka Corp. als Reaktivverdünner einsetzbar: MS S203H, MS S303H, MS SAT 010, und MS SAX 350.

**[0066]** Ebenso kann man silan-modifizierte Polyether verwenden, die sich z. B. aus der Umsetzung von Isocyanatosilan mit Synalox Typen ableiten.

**[0067]** In gleicher Weise können die erfindungsgemäßen Prepolymeren in Abmischung mit üblichen an sich bekannten Polymeren oder Prepolymeren, ggf. unter Mitverwendung der vorgenannten Reaktivverdünner, Füllstoffe und weiterer Hilf- und Zusatzstoffe, eingesetzt werden. „Übliche Polymere oder Prepolymere“, können dabei ausgewählt werden aus Polyestern, Polyoxyalkylenen, Polyacrylaten, Polymethacrylaten oder deren Mischungen, wobei diese frei von mit Siloxangruppen reaktiven Gruppen sein können, aber ggf. auch Alkoxysilylgruppen oder Hydroxylgruppen aufweisen können.

**[0068]** Eine Vielzahl der vorgenannten silanfunktionellen Reaktivverdünner haben gleichzeitig eine trocknende und/oder haftvermittelnde Wirkung in der Zubereitung. Diese Reaktivverdünner werden in Mengen zwischen 0,1 und 15 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Zubereitung eingesetzt.

**[0069]** Als Haftvermittler eignen sich aber auch so genannte Klebrigmacher wie Kohlenwasserstoffharze, Phenolharze, Terpen-Phenolharze, Resorcinharze oder deren Derivate, modifizierte oder unmodifizierte Harzsäuren bzw. -ester (Abietinsäurederivate), Polyamine, Polyaminoamide, Anhydride und Anhydrid-enthaltende

Copolymere. Auch der Zusatz von Polyepoxidharzen in geringen Mengen kann bei manchen Substraten die Haftung verbessern. Hierfür werden dann vorzugsweise die festen Epoxidharze mit einem Molekulargewicht von über 700 in fein gemahlener Form eingesetzt. Falls Klebrigmacher als Haftvermittler eingesetzt werden, hängt deren Art und Menge von der Kleb-/Dichtstoffzusammensetzung ab sowie von dem Substrat, auf welches dieser appliziert wird. Typische klebrigmachende Harze (Tackifier) wie z. B. Terpenphenolharze oder Harzsäurederivate werden in Konzentrationen zwischen 5 und 20 Gew.-% verwendet, typische Haftvermittler wie Polyamine, Polyaminoamide oder Phenolharze oder Resorcinderivate werden im Bereich zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Zubereitung verwendet.

**[0070]** Die Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitung erfolgt nach bekannten Verfahren durch inniges Vermischen der Bestandteile in geeigneten Dispergieraggregaten, z. B. Schnellmischer, Knetter, Planetenmischer, Planetendissolver, Innenmischer, so genannte „Banburymischer“, Doppelschneckenextruder und ähnliche dem Fachmann bekannte Mischaggregate.

**[0071]** Eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zubereitung kann enthalten:

- 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen der erfindungsgemäßen silylierten Polyurethane,
- 0 bis 30 Gew.-%, weniger als 20 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 10 Gew.-% Weichmacher,
- 0 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 55 Gew.-% Füllstoffe

Ferner kann die Ausführungsform weitere Hilfsstoffe enthalten.

**[0072]** Die Gesamtheit aller Bestandteile summiert sich zu 100 Gew.-%, wobei sich die Summe der oben aufgeführten Hauptbestandteile allein nicht zu 100 Gew.-% addieren muß.

**[0073]** Die erfindungsgemäßen silylierten Polyurethan Prepolymere härten mit der umgebenden Luftfeuchtigkeit zu niedermoduligen Polymeren aus, so dass aus diesen Prepolymeren mit den vorgenannten Hilfs- und Zusatzstoffen niedermodulige, feuchtigkeitshärtende Kleb- und Dichtstoffzubereitungen herstellbar sind.

**[0074]** In dem nachfolgenden Ausführungsbeispiel soll die Erfindung näher erläutert werden, wobei die Auswahl des Beispiels keine Beschränkung des Umfangs des Erfindungsgegenstandes darstellen soll.

#### Beispiele

**[0075]** Bei der Herstellung der Polyole wurden Katalysatoren gemäß der Lehre der US 4477589 bzw. US4472560 (Methode A) bzw. gemäß der Lehre der CN 1459332 A (Methode B) verwendet.

**[0076]** Nach der Herstellung der Blockcopolymeren vom Typ A-B-A wurden diese mit 300 ppm BHT zur Stabilisierung versetzt.

#### Beispiel 1a Herstellung p-THF 1000 PPG 8000 (Methode A)

**[0077]** In einem 2 l Reaktor wurden 250 g Poly-THF ( $M_n$  1000) vorgelegt und mit 100 ppm DMC Katalysators, gemäß der Lehre der US 4477589 bzw. US4472560, versehen. Anschließend wurde zuerst Vakuum gezogen und dann bei 110°C mit 1750 g Propylenoxid beaufschlagt und nach der Zugabe eine halbe Stunde nachgerührt.

Das Produkt hat eine OHZ von 13,3 und eine Viskosität von 7.500 mPas

#### Beispiel 1b Herstellung p-THF 1000 PPG 8000 (Methode B)

**[0078]** Es wurde wie unter 1a beschrieben verfahren, jedoch unter Verwendung des DMC Katalysators, gemäß der Lehre der CN 1459332 A.

Das Produkt hat eine OHZ von 13,8 und eine Viskosität von 5700 mPas

#### Beispiel 2a Herstellung p-THF 1000 PPG 12000 (Methode A)

**[0079]** In einem 2 l Reaktor wurden 85 g Poly-THF ( $M_n$  1000) vorgelegt und mit 100 ppm des DMC Katalysators, gemäß der Lehre der US 4477589 bzw. US4472560, versehen. Anschließend wurde zuerst Vakuum gezogen und dann bei 110°C mit 1915 g Propylenoxid beaufschlagt und nach der Zugabe eine halbe Stunde nachgerührt.

Das Produkt hat eine OHZ von 10 und eine Viskosität von 6000 mPas

Beispiel 2b Herstellung p-THF 1000 PPG 12000 (Methode B)

**[0080]** Es wurde wie unter 2a beschrieben verfahren, jedoch unter Verwendung des DMC Katalysators, gemäß der Lehre der CN 1459332 A.

Das Produkt hat eine OHZ von 10 und eine Viskosität von 100000 mPas.

Beispiel 3 Herstellung p-THF 2000 PPG 12000 (Methode A)

**[0081]** In einem 2 l Reaktor wurden 85 g Poly-THF ( $M_n$  2000) vorgelegt und mit 200 ppm des DMC Katalysators versehen. Anschließend wurde zuerst Vakuum gezogen und dann bei 110°C mit 1915 g Propylenoxid beaufschlagt und nach der Zugabe eine halbe Stunde nachgerührt.

Das Produkt hat eine OHZ von 10 und eine Viskosität von 9000 mPas.

Beispiel 4 Herstellung PEG 1000 PPG 12000 (Methode A)

**[0082]** In einem 2 l Reaktor wurden 85 g PEG ( $M_n$  1000) vorgelegt und mit 200 ppm des DMC Katalysators versehen. Anschließend wurde zuerst Vakuum gezogen und dann bei 110°C mit 1915 g Propylenoxid beaufschlagt und nach der Zugabe eine halbe Stunde nachgerührt.

Das Produkt hat eine OHZ von 14 und eine Viskosität von 5000 mPas.

Silylierung der oben hergestellten Polyole mit Isocyanatosilanen

Beispiel 5a

**[0083]** 300 g (25 mmol) des Blockcopolymers 2a (OHZ = 10) wurden in einem 500 ml Dreihalskolben bei 80°C im Vakuum getrocknet. Unter Stickstoffatmosphäre wurde bei 80°C 0,07 g Dibutylzinnlaurat hinzugegeben. Hierzu wurden 12,3 g (60 mmol) 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan (Geniosil GF 40) zugegeben und eine Stunde bei 80°C gerührt. Die entstandene Prepolymerenmischung wurde abgekühlt und mit 7,0 g Geniosil XL 63 und 5,3 g einer Mischung aus 70 Gew.-% Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl) sebacat und 30 Gew.-% Methyl-1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidylsebazat (Tinuvin 765) versetzt. Das Produkt wurde feuchtigkeitsdicht unter Stickstoffatmosphäre in einem Glasgefäß gelagert, bevor es gemäß der allgemeinen Vorschrift zu einer härtbaren Zusammensetzung weiterverarbeitet wurde.

Beispiel 5b

**[0084]** Es wurde verfahren, wie in Beispiel 5a beschrieben, jedoch wurde das Blockcopolymer aus Beispiel 2b verwendet.

Beispiel 6

**[0085]** 300 g (25 mmol) des Blockcopolymers (OHZ = 10) aus Beispiel 2b wurden in einem 500 ml Dreihalskolben bei 80°C im Vakuum getrocknet. Unter Stickstoffatmosphäre wurde bei 80°C 0,07 g Dibutylzinnlaurat hinzugegeben. Hierzu wurden erst 4,0 g (25 mmol) 1-Isocyanatomethylmethyldimethoxysilan (Geniosil XL 42) dosiert, 10 Minuten nachgerührt und dann 7,1 g (35 mmol) 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan (Geniosil GF 40) zugegeben und eine Stunde bei 80°C gerührt. Die entstandene Prepolymerenmischung wurde abgekühlt und mit 7,0 g Geniosil XL 63 und 5,3 g einer Mischung aus 70 Gew.-% Bis(1,2,2,6,6-penta-4-piperidyl) sebacat und 30 Gew.-% Methyl-1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidylsebazat (Tinuvin 765) versetzt. Das Produkt wurde feuchtigkeitsdicht unter Stickstoffatmosphäre in einem Glasgefäß gelagert, bevor es gemäß der allgemeinen Vorschrift zu einer härtbaren Zusammensetzung weiterverarbeitet wurde.

Beispiel 7

**[0086]** Es wurde verfahren, wie in Beispiel 5a beschrieben, jedoch wurde das Blockcopolymer aus Beispiel 3 verwendet.

Beispiel 8

**[0087]** Es wurde verfahren, wie in Beispiel 6 beschrieben, jedoch wurde das Blockcopolymer aus Beispiel 3 verwendet.

## Beispiel 9

**[0088]** 300 g (38 mmol) des Blockcopolymers (OHZ = 14) aus Beispiel 4 wurden in einem 500 ml Dreihalskolben bei 80°C im Vakuum getrocknet. Unter Stickstoffatmosphäre wurde bei 80°C 0,07 g Dibutylzinndilaurat hinzugegeben. Hierzu wurden 18,5 g (90 mmol) 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan (Geniosil GF 40) zugegeben und eine Stunde bei 80°C gerührt. Die entstandene Prepolymerenmischung wurde abgekühlt und mit 7,0 g Geniosil XL 63 und 5,3 g einer Mischung aus 70 Gew.-% Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)sebacat und 30 Gew.-% Methyl-1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidylsebazat (Tinuvin 765) versetzt. Das Produkt wurde feuchtigkeitsdicht unter Stickstoffatmosphäre in einem Glasgefäß gelagert, bevor es gemäß der allgemeinen Vorschrift zu einer härtbaren Zusammensetzung weiterverarbeitet wurde.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der erfindungsgemäßen härtbaren Kleb-/Dichtstoff-Zubereitungen:

**[0089]** 27,40 Gewichtsteile der in den Beispielen 5 bis 9 hergestellten Polymermischung wurden in einem Rührkessel mit 20 Gewichtsteilen Messmoll mittels eines Speedmixers 30 s innig vermenget.

**[0090]** In die so erhaltene Mischung wurden nacheinander 45,05 Gewichtsteile Calciumcarbonat (Omya 302, „ultrafine ground calcium carbonate“), 1,5 Teile Vinyltrimethoxysilan („VTMO“, Wacker Geniosil XL10), 1,0 Gewichtsteile 3-Aminopropyltrimethoxysilan („AMMO“, Wacker Geniosil GF96) sowie 0,05 Gewichtsteile Dibutylzinndilaurat eingebracht und das so entstandene Gemenge für 30 s in einem Speedmixer innig vermischt.

## Prüfbedingungen

**[0091]** Von diesen Mischungen wurden Zugscherfestigkeiten an Holz/Holz-, Holz/Aluminium- und Holz/PMMA-Verklebungen ermittelt. Die verklebten Prüfkörper wurden vor dem Zugversuch 7 Tage im Normklima (23°C, 50% relative Luftfeuchtigkeit) gelagert.

**[0092]** Weiterhin wurden die oben genannten Mischungen mit einer Schichtstärke von 2 mm auf mit Polyetherfolie bespannte Glasplatten aufgetragen. Aus diesen Filmen wurden nach 7 Tagen Lagerung (23°C, 50% relative Luftfeuchtigkeit) Probenkörper (S2-Prüfkörper) ausgestanzt und die mechanischen Daten (E-Module bei 50 und 100% Dehnung, Bruchdehnung, Zugfestigkeit und Rückstellvermögen) in Anlehnung an DIN EN 27389 und DIN EN 28339 bestimmt.

**[0093]** Die Ergebnisse der erfindungsgemäß hergestellten härtbaren Kleb-/Dichtstoffzubereitungen sind in der nachfolgenden Tabelle 1 denen einer härtbaren Kleb-/Dichtstoffzubereitung gemäß Stand der Technik gegenübergestellt.

**[0094]** Wie aus den Festigkeitswerten ersichtlich, zeichnen sich die erfindungsgemäßen Kleb-/Dichtstoffzubereitungen bei vergleichbaren E-Moduli und Bruchdehnungen gegenüber dem Vergleichsbeispiel durch höhere Zugscherfestigkeiten insbesondere bei Verklebung unterschiedlicher Substrate (Holz/Aluminium bzw. Holz/PMMA) aus

Tabelle 1

Beispiel	10	11	12	13	14	15	16
Polymer gemäß Stand d. Technik <sup>1)</sup>	27,40						
Polymer aus Beispiel 5b		27,40					
Polymer aus Beispiel 6			27,40				
Polymer aus Beispiel 5a				27,40			
Polymer aus Beispiel 7					27,40		
Polymer aus Beispiel 8						27,40	
Polymer aus Beispiel 9							27,40
Messmoll	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
Omyabond 302	55,05	55,05	55,05	55,05	55,05	55,05	55,05
VTMO XL 10	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
AMMO GF 96	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Silopren Katalysator 162 (DBTL)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Ergebnisse							
Bruch in N/mm <sup>2</sup>	2,59	2,91	2,57	2,93	3,07	2,64	2,64
Dehnung in%	102	106	113	101	110	136	105
E-50 N/mm <sup>2</sup>	1,77	1,70	1,51	1,64	1,71	1,22	1,62
E-100 N/mm <sup>2</sup>	2,57	2,85	2,52	2,95	2,91	2,20	2,90
Festigkeiten [N/mm <sup>2</sup> ]							
Holz/Holz	4,55	5,25	4,57	4,93	4,81	4,48	4,78
Holz/Aluminium	2,59	4,92	4,60	4,94	5,19	4,31	4,87
Holz/PMMA	1,80	3,59	3,72	2,35	2,74	3,20	2,80

Anmerkung 1)

Silyliertes Polyetherurethan aus einem Polypropylenglycol 18000 (Diol) und 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan.

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- US 4222925 A [0005]
- US 3979344 A [0005, 0007]
- US 3971751 A [0007, 0007]
- EP 70475 A [0007]
- DE 19849817 A [0007]
- US 6124387 A [0007]
- US 5990257 A [0007]
- US 4960844 A [0007]
- US 3632557 A [0007]
- DE 4029504 A [0007]
- EP 601021 A [0007]
- EP 370464 A [0007]
- EP 0931800 A [0008]
- WO 2003066701 A [0009]
- WO 2005042605 A [0010]
- WO 92/05212 A [0011]
- EP 1396513 A [0012]
- WO 2005047394 A [0013]
- WO 94/26804 A1 [0023]
- WO 2006/100219 A1 [0024]
- US 4477589 [0025, 0075, 0077, 0079]
- US 4472560 [0025, 0075, 0077, 0079]
- CN 1459332 [0026]
- EP 0520426 B1 [0059]
- CN 1459332 A [0075, 0078, 0080]

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- DIN 53783 [0016]
- DIN 53783 [0017]
- ASTM D4671 [0027]
- DIN EN 27389 [0092]
- DIN EN 28339 [0092]

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines silylierten Polyurethans, umfassend das Umsetzen mindestens einer Polyetherverbindung mit einer OH Zahl nach DIN 53783 zwischen 3 und 20 mg KOH/g, bestehend aus mindestens zwei Polyoxyalkylenblöcken A und B, wobei sich die Anzahl der Kohlenstoffatome in den Alkyleneinheiten der Blöcke A und B um mindestens 1 unterscheidet, mit einem oder mehreren Isocyanatosilanen der Formel (I):



worin m gleich 0, 1 oder 2 ist, jedes R<sup>2</sup> ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, jedes R<sup>1</sup> ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und R eine difunktionelle organische Gruppe ist, um die Hydroxylgruppen der Polyetherverbindung mit dem Isocyanatosilan zu verkappen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyetherverbindung eine OH Zahl zwischen 6 und 12 mg KOH/g aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder/und 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyoxyalkylenblock A Alkyleneinheiten mit einer geraden Anzahl an Kohlenstoffatomen und der Polyoxyalkylenblock B Alkyleneinheiten mit einer ungeraden Anzahl an Kohlenstoffatomen aufweist.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Polyetherblock A Polyoxytetramethylen- und der zweite Block B Polyoxypropyleneinheiten enthält.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, dass der erste Polyetherblock A Polyoxyethylen- und der zweite Block B Polyoxypropyleneinheiten enthält.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, dass der erste Polyetherblock A aus Dimerdiolethereinheiten besteht und der zweite Block B Polyoxypropyleneinheiten enthält.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, dass die Polyetherverbindung eine Triblockstruktur vom Typ A-B-A aufweist.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das oder die Polyetherblockcopolymer(en) in einem ersten Schritt mit einem Diisocyanat bei einem stöchiometrischen Überschuss der Polyolverbindung(en) gegenüber der Diisocyanatverbindung zu einem Polyurethan-Prepolymer umgesetzt werden, das Hydroxyl-terminiert ist, welches in einem zweiten Schritt mit einem oder mehreren Isocyanatosilanen der Formel (I):



worin m 0, 1 oder 2 ist, jedes R<sup>2</sup> ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, jedes R<sup>1</sup> ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und R eine difunktionelle organische Gruppe ist, um die Hydroxylgruppen der Polyetherverbindung mit dem Isocyanatosilan zu verkappen.

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei R ein difunktioneller gerader oder verzweigter Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ist.

10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei m null ist.

11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei m eins ist.

12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 11 dadurch gekennzeichnet, dass die Polyolmischung zusätzlich mindestens eine gegenüber Isocyanaten monofunktionelle Verbindung ausgewählt aus Monoalkoholen, Monomercaptanen, Monoaminen oder deren Mischungen enthält und der Anteil der monofunktionellen Verbindung 1 bis 40 Mol%, vorzugsweise 1 bis 20 Mol%, der Mischung aus Polyol und der monofunktionellen Verbindung beträgt.

13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei das Isocyanatosilan der Formel (I) 3-Isocyanatopropyl-trimethoxysilan oder 3-Isocyanatopropyl-triethoxysilan ist.

14. Silyliertes Polyurethan, hergestellt durch ein Verfahren umfassend das Umsetzen mindestens einer Polyetherverbindung mit einer OH Zahl nach DIN 53783 zwischen 3 und 20 mg KOH/g bestehend aus mindestens zwei Polyoxyalkylenblöcken A und B, wobei sich die Anzahl der Kohlenstoffatome in den Alkyleneinheiten der Blöcke A und B um mindestens 1 unterscheidet, mit einem oder mehreren Isocyanatosilanen der Formel (I):



worin m gleich 0, 1 oder 2 ist, jedes R<sup>2</sup> ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, jedes R<sup>1</sup> ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und R eine difunktionelle organische Gruppe ist, um die Hydroxylgruppen des Prepolymers mit dem Isocyanatosilan zu verkappen.

15. Silyliertes Polyurethan nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyetherverbindung eine OH Zahl zwischen 6 und 12 mg KOH/g aufweist.

16. Silyliertes Polyurethan nach Anspruch 14 oder/und 15, wobei m null ist.

17. Silyliertes Polyurethan nach mindestens einem der Ansprüche 14 bis 16, wobei m eins ist.

18. Silyliertes Polyurethan nach mindestens einem der Ansprüche 14 bis 17, wobei das Isocyanatosilan der Formel (I) 3-Isocyanatopropyl-trimethoxysilan oder 3-Isocyanatopropyl-triethoxysilan ist.

19. Polyolverbindung mit Polytetramethylenoxid- und Polypropylenoxid- und/oder Polyethylenoxid-Blöcken mit einer OH Zahl nach DIN 53783 zwischen 3 und 20, vorzugsweise zwischen 5 und 10 mg KOH/g.

20. Silyliertes Polyurethan hergestellt nach einem Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 13, wobei die Diisocyanatverbindung gewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 2,4-Toluol-diisocyanat, 2,6-Toluol-diisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4'-Diphenyl-methandiisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat-Isomeren, Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), und Mischungen davon.

21. Silyliertes Polyurethan nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyolmischung zusätzlich mindestens eine gegenüber Isocyanaten monofunktionelle Verbindung ausgewählt aus Monoalkoholen, Monomercaptanen, Monoaminen oder deren Mischungen enthält und der Anteil der monofunktionellen Verbindung 1 bis 40 Mol%, vorzugsweise 1 bis 20 Mol%, der Mischung aus Polyol und der monofunktionellen Verbindung beträgt.

22. Verwendung einer Zubereitung enthaltend ein oder mehrere silylierte(s) Polyurethan(e) nach mindestens einem der Ansprüche 14 bis 18 oder 20 als Klebstoff, Dichtstoff oder Beschichtungsmittel.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen