

(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  
3. Mai 2007 (03.05.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2007/048538 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09J 171/02 (2006.01) C09J 201/10 (2006.01)  
C08L 101/10 (2006.01) C09D 201/10 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/010082

(22) Internationales Anmeldedatum:  
19. Oktober 2006 (19.10.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2005 051 921.0  
29. Oktober 2005 (29.10.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BACHON, Thomas [DE/DE]; Kappeler Strasse 3a, 40597 Düsseldorf (DE). LAMBERTZ, Jennifer [DE/DE]; Föhrenweg 35, 40764 Langenfeld (DE). TAMCKE, Thomas [DE/DE]; Haus-Endt-Strasse 95, 40593 Düsseldorf (DE). GAWLIK, Patrick [DE/DE]; Heidstrasse 47, 40764 Langenfeld (DE).

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

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

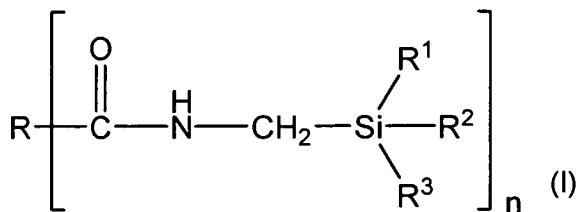
Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

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

(54) Title: ?-ETHOXYSILANE-MODIFIED POLYMERS, PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: α-ETHOXYSILAN MODIFIZIERTE POLYMERE, DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG



sent methoxy radicals, and n = 1 to 4. The invention also relates to a method for producing the polymers of formula (I) and the use thereof in adhesives, sealants, and coating agents.

(57) Abstract: The invention relates to α-ethoxysilane-modified polymers of average general formula (I), wherein R represents a monovalent to quadrivalent polymer radical, no more than one third of the radicals R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, and R<sup>3</sup> contained in the polymer of formula (I) independently represent alkyl radicals with 1 to 4 carbon atoms, at least one fourth of the radicals R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, and R<sup>3</sup> contained in the polymer of formula (I) independently represent ethoxy radicals, the optionally remaining radicals R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, and R<sup>3</sup> independently repre-

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft α-Ethoxysilan modifizierte Polymere der durchschnittlichen allgemeinen Formel (I): in welcher R ein ein- bis vierwertiger Polymer-Rest ist, höchstens ein Drittel der im Polymer der Formel (I) enthaltenen Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind, mindestens ein Viertel der im Polymer der Formel (I) enthaltenen Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Ethoxy-Reste sind, die gegebenenfalls verbleibenden Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Methoxy-Reste sind, und worin n = 1 bis 4 ist. Darüber hinaus betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Polymere der Formel (I), sowie deren Einsatz in Klebstoffen, Dichtungstoffen und Beschichtungsmitteln.

WO 2007/048538 A1

### **$\alpha$ -Ethoxysilan modifizierte Polymere, deren Herstellung und Verwendung**

Die vorliegende Erfindung betrifft Silan-modifizierte Polymere, insbesondere  $\alpha$ -Ethoxysilan modifizierte Polymere, deren Herstellung und deren Verwendung in Kleb- und Dichtstoffen, sowie Überzugsmitteln.

Silanvernetzende Kleb- und Dichtstoffmassen enthalten als Bindemittel alkoxysilanterminierte Polymere. Polymersysteme, die über reaktive Alkoxysilylgruppen verfügen, sind seit langem bekannt. In Gegenwart von Luftfeuchtigkeit sind diese alkoxysilanterminierten Polymere bereits bei Raumtemperatur in der Lage, unter Abspaltung der Alkoxygruppen miteinander zu kondensieren. Je nach Gehalt an Alkoxysilangruppen und deren Aufbau bilden sich dabei hauptsächlich langkettige Polymere (Thermoplaste), relativ weitmaschige dreidimensionale Netzwerke (Elastomere) oder aber hochvernetzte Systeme (Duroplaste).

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

Aus der DE 197 27 029 A1 ist eine einkomponentige Reaktivsystem-Zusammensetzung bekannt, die ein alkoxysilanterminiertes Polyurethan, einen Aushärtungskatalysator sowie gegebenenfalls übliche Zusatzstoffe enthält.

Aus der WO 99/48942 A1 sind alkoxysilanterminierte Polyurethane und entsprechende polyurethanhaltige Zubereitungen bekannt, die neben den alkoxysilierten Polyurethanen Lösemittel, Katalysatoren, Weichmacher, Reaktivverdünner, Füllstoffe und dergleichen enthalten können.

Die WO 02/068501 beschreibt die Herstellung gemischt-alkoxysilylierter Polymere auf der Basis von  $\gamma$ -Silanen unter Verwendung von Zinnkatalysatoren.

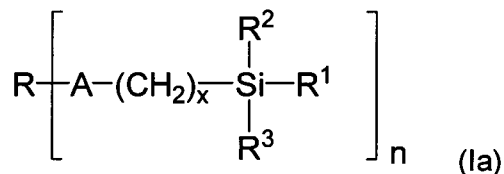
Die gemäß dem Stand der Technik in der Praxis verwendeten Alkoxysilanendgruppen enthaltenden Polymere enthalten in der Regel Methoxysilanendgruppen. Diese Bindemittel werden häufig als Ersatz für NCO-terminierte Polyurethane eingesetzt und weisen aufgrund der Isocyanatfreiheit deutliche toxikologische Vorteile für den Verarbeiter

auf. Nachteilig wirkt sich jedoch die Abspaltung geringer Mengen Methanol bei der Aushärtung aus.

Die zurzeit üblichen silanterminierten Polymere enthalten in der Regel Dimethoxymethyl- $\gamma$ -silyl- oder Trimethoxy- $\gamma$ -silylendgruppen. Ein Austausch der Methoxygruppen gegen Ethoxygruppen reduziert die Reaktivität der Polymere soweit, daß die Aushärtungsgeschwindigkeit der Klebstoffe nicht mehr akzeptabel ist.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung silanvernetzende Polymere bereit zu stellen, bei deren Härtung weniger Methanol freigesetzt wird und die darüber hinaus eine akzeptable Aushärtungsgeschwindigkeit, der daraus herstellbaren Kleb- und Dichtstoffmassen ermöglichen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass die vorgenannten Aufgaben durch die Bereitstellung von Silan-modifizierten Polymeren der allgemeinen Formel (Ia) gelöst werden kann,



in welcher

R ein ein- bis vierwertiger Polymer-Rest ist,

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ein Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 8 C-Atomen ist und

A eine Carboxy-, Carbamat-, Amid-, Carbonat-, Ureido-, Urethan- oder Sulfonatgruppe oder ein Sauerstoffatom bedeutet,

x = 1 bis 8 ist und

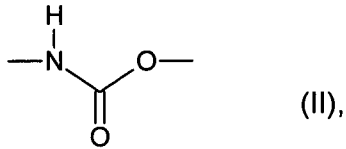
n = 1 bis 4 ist.

Bevorzugt sind R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> hierbei unabhängig voneinander Alkyl- oder Alkoxyreste mit 1 bis 5 C-Atomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl und / oder Butyl als Alkylreste und Methoxy, Ethoxy und / oder Propoxy als Alkoxyreste. Insbesondere bevorzugt sind R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> eine Kombination aus Methoxy, Ethoxy und / oder Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl oder iso-Butyl, besonders bevorzugt Methoxy oder Ethoxy und / oder Methyl oder Ethyl.

X ist bevorzugt 1 oder 2, insbesondere bevorzugt 1.

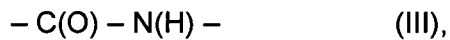
n ist bevorzugt 2 oder 3, insbesondere bevorzugt 2.

Unter einer „Carbamatgruppe“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Strukturelement der allgemeinen Formel (II) verstanden



wobei die Bindung der Carbamatgruppe sowohl über den Stickstoff als auch über den Sauerstoff an R erfolgen kann.

Unter einer „Amidgruppe“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Strukturelement der allgemeinen Formel (III) verstanden



wobei die Bindung der Amidgruppe sowohl über den Stickstoff als auch über den Kohlenstoff an R erfolgen kann.

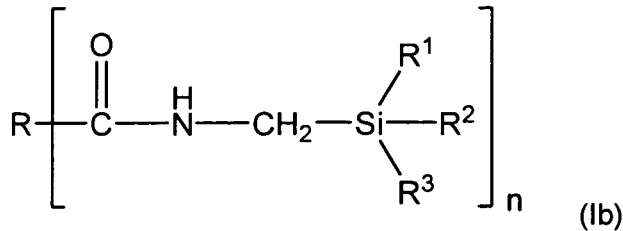
In einer bevorzugten Ausführungsform sind höchstens ein Drittel der im Polymer der Formel (Ia) enthaltenen Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

mindestens ein Viertel der im Polymer der Formel (Ia) enthaltenen Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Ethoxy-Reste,

und die gegebenenfalls verbleibenden Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Methoxy-Reste.

Folglich können, für den Fall n > 1, in einigen der n [CO-NH-CH<sub>2</sub>-SiR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>]-Reste innerhalb des erfindungsgemäßen Polymeren (Ia) andere Verhältnisse an Alkyl:Ethoxy:Methoxy der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> vorliegen, so lange durch die weiteren [CO-NH-CH<sub>2</sub>-SiR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>]-Reste die obigen Bedingungen für die gesamte Formel (Ia) erfüllt sind.

Ferner wurde überraschenderweise gefunden, dass die vorgenannten Aufgaben durch die Bereitstellung von α-Ethoxysilan modifizierten Polymeren der durchschnittlichen allgemeinen Formel (Ib):



in welcher

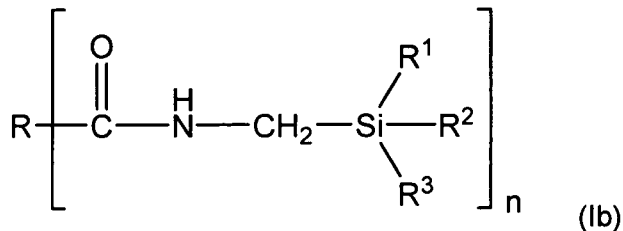
R ein ein- bis vierwertiger Polymer-Rest ist,  
höchstens ein Drittel der im Polymer der Formel (Ib) enthaltenen Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup>  
unabhängig voneinander Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind,  
mindestens ein Viertel der im Polymer der Formel (Ib) enthaltenen Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup>  
unabhängig voneinander Ethoxy-Reste sind,  
die gegebenenfalls verbleibenden Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Methoxy-  
Reste sind, und worin n = 1 bis 4 ist.

Folglich können, für den Fall n > 1, in einigen der n [CO-NH-CH<sub>2</sub>-SiR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>]-Reste innerhalb des erfindungsgemäßen Polymeren (Ib) andere Verhältnisse an Alkyl:Ethoxy:Methoxy der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> vorliegen, so lange durch die weiteren [CO-NH-CH<sub>2</sub>-SiR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>]-Reste die obigen Bedingungen für die gesamte Durchschnittsformel erfüllt sind.

So können neben beispielsweise Dimethoxyethoxy-, Methoxydiethoxy-, oder Methyl-diethoxy-Resten auch Trimethoxy-, und Dimethylethoxy-Reste oder ähnliche SiR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>-Gruppen im Gesamtmolekül enthalten sein, wenn die nötige Anzahl an Ethoxygruppen von mindestens einem Viertel bezogen auf das Gesamtmolekül erreicht wird und nicht mehr als ein Drittel der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind.

Die erfindungsgemäßen Polymere besitzen im Gegensatz zu den aus dem Stand der Technik bekannten α-silylvernetzenden Polymeren eine geringere Methanolabspaltung bei der Kondensation aufgrund eines zumindest teilweisen Austauschs der Methoxygruppen durch Ethoxygruppen. Andererseits ist die Reaktivität aufgrund der α-Silylgruppen ausreichend hoch, um gute Aushärtgeschwindigkeiten zu erreichen.

Demgemäß ist ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung α-Ethoxysilan modifizierte Polymere der allgemeinen Formel (Ib):



in welcher

R ein ein- bis vierwertiger Polymer-Rest ist,  
höchstens ein Drittel der im Polymer der Formel (Ib) enthaltenen Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup>  
unabhängig voneinander Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind,  
mindestens ein Viertel der im Polymer der Formel (Ib) enthaltenen Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup>  
unabhängig voneinander Ethoxy-Reste sind,  
die gegebenenfalls verbleibenden Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Methoxy-  
Reste sind, und worin n = 1 bis 4 ist.

Dabei können insbesondere, für den Fall n > 1, in einigen der n [CO-NH-CH<sub>2</sub>-SiR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>]-  
Reste innerhalb des erfindungsgemäßen Polymeren (Ib) andere Verhältnisse an  
Alkyl:Ethoxy:Methoxy der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> vorliegen, so lange durch die weiteren [CO-  
NH-CH<sub>2</sub>-SiR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>]-Reste die obigen Bedingungen für die gesamte Formel (Ib) erfüllt sind.

Bevorzugt handelt es sich bei den ein- bis vierwertigen Polymer-Resten R um  
Kohlenwasserstoffreste, die Heteroatome und/oder Organosiloxangruppen enthalten  
können, oder um Organosiloxanreste selbst. Beispiele für derartige Reste sind  
Alkydharze, ölmodifizierte Alkydharze, ungesättigte Polyester, natürliche Öle, wie  
beispielsweise Leinöl, Tungöl oder Sojabohnenöl, sowie Epoxide, Polyamide,  
thermoplastische Polyester, wie beispielsweise Polyethylenterephthalat und  
Polybutylenterephthalat, Polycarbonate, Polyethylene, Polybutylene, Polystyrole,  
Polypropylene, Ethylenpropylenco- und Terpolymere, Acrylate, wie beispielsweise Homo-  
und Copolymere von Acrylsäure, Acrylaten, Methacrylsäure, Methacrylaten, Acrylamiden,  
ihren Salzen und dergleichen, Phenolharze, Polyoxymethylenhomo- und -copolymere,  
Polyurethane, Polysulfone, Polysulfidkautschuke, Nitrocellulose, Vinylbutyrate,  
Vinylpolymere, wie beispielsweise Vinylchlorid und/oder Vinylacetat enthaltende  
Polymere, Ethylcellulose, Celluloseacetate und -butyrate, Reyon, Schellack, Wachse,  
Ethylenpolymere, wie beispielsweise Ethylenvinylacetatcopolymere,  
Ethylenacrylsäurecopolymere, Ethylenacrylatcopolymere, organische Kautschuke,  
Silikonharze und dergleichen. Weitere Beispiele schließen Polyether, wie Polyethylenoxid,  
Polypropylenoxid und Polytetrahydrofuran ein. Von den genannten polymeren Resten

werden Polyether, Polyester und Polyurethane besonders bevorzugt. Ganz besonders bevorzugte Polymere von denen sich der Rest R ableitet sind beispielsweise Polyalkylenglykole, wie Polypropylenglykol mit endständigen Hydroxylgruppen. Derartige Polymere sind beispielsweise unter den Handelsnamen Acclaim® Polyole von der Firma Bayer MaterialScience erhältlich. Die Polymerreste besitzen vorzugsweise ein bis vier endständige gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen.

Die zahlenmittlere Molmasse  $M_n$  der Polymerreste liegt vorzugsweise im Bereich von 8000 bis 50000, besonders bevorzugt 10000 bis 30000 und ganz besonders bevorzugt 12000 bis 20000 Dalton.

Vorzugsweise handelt es sich bei den Resten R um zwei- oder dreiwertige Reste, wobei die zweiwertigen Reste besonders bevorzugt sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind mindestens ein Drittel, besonders bevorzugt mindestens zwei Drittel der in den Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) oder (Ib) enthaltenen Reste  $R^1$ ,  $R^2$  oder  $R^3$  Ethoxy-Reste.

Bevorzugt enthalten die Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) oder (Ib) weniger als 1 Gewichtsteil, besonders bevorzugt weniger als 0,75 Gewichtsteile, ganz besonders bevorzugt weniger als 0,5 Gewichtsteile, wie beispielsweise weniger als 0,25 Gewichtsteile an Methoxy-Resten, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Verbindungen der Formel (Ia) oder (Ib).

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind härtbare Zusammensetzungen, welche die erfindungsgemäßen Silan-modifizierten Polymere der allgemeinen Formel (Ia) enthalten.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind härtbare Zusammensetzungen, welche die erfindungsgemäßen  $\alpha$ -Ethoxysilan modifizierten Polymere der durchschnittlichen allgemeinen Formel (Ib) enthalten.

Darüber hinaus enthalten diese erfindungsgemäßen härtbaren Zusammensetzungen vorzugsweise Füllstoffe und weitere übliche Additive wie Weichmacher, Lösemittel, UV-Stabilisatoren, Antioxidantien, Katalysatoren, Trockenmittel, rheologische Hilfsmittel, Alterungsinhibitoren, Verdicker, Reaktivverdünner und Haftvermittler.

Geeignete Füllstoffe sind beispielsweise Kreide oder Kalkmehl, gefällte und/oder pyrogene Kieselsäure, Zeolithe, Bentonite, gemahlene Mineralstoffe, Calciumcarbonat, Quarzstaub, gefälltes Siliziumdioxid, Kieselsäureanhydrid, Siliziumhydrat oder Ruß, Magnesiumcarbonat, gebrannter Ton, Ton, Talk, Titanoxid, Eisenoxid, Zinkoxid, Zellstoff, Holzmehl, Glimmer, Spreu, Graphit, feines Aluminiumpulver oder Feuersteinpulver, Glaskugeln, Glasmehl, Glasfasern und Glasfaserkurzschnitte, sowie andere dem Fachmann geläufige anorganische Füllstoffe. Weiterhin können auch organische Füllstoffe eingesetzt werden, insbesondere Faserkurzschnitte oder Kunststoffhohlkugeln, sowie funktionelle Füllstoffe, die die rheologische Eigenschaften positiv beeinflusst, beispielsweise hochdisperse Kieselsäure, insbesondere mit niedriger BET-Oberfläche von 20-150 m<sup>2</sup>/g, bevorzugt 30-100 m<sup>2</sup>/g, insbesondere bevorzugt etwa 50 m<sup>2</sup>/g und dergleichen. Für manche Anwendungen sind Füllstoffe bevorzugt, die Kleb- oder Dichtstoffmassen Thixotropie verleihen, zum Beispiel quellbare Kunststoffe wie Polyvinylchlorid.

Die erfindungsgemäßen härtbaren Zusammensetzungen können bis zu etwa 80 Gew.-% an Füllstoffen enthalten.

Die als Haftvermittler, Trockenmittel und/oder Reaktivverdünner bevorzugten  $\alpha$ -Silane sind vorteilhaft aus der Gruppe bestehend aus  $\alpha$ -Amino-,  $\alpha$ -Methacryl-,  $\alpha$ -Carbamatosilanen und  $\alpha$ -Alkoxysilanen auswählbar. Geeignete Beispiele sind N-Cyclohexylaminomethylmethyldiethoxysilan, N-Cyclohexylaminomethyltriethoxysilan, N-Phenylaminomethyltriethoxysilan, (Methacryloxymethyl)methyldiethoxysilan und Methacryloxymethyltriethoxysilan, N-(Triethoxysilylmethyl)-O-methyl-carbamat und N-(Methyldiethoxysilylmethyl)-O-methyl-carbamat.

Vorzugsweise handelt es sich bei den Reaktivverdünnern jedoch um Polyurethane mit wenigstens einer Alkoxysilangruppe als reaktive Gruppe.

Die Reaktivverdünner können ein oder mehrere funktionelle Gruppen aufweisen, bevorzugt liegt die Zahl der funktionellen Gruppen jedoch bei 1 bis etwa 6, insbesondere bei etwa 2 bis etwa 4, beispielsweise etwa 3.

Die Viskosität der Reaktivverdünner beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform weniger als etwa 20 000 mPas, insbesondere etwa 1 000 bis etwa 10 000, beispielsweise etwa 3 000 bis etwa 6 000 mPas (Brookfield RVT, 23°C, Spindel 7, 2,5 U/min).

Die einsetzbaren Reaktivverdünner können eine beliebige Molekulargewichtsverteilung (PD) aufweisen, und sind demnach nach den üblichen Methoden der Polymerchemie herstellbar.

Vorzugsweise werden als Reaktivverdünner Polyurethane eingesetzt, die aus einer Polyolkomponente und einer Isocyanatkomponente und anschließender Funktionalisierung mit einer oder mehreren Alkoxysilylgruppen hergestellt werden können.

Der Begriff "Polyolkomponente" umfasst dabei im Rahmen des vorliegenden Textes ein einzelnes Polyol oder ein Gemisch von zwei oder mehr Polyolen, die zur Herstellung von Polyurethanen herangezogen werden können. Unter einem Polyol wird ein polyfunktioneller Alkohol verstanden, d.h., eine Verbindung mit mehr als einer OH-Gruppe im Molekül.

Als Polyolkomponente zur Herstellung der Reaktivverdünner kann eine Vielzahl von Polyolen eingesetzt werden. Beispielsweise sind dies aliphatische Alkohole mit 2 bis 4 OH-Gruppen pro Molekül. Die OH-Gruppen können sowohl primär als auch sekundär sein. Zu den geeigneten aliphatischen Alkoholen zählen beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol und dergleichen polyfunktionelle Alkohole.

Ebenfalls zum Einsatz als Polyolkomponente geeignet sind Polyether, die durch Vinylpolymere modifiziert wurden. Derartige Produkte sind beispielsweise erhältlich, indem Styrol- und/oder Acrylnitril in der Gegenwart von Polyethern polymerisiert werden.

Ebenfalls als Polyolkomponente für die Herstellung des Reaktivverdünners geeignet, sind Polyesterpolyole mit einem Molekulargewicht von etwa 200 bis etwa 5 000. So können beispielsweise Polyesterpolyole verwendet werden, die durch die bereits oben beschriebene Umsetzung von niedermolekularen Alkoholen, insbesondere von Ethylenglykol, Diethylenglykol, Neopentylglykol, Hexandiol, Butandiol, Propylenglykol, Glycerin oder Trimethylolpropan mit Caprolacton entstehen. Ebenfalls als polyfunktionelle Alkohole zur Herstellung von Polyesterpolyolen geeignet sind, wie bereits genannt, 1,4-Hydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Butandiol-1,2,4, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Dibutylenglykol und Polybutylenglykol.

Weitere geeignete Polyesterpolyole sind durch Polykondensation herstellbar. So können difunktionelle und/oder trifunktionelle Alkohole mit einem Unterschuss an Dicarbonsäuren und/oder Tricarbonsäuren, oder deren reaktiven Derivaten, zu Polyesterpolyolen kondensiert werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt als Polyolkomponente zur Herstellung der Reaktivverdünner eingesetzte Polyole sind beispielsweise Dipropylenglykol und/oder Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht von etwa 400 bis etwa 2500, sowie Polyesterpolyole, bevorzugt Polyesterpolyole erhältlich durch Polykondensation von Hexandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol oder Neopentylglykol oder Gemischen aus zwei oder mehr davon und Isophthalsäure oder Adipinsäure, oder deren Gemische.

Ebenfalls als Polyolkomponente zur Herstellung der Reaktivverdünner geeignet sind Polyacetale. Unter Polyacetalen werden Verbindungen verstanden, wie sie aus Glykolen, beispielsweise Diethylenglykol oder Hexandiol mit Formaldehyd erhältlich sind. Im Rahmen der Erfindung einsetzbare Polyacetale können ebenfalls durch die Polymerisation cyclischer Acetale erhalten werden.

Weiterhin als Polyole zur Herstellung der Reaktivverdünner geeignet sind Polycarbonate. Polycarbonate können beispielsweise durch die Reaktion von Diolen wie Propylenglykol, Butandiol-1,4 oder Hexandiol-1,6, Diethylenglykol, Triethylenglykol oder Tetraethylenglykol oder Gemischen aus zwei oder mehr davon mit Diarylcarbonaten, beispielsweise Diphenylcarbonat, oder Phosgen, erhalten werden.

Ebenfalls als Polyolkomponente zur Herstellung der Reaktivverdünner geeignet, sind OH-Gruppen tragende Polyacrylate. Diese Polyacrylate sind beispielsweise erhältlich durch die Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren, die eine OH-Gruppe tragen. Solche Monomeren sind beispielsweise durch die Veresterung von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und difunktionellen Alkoholen, wobei der Alkohol in der Regel in einem leichten Überschuss vorliegt, erhältlich. Hierzu geeignete ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren sind beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure oder Maleinsäure. Entsprechende OH-Gruppen tragende Ester sind beispielsweise 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxy-propylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat oder 3-Hydroxypropylmethacrylat oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß bevorzugten Reaktivverdünner wird die entsprechende Polyolkomponente jeweils mit einem mindestens difunktionellen Isocyanat umgesetzt. Als mindestens difunktionelles Isocyanat kommt grundsätzlich jedes Isocyanat mit mindestens zwei Isocyanatgruppen in Frage, in der Regel sind jedoch im Rahmen der vorliegenden Erfindung Verbindungen mit zwei bis vier Isocyanatgruppen, insbesondere mit zwei Isocyanatgruppen, bevorzugt.

Vorzugsweise weist die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Reaktivverdünner vorliegende Verbindung mindestens eine Alkoxysilangruppe auf, wobei unter den Alkoxysilangruppen die Di- und Trialkoxysilangruppen bevorzugt sind.

Zur Reduzierung der Viskosität der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen lässt sich neben oder anstatt eines Reaktivverdünners auch ein Weichmacher einsetzen.

Als Weichmacher geeignet sind beispielsweise Ester wie Abietinsäureester, Adipinsäureester, Azelainsäureester, Benzoesäureester, Buttersäureester, Essigsäureester, Ester höherer Fettsäuren mit etwa 8 bis etwa 44 C-Atomen, wie Dioctyladipat, Diisodecylsuccinat, Dibutylsebacat oder Butyloleat, Ester OH-Gruppen tragender oder epoxidierter Fettsäuren, Fettsäureester und Fette, Glykolsäureester, Phosphorsäureester, Phthalsäureester, von 1 bis 12 C-Atomen enthaltenden linearen oder verzweigten Alkoholen, wie beispielsweise Dioctylphthalat, Dibutylphthalat oder Butylbenzylphthalat, Propionsäure-ester, Sebacinsäureester, Sulfonsäureester, Thiobuttersäureester, Trimellithsäureester, Zitronensäureester sowie Ester auf Nitrocellulose- und Polyvinylacetat-Basis, sowie Gemische aus zwei oder mehr davon. Besonders geeignet sind die asymmetrischen Ester der difunktionellen, aliphatischen Dicarbonsäuren, beispielsweise das Veresterungsprodukt von Adipinsäuremonoocylester mit 2-Ethylhexanol (Edenol DOA, Fa.Cognis, Düsseldorf).

Ebenfalls als Weichmacher geeignet sind die reinen oder gemischten Ether monofunktioneller, linearer oder verzweigter C4-16-Alkohole oder Gemische aus zwei oder mehr verschiedenen Ethern solcher Alkohole, beispielsweise Dioctylether (erhältlich als Cetiol OE, Fa. Cognis, Düsseldorf).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden als Weichmacher endgruppenverschlossene Polyethylenglykole eingesetzt. Beispielsweise Polyethylen-

oder Polypropylenglykoldi-C1-4-alkylether, insbesondere die Dimethyl- oder Diethylether von Diethylenglykol oder Dipropylenglykol, sowie Gemische aus zwei oder mehr davon.

Ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Weichmacher geeignet sind Diurethane. Diurethane lassen sich beispielsweise durch Umsetzung von Diolen mit OH-Endgruppen mit monofunktionellen Isocyanaten herstellen, indem die Stöchiometrie so gewählt wird, daß im Wesentlichen alle freien OH-Gruppen abreagieren. Gegebenenfalls überschüssiges Isocyanat kann anschließend beispielsweise durch Destillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Eine weitere Methode zur Herstellung von Diurethanen besteht in der Umsetzung von monofunktionellen Alkoholen mit Diisocyanaten, wobei möglichst sämtliche NCO-Gruppen abreagieren.

Zur Herstellung der Diurethane auf Basis von Diolen können Diole mit 2 bis etwa 22 C-Atomen eingesetzt werden, beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,2-Propandiol, Dibutandiol, Hexandiol, Octandiol oder technische Gemische von Hydroxyfettalkoholen mit etwa 14 C-Atomen, insbesondere Hydroxystearylalkohol. Bevorzugt werden lineare Diolmischungen, insbesondere solche, die Polypropylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht ( $M_n$ ) von etwa 1000 bis etwa 6000 in Mengen über etwa 50 Gew.-%, insbesondere über etwa 70 Gew.-% enthalten. Ganz besonders bevorzugt werden Diurethane ausschließlich auf der Basis von Propylenglykol mit gleichen oder verschiedenen mittleren Molekulargewichten von etwa 1 000 bis etwa 4 000. Die freien OH-Gruppen der Diolmischungen werden im wesentlichen alle mit aromatischen oder aliphatischen Monoisocyanaten oder deren Gemischen abreagiert. Bevorzugte Monoisocyanate sind Phenylisocyanat oder Toluylisocyanat oder deren Gemische.

Zur Herstellung der Diurethane auf Basis von Diisocyanaten werden aromatische oder aliphatische Diisocyanate oder deren Gemische eingesetzt. Als aromatische oder aliphatische Diisocyanate sind beispielsweise die Isocyanate geeignet, wie sie oben als zur Herstellung des erfindungsgemäßen Polyurethans geeignet angegeben wurden, vorzugsweise Toluylendiisocyanat (TDI). Die freien NCO-Gruppen der Diisocyanate werden im wesentlichen vollständig mit monofunktionellen Alkoholen, vorzugsweise linearen monofunktionellen Alkoholen oder Gemischen aus zwei oder mehr verschiedenen monofunktionellen Alkoholen umgesetzt. Besonders geeignet sind Gemische linearer monofunktionaler Alkohole. Geeignete Monoalkohole sind beispielsweise Monoalkohole mit 1 bis etwa 24 C-Atomen, beispielsweise Methanol, Ethanol, die Stellungsisomeren von Propanol, Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Octanol,

Decanol oder Dodecanol, insbesondere die jeweiligen 1-Hydroxy-Verbindungen, sowie Gemische aus zwei oder mehr davon. Ebenfalls geeignet sind sogenannte "technische Gemische" von Alkoholen und endgruppenverschlossene Polyalkylenglykoether. Besonders geeignet sind Alkoholgemische, die Polypropylenglykolmonoalkylether mit einem mittleren Molekulargewicht (Mn) von etwa 200 bis etwa 2 000 in einer Menge von mehr als etwa 50 Gew.-%, vorzugsweise mehr als etwa 70 Gew.-%, bezogen auf die Alkoholmischung, enthalten. Besonders bevorzugt werden Di-urethane auf Basis von Diisocyanaten, deren freie NCO-Gruppen vollständig mittels Polypropylenglykolmonoalkylether mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 500 bis etwa 2000 umgesetzt worden sind.

Neben Reaktivverdünnern und Weichmachern können die erfindungsgemäßen härtbaren Zusammensetzungen noch weitere Zusatzstoffe enthalten, die in der Regel zur Modifikation bestimmter Materialeigenschaften der Zusammensetzung vor oder nach der Verarbeitung dienen oder die Stabilität der Zusammensetzung vor oder nach der Verarbeitung fördern.

Häufig ist es sinnvoll, die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gegenüber eindringender Feuchtigkeit zu stabilisieren, um die Lagerbarkeit (shelf-life) zu erhöhen. Eine solche Verbesserung der Lagerbarkeit läßt sich beispielsweise durch den Einsatz von Stabilisatoren erreichen. Als Stabilisatoren eignen sich alle Verbindungen, die mit Wasser unter Bildung einer gegenüber den in der Zusammensetzung vorliegenden reaktiven Gruppen inerten Gruppe reagieren, und hierbei möglichst geringe Veränderungen ihres Molekulargewichts eingehen.

Als Stabilisatoren eignen sich beispielsweise vorzugsweise Isocyanate oder Silane.

Geeignete Silane sind beispielsweise (Methoxycarbonylaminomethyl)trimethoxysilane, Vinylsilane wie 3-Vinylpropyltriethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Oximsilane wie Methyl-O,O',O"-butan-2-on-trioximosilan oder O,O',O",O"'-Butan-2-on-tetraoximosilan (CASNr. 022984-54-9 und 034206-40-1) oder Benzamidasilane wie Bis(N-Methylbenzamido)methylethoxysilan (CASNr. 16230-35-6).

Die erfindungsgemäßen härtbaren Zusammensetzungen enthalten in der Regel etwa 0 bis etwa 6 Gew.-% Stabilisatoren.

Die erfindungsgemäßen härtbaren Zusammensetzungen können weiterhin bis zu etwa 7 Gew.-%, insbesondere etwa 3 bis etwa 5 Gew.% Antioxidantien enthalten.

Zu den im Rahmen der Erfindung als Zusatzstoffe einsetzbaren Stabilisatoren oder Antioxidantien, zählen gehinderte Phenole hohen Molekulargewichts ( $M_w$ ), polyfunktionelle Phenole und schwefel- und phosphorhaltige Phenole. Im Rahmen der Erfindung als Zusatzstoffe einsetzbare Phenole sind beispielsweise 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol; Pentaerythrittetakis-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat; n-Octa-decyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat; 4,4-Methylenbis(2,6-di-tert-butyl-phenol); 4,4-Thiobis(6-tert-butyl-o-cresol); 2,6-Di-tert-butylphenol; 2,4-dimethyl-6-tert-butylphenol, 2,2'-methylen-bis- (4-methyl-6-tert-butylphenol; 4,4'-butyliden-bis-(3-methyl-6-tert-butylphenol); 4,4'-thiobis(3-methyl-6-tert-butylphenol); 2,6-di-tert-butyl-p-cresol; 6-(4-Hydroxyphenoxy)-2,4-bis(n-octyl-thio)-1,3,5-triazin; tetrakis [methylen-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate]methan; 1,1,3-tris(2methyl-4-hydroxy-4-tert-butylphenyl)butan; Di-n-Octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate; 2-(n-Octylthio)ethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat; und Sorbithexa[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat].

Als Photostabilisatoren sind beispielsweise diejenigen geeignet, die unter dem Namen Thinuvin® (Hersteller: Ciba Geigy) im Handel erhältlich sind.

Geeignete Katalysatoren zur Förderung der Vernetzung kommen insbesondere aliphatische Monoamine, Diamine Polyamine sowie heterocyclische Amine und aromatische Amine in Frage, beispielsweise Butylamin, Hexylamin, Octylamin, Decylamin oder Laurylamin, Ethylendiamin, Hexandiamin, Dibutylamin, Triethanolamin, Triethylendiamin, Trimethylaminoethylpiperazin, Pentamethyldiethylentriamin, Tetramethyliminobisopropylamin und Bis(dimethylaminopropyl)-N-isopropanolamin sowie Dimorpholinodienthylether, Diethylentriamin, Cyclohexylamin, Benzylamin, Diethylaminopropylamin, Xylylendiamin, Guanidin, Diphenylguanidin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin, Piperidin oder Piperazin, Methaphenyldiamin, 2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)phenol, Morpholin, N-methylmorpholin, 1,3-diazabicyclo[5.4.6]undecene-7 (DBU). Weitere geeignete Katalysatoren sind solche auf Basis von organischen oder anorganischen Schwermetallverbindungen, wie beispielsweise Kobaltnaphthenat, Dibutylzinndilaurat, Zinnmercaptide, Zinndichlorid, Zirkontetraoctoat, Zinnnaphthenat, Zinnstearat, Antimondioctoat, Bleidioctoat, Metall-, insbesondere Eisenacetylacetonat. Insbesondere kommen alle für die Beschleunigung der Silanol-Kondensation bekannten Katalysatoren in Frage. Beispielsweise sind dies

Organozinn-, Organotitan-, Organozirkon- oder Organoaluminiumverbindungen. Beispiele für derartige Verbindungen sind Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndimaleat, Zinnoctoat, Isopropyltriisostearoyltitanat, Isopropyltris(dioctylpyrophosphat)titanat, Bis(dioctylpyrophosphat)oxyacetattitanat, Tetrabutylzirconat, Tetrakis(acetylacetonato)zirkonium, Tetraisobutylzirconat, Butoxytris(acetylacetonato)zirkonium, Tris(ethylacetoacetato)aluminium. Dibutylzinnalkylester wie Dibutylzinnalkylmaleate oder Dibutylzinnlaurate sind besonders geeignet, insbesondere Dibutylzinnbisethylmaleat, Dibutylzinnbisbutylmaleat, Dibutylzinnbisocetylmaleat, Dibutylzinnbisoleylmaleat, Dibutylzinnbisacetylacetat, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndioctoat, Dibutylzinnoxid, Dibutylzinnbistriethoxysilikat und deren katalytisch wirksame Derivate. Die genannten Katalysatoren können alleine oder als Gemisch aus zwei oder mehr der genannten Katalysatoren eingesetzt werden.

Ebenfalls als Katalysatoren geeignet sind Aminoverbindungen, die eine Alkoxysilylgruppe tragen, beispielsweise 3-Aminopropyltromethoxysilan.

Die erfindungsgemäße Zubereitung kann bis zu 5 Gew% solche Katalysatoren in der Gesamtmenge enthalten.

Weitere Zusatzstoffe, die dazu dienen bestimmte Eigenschaften der härtbaren Zusammensetzungen zu variieren können enthalten sein. Darunter können beispielsweise Farbstoffe wie Titandioxid. Gegebenenfalls können geringe Mengen an thermoplastischen Polymeren oder Copolymeren in den erfindungsgemäßen härtbaren Zusammensetzungen zusätzlich enthalten sein, beispielsweise Ethylenvinylacetat (EVA), Ethylenacrylsäure, Ethylenmethacrylat und Ethylen-n-butylacrylatcopolymere, die dem Klebstoff gegebenenfalls zusätzliche Flexibilität, Zähigkeit und Stärke verleihen. Es ist ebenfalls möglich bestimmte hydrophile Polymere zuzugeben, beispielsweise Polyvinylalkohol, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Polyvinylmethylether, Polyethylenoxid, Polyvinylpyrrolidon, Polyethyloxazoline oder Stärke oder Celluloseester, beispielsweise die Acetate mit einem Substitutionsgrad von weniger als 2,5.

Die erfindungsgemäßen härtbaren Zusammensetzungen können bis zu etwa 2 Gew.-%, vorzugsweise etwa 1 Gew.-% an UV-Stabilisatoren enthalten. Als UV-Stabilisatoren besonders geeignet sind die sogenannten Hindered Amine Light Stabilisators (HALS). Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, wenn ein UV-Stabilisator eingesetzt wird, der eine Silangruppe trägt und beim Vernetzen bzw. Aushärten in das Endprodukt eingebaut wird.

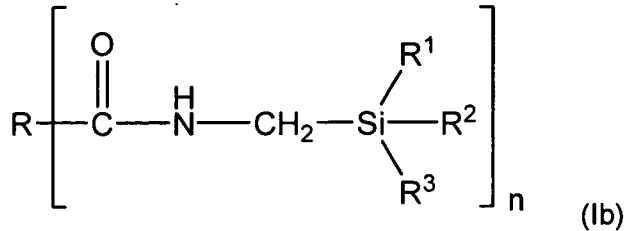
Hierzu besonders geeignet sind die Produkte Lowilite 75, Lowilite 77 (Fa. Great Lakes, USA).

Die erfindungsgemäßen härtbaren Zusammensetzungen können beispielsweise Zusatzstoffe enthalten, die eine Modifizierung der Klebeigenschaften erlauben. Hierzu sind beispielsweise die so genannten Tackifier-Harze geeignet, die sich in natürliche Harze und synthetische Harze (Kunstharze) unterteilen lassen. Geeignete Tackifier-Harze sind beispielsweise Alkydharze, Epoxidharze, Melaminharze, Phenolharze, Urethanharze, Kohlenwasserstoffharze sowie natürliche Harze wie Kolophonium, Holzterpentinöl und Tallöl. Als synthetische Kohlenwasserstoffharze sind beispielsweise Ketonharze, Cumaron-Indenharze, Isocyanatharze und Terpen-Phenolharze geeignet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist der Einsatz von synthetischen Harzen bevorzugt.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen härtbaren Zusammensetzungen Flammenschutzmittel enthalten, wie beispielsweise übliche phosphorhaltige Verbindungen, insbesondere elementarer Phosphor, Phosphate oder Phosponate in Frage, beispielsweise Triethylphosphat oder Trichlorpropylphosphat. Derartige Verbindungen können gleichzeitig weichmachende und viskositätsregulierende Eigenschaften aufweisen. Weitere geeignete Flammenschutzmittel sind beispielsweise Diphenylkresylphosphate, Triphenylphosphat, Dimethylmethanphosphonat und dergleichen. Darüber hinaus können als Flammenschutz auch Chlorparaffine eingesetzt werden. Ebenso geeignet sind halogenierte Polyester- oder Polyetherpolyole, beispielsweise handelsübliches bromiertes Polyetherpolyol.

Die erfindungsgemäßen härtbaren Zusammensetzungen, wie beispielsweise Kleb- oder Dichtstoffmassen enthalten vorteilhaft 5 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 70 Gew.-% und besonders bevorzugt 15 bis 50 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymers der allgemeinen Formel (Ia) oder (Ib) bezogen auf das Gesamtgewicht der härtbaren Zusammensetzungen.

Die Erfindung betrifft des Weiteren ein Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ -Ethoxysilan modifizierten Polymeren der durchschnittlichen allgemeinen Formel (Ib):



in welcher

R ein ein- bis vierwertiger Polymer-Rest ist,

höchstens ein Drittel der im Polymer der Formel (Ib) enthaltenen Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind,

mindestens ein Viertel der im Polymer der Formel (Ib) enthaltenen Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Ethoxy-Reste sind,

die gegebenenfalls verbleibenden Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Methoxy-Reste sind, und

worin n = 1 bis 4 ist,

wobei eine Verbindung der Formel R-X<sub>m</sub>, worin m = 1 bis 4 und m = n ist und X für eine gegenüber Isocyanat reaktive Gruppe steht, wie beispielsweise eine Hydroxyl- oder Aminogruppe, mit mindestens einer Verbindung der Formel OCN-CH<sub>2</sub>-SiR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>R<sup>6</sup> und mindestens einer Verbindung der Formel SiR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup> in Gegenwart eines oder mehrerer Katalysatoren umgesetzt wird, und wobei mindestens einer der Reste R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> ein Methoxy-Rest ist und die gegebenenfalls noch vorhandenen Reste R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind und mindestens einer der Reste R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> ein Ethoxy-Rest ist und die gegebenenfalls noch vorhandenen Reste R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind.

Der oder die eingesetzten Katalysatoren katalysieren hierbei zum einen den Austausch der Alkoxygruppen zwischen den unterschiedlichen Silanen OCN-CH<sub>2</sub>-SiR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>R<sup>6</sup> und SiR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, und zum anderen die Reaktion der gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe mit der Isocyanatosilan-Verbindung. Als Katalysatoren eignen sich beispielsweise Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Titankatalysatoren, insbesondere titanorganische Verbindungen, wie z.B. Titanetraalkoxylate oder beispielsweise Zinnverbindungen, insbesondere zinnorganische Verbindungen, wie z.B. Dialkylzinn-dicarboxylate, oder Basen oder Säuren.

Besonders bevorzugt als Katalysator werden Titanverbindungen wie beispielsweise Titanetraisopropylat eingesetzt.

Vorzugsweise wird im erfindungsgemäßen Verfahren zunächst die Verbindung  $R-X_m$  mit dem Katalysator und der Verbindung der Formel  $SiR^7R^8R^9R^{10}$  vorgelegt, anschließend erfolgt eine Umsetzung mit einer Verbindung der Formel  $OCN-CH_2-SiR^4R^5R^6$  in einem Temperaturbereich von vorzugsweise 60 bis 130°C. Die entstandenen monomeren Verbindungen werden anschließend vorzugsweise destillativ entfernt.

Bevorzugte Gruppe X in den Polymeren der allgemeinen Formel  $R-X_m$  sind Hydroxylgruppen, Thiolgruppen und Aminogruppen.

Bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel  $OCN-CH_2-SiR^4R^5R^6$  sind Alkyldimethoxysilane und Trimethoxysilane, wie beispielsweise (Isocyanatomethyl)-methyldimethoxysilan oder (Isocyanatomethyl)-trimethoxysilan.

Bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel  $SiR^7R^8R^9R^{10}$  sind Alkyldiethoxysilane, Alkyltriethoxysilane, wie beispielsweise Methyltriethoxysilan, Ethyltriethoxysilan oder Tetraethoxysilan.

Die Erfindung betrifft zudem die Verwendung der erfindungsgemäßen Silan-modifizierten Polymere zur Herstellung von Klebstoffen, insbesondere reaktiven nachvernetzenden Haftklebstoffen und Dichtungsstoffen sowie Beschichtungsmitteln.

Die Erfindung betrifft zudem die Verwendung der erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß hergestellten  $\alpha$ -Ethoxysilan modifizierten Polymere zur Herstellung von Klebstoffen, insbesondere reaktiven nachvernetzenden Haftklebstoffen und Dichtungsstoffen sowie Beschichtungsmitteln.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen härtbaren Zusammensetzungen zum Verkleben von Holz, Kunststoffen, Metallen, Spiegeln, Glas, Keramik, mineralischen Untergründen, Leder, Textilien, Papier, Pappe und Gummi, wobei die Materialien jeweils mit sich selbst oder beliebig untereinander verklebt werden können.

Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen härtbaren Zusammensetzungen als Dichtstoffmasse. Vorteilhaft können die erfindungsgemäßen Massen auch als Oberflächenbeschichtungsmittel, als Wasserdampfsperre, als Dübel-, Loch- oder Risspachtel und zur Herstellung von Formteilen verwendet werden.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

**BEISPIELE**Beispiel 1

450 g (24 mmol) Polypropylenglykol 18000 (Hydroxyszahl = 6,1) werden in einem 1000 ml Dreihalskolben bei 80 °C im Vakuum getrocknet. Unter Stickstoffatmosphäre wird bei 80 °C 0,1 g Titanetraisopropylat hinzugegeben und nach dreiminütigem Rühren wird anschließend mit 40 g Methyltriethoxysilan versetzt und weitere 20 min gerührt. Es wird 0,1 g Dibutylzinndilaurat hinzugegeben und anschließend mit 9,1 g (54 mmol) Isocyanatomethyldimethoxymethylsilan (Isocyanatgehalt = 25 Gew.-%) versetzt. Nach einstündigem Rühren bei 80 °C werden flüchtige Bestandteile (niedermolekulare Silane) im Vakuum abdestilliert und das entstandene Polymer abgekühlt. Das Produkt wird feuchtigkeitsdicht unter Stickstoffatmosphäre in einem Glasgefäß gelagert.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = -6,2 (-Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); -5,7 (-Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)); 27,2 (NH-CH<sub>2</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 27,6 (NH-CH<sub>2</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)); 50,4 (-Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 50,6 (-Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)); 58,6 (-Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>))

Es liegt eine Mischung aus Dimethoxysilyl- und Methoxyethoxysilyl-Endgruppen vor (Verhältnis 1:1)

Beispiel 2

450 g (24 mmol) Polypropylenglykol 18000 (Hydroxyszahl = 6,1) werden in einem 1000 ml Dreihalskolben bei 80 °C im Vakuum getrocknet. Unter Stickstoffatmosphäre wird bei 80 °C 0,1 g Titanetraisopropylat hinzugegeben und nach dreiminütigem Rühren wird anschließend mit 90 g Tetraethoxysilan versetzt und weitere 20 min gerührt. Es wird 0,1 g Dibutylzinndilaurat hinzugegeben und anschließend mit 9,1 g (54 mmol) Isocyanatomethyldimethoxymethylsilan (Isocyanatgehalt = 25 Gew.-%) versetzt. Nach einstündigem Rühren bei 80 °C werden flüchtige Bestandteile (niedermolekulare Silane) im Vakuum abdestilliert und das entstandene Polymer abgekühlt. Das Produkt wird feuchtigkeitsdicht unter Stickstoffatmosphäre in einem Glasgefäß gelagert.

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = -6,2$  ( $-\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)(\text{OCH}_3)_2$ );  $-5,7$  ( $-\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)$ );  $-5,3$  ( $-\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ );  $27,2$  ( $(\text{NH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ );  $27,6$  ( $(\text{NH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)$ );  $27,8$  ( $(\text{NH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ );  $50,4$  ( $-\text{Si}(\text{CH}_3)(\underline{\text{O}}\text{CH}_3)_2$ );  $50,6$  ( $-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)(\underline{\text{O}}\text{CH}_3)$ );  $58,6$  ( $-\text{Si}(\text{CH}_3)(\underline{\text{O}}\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)$ );  $58,7$  ( $-\text{Si}(\text{CH}_3)(\underline{\text{O}}\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ )

Es liegt eine Mischung aus Dimethoxysilyl-; Methoxyethoxysilyl- und Diethoxysilyl-Endgruppen vor (Verhältnis 1:2:0,5)

### Beispiel 3

450 g (24 mmol) Polypropylenglykol 18000 (Hydroxyszahl = 6,1) werden in einem 1000 ml Dreihalskolben bei 80 °C im Vakuum getrocknet. Unter Stickstoffatmosphäre wird bei 80 °C 40 g Methyltriethoxysilan hinzugegeben und nach zwanzigminütigem Rühren wird anschließend mit 0,2 g Titan-tetraisopropylat versetzt und weitere 3 min gerührt. Es wird 0,1 g Dibutylzinndilaurat hinzugegeben und anschließend mit 9,1 g (54 mmol) Isocyanatomethyldimethoxymethylsilan (Isocyanatgehalt = 25 Gew.-%) versetzt. Nach zweistündigem Rühren bei 120 °C werden flüchtige Bestandteile (niedermolekulare Silane) im Vakuum abdestilliert und das entstandene Polymer abgekühlt. Das Produkt wird feuchtigkeitsdicht unter Stickstoffatmosphäre in einem Glasgefäß gelagert.

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = -5,3$  ( $-\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ );  $27,8$  ( $(\text{NH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ );  $58,7$  ( $-\text{Si}(\text{CH}_3)(\underline{\text{O}}\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ )

Es liegt in einem hohen Überschuss Diethoxysilyl-Endgruppen vor. Methoxyhaltige Endgruppen sind im NMR nur in Spuren zu erkennen.

### Vergleichsbeispiel 1

450 g (24 mmol) Polypropylenglykol 18000 (Hydroxyszahl = 6,1) werden in einem 1000 ml Dreihalskolben bei 80 °C im Vakuum getrocknet. Unter Stickstoffatmosphäre wird bei 80 °C 0,1 g Dibutylzinndilaurat hinzugegeben und anschließend mit 9,1 g (54 mmol) Isocyanatomethyldimethoxymethylsilan (Isocyanatgehalt = 25 Gew.-%) versetzt. Nach einständigem Rühren bei 80 °C wird das entstandene Polymer abgekühlt. Das Produkt wird feuchtigkeitsdicht unter Stickstoffatmosphäre in einem Glasgefäß gelagert.

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = -6,2$  ( $-\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)(\text{OCH}_3)_2$ );  $27,2$  ( $(\text{NH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ );  $50,4$  ( $-\text{Si}(\text{CH}_3)(\underline{\text{O}}\text{CH}_3)_2$ )

Vergleichsbeispiel 2

450 g (24 mmol) Polypropylenglykol 18000 (Hydroxyszahl = 6,1) werden in einem 1000 ml Dreihalskolben bei 80 °C im Vakuum getrocknet. Unter Stickstoffatmosphäre wird bei 80 °C 40 g Methyltriethoxysilan zugegeben und 20 min gerührt. Es wird 0,1 g Dibutylzinndilaurat hinzugegeben und anschließend mit 9,1 g (54 mmol) Isocyanatomethylmethoxymethylsilan (Isocyanatgehalt = 25 Gew.-%) versetzt. Nach einstündigem Rühren bei 80 °C werden flüchtige Bestandteile (niedermolekulare Silane) im Vakuum abdestilliert und das entstandene Polymer abgekühlt. Das Produkt wird feuchtigkeitsdicht unter Stickstoffatmosphäre in einem Glasgefäß gelagert.

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = -7,1$  ( $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ );  $-6,2$  ( $-\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)(\text{OCH}_3)_2$ );  $27,2$  ( $\text{NH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ );  $50,4$  ( $-\text{Si}(\text{CH}_3)(\underline{\text{O}}\text{CH}_3)_2$ );  $58,2$  ( $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ )

Es liegt eine Mischung aus dem Dimethoxysilylpolymeren und dem Edukt Triethoxymethylsilan vor. Das gewünschte Ethoxysilylpolymer ist nicht entstanden.

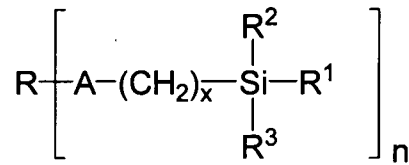
Formulierungsbeispiel 1 für einen Klebstoff aus Polymer 1:

Die Klebstoffformulierung enthält 20 Gew.-% des Polymers aus Beispiel 3, 20 Gew.-% Weichmacher (Jayflex DINP, Fa. Exxon Mobil), 56 Gew.-% Füllstoffe ( $\text{CaCO}_3$ ), 0,5 Gew.-% AMEO (Aminopropyltriethoxysilan: Geniosil GF93; Fa. Wacker Chemie), 0,8 Gew.-% Iso-Octyl-triethoxysilan (Fa. Wacker Chemie), 2 Gew.-%  $\alpha$ -Methacryltriethoxysilan (Geniosil XL36; Fa. Wacker), sowie 0,1 Gew.-% Polycat DBU (1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-en; Fa. Air Products).

Die Skin-over-Time beträgt 30 min, die Tack-Free-Time beträgt weniger als 12 Stunden und die Methanolabspaltung beträgt weniger als 0,15 Gew.-%.

## Ansprüche

1. Silan-modifiziertes Polymer der allgemeinen Formel (Ia):



(Ia)

in welcher

R ein ein- bis vierwertiger Polymer-Rest ist,

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ein Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 8 C-Atomen ist und

A eine Carboxy-, Carbamat-, Amid-, Carbonat-, Ureido-, Urethan- oder Sulfonatgruppe oder ein Sauerstoffatom bedeutet,

x = 1 bis 8 ist und

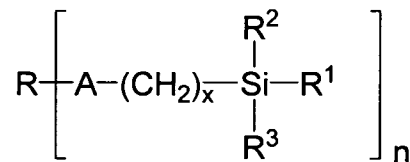
n = 1 bis 4 ist.

2. Silan-modifiziertes Polymer nach Anspruch 1, wobei R ein Polymerrest, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkydharzen, ölmodifizierte Alkydharzen, ungesättigten Polyestern, natürlichen Ölen, Epoxiden, Polyamiden, thermoplastischen Polyestern, Polycarbonaten, Polyethylenen, Polybutylenen, Polystyrolen, Polypropylenen, Ethylenpropylenco- und Terpolymeren, (Meth)acrylaten und (Meth)acrylamiden sowie deren Salzen, Phenolharzen, Polyoxymethylenhomo- und -copolymeren, Polyurethanen, Polysulfonen, Polysulfidkautschuken, Nitrocellulosen, Vinylbutyraten, Vinylpolymeren, die Vinylchlorid und/oder Vinylacetat enthalten, Ethylcellulosen, Celluloseacetaten und -butyraten, Reyon, Schellack, Wachsen, Ethylencopolymeren, organischen Kautschuken, Silikonharzen und Polyethern.
3. Silan- modifiziertes Polymer nach Anspruch 1 oder 2, wobei R ein Polypropylenglykol-Rest ist.
4. Silan- modifiziertes Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Rest R ein zweiwertiger Rest ist.



9.  $\alpha$ -Ethoxysilan modifiziertes Polymer nach Anspruch 7 oder 8, wobei R ein Polypropylenglykol-Rest ist.
10.  $\alpha$ -Ethoxysilan modifiziertes Polymer nach einem der Ansprüche 7 bis 9, wobei der Rest R ein zweiwertiger Rest ist.
11.  $\alpha$ -Ethoxysilan modifiziertes Polymer nach einem der Ansprüche 7 bis 10 wobei mindestens ein Drittel der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> Ethoxy-Reste sind.
12.  $\alpha$ -Ethoxysilan modifiziertes Polymer nach einem der Ansprüche 7 bis 11, wobei 100 Gewichtsteile des Polymers der durchschnittlichen allgemeinen Formel (Ib) weniger als 1 Gewichtsteil, vorzugsweise weniger als 0,75 Gewichtsteile, noch bevorzugter weniger als 0,50 Gewichtsteile und am bevorzugtesten weniger als 0,25 Gewichtsteile an Methoxy-Resten enthalten.
13. Härtbare Zusammensetzung enthaltend:

(A) mindestens ein Silan-modifiziertes Polymer der allgemeinen Formel (Ia)



(Ia)

in welcher

R ein ein- bis vierwertiger Polymer-Rest ist,

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ein Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 8 C-Atomen ist und

A eine Carboxy-, Carbamat-, Amid-, Carbonat-, Ureido-, Urethan- oder Sulfonatgruppe oder ein Sauerstoffatom bedeutet,

x = 1 bis 8 ist und

n = 1 bis 4 ist,

und

(B) eine oder mehrere Verbindungen gewählt aus der Gruppe bestehend aus Füllstoffen, Weichmachern, Lösemitteln, UV-Stabilisatoren, Antioxidantien, Katalysatoren, Trockenmitteln, Reaktivverdünnern und Haftvermittlern.



mindestens ein Viertel der im Polymer der Formel (Ib) enthaltenen Reste  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander Ethoxy-Reste sind,  
 die gegebenenfalls verbleibenden Reste  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander Methoxy-Reste sind, und  
 worin  $n = 1$  bis 4 ist,  
 wobei eine Verbindung der Formel



worin  $m = 1$  bis 4 und  $m = n$  ist und X für eine gegenüber Isocyanat reaktive Gruppe steht,  
 mit mindestens einer Verbindung der Formel



mindestens einer Verbindung der Formel



in Gegenwart eines oder mehrerer Katalysatoren umgesetzt wird, und  
 wobei mindestens einer der Reste  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  ein Methoxy-Rest ist und die gegebenenfalls noch vorhandenen Reste  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind und mindestens einer der Reste  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  und  $R^{10}$  ein Ethoxy-Rest ist und die gegebenenfalls noch vorhandenen Reste  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  und  $R^{10}$  Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind.

16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei zunächst die Verbindung  $R-X_n$  mit dem oder den Katalysatoren und der Verbindung der Formel  $\text{SiR}^7\text{R}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$  vorgelegt wird und anschließend eine Umsetzung mit einer Verbindung der Formel  $\text{OCN-CH}_2\text{-SiR}^4\text{R}^5\text{R}^6$  in einem Temperaturbereich von 60 bis 130 °C erfolgt.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 oder 16, wobei als Katalysator ein titanorganischer Katalysator eingesetzt wird.
18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei als Katalysator ein Titanetraalkoxylat eingesetzt wird.
19. Verwendung der Silan- modifizierten Polymere aus einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von Klebstoffen, Dichtstoffen und Überzugsmitteln.

20. Verwendung der  $\alpha$ -Ethoxysilan modifizierten Polymere aus einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 12 oder hergestellt nach einem der Ansprüche 15 bis 18 zur Herstellung von Klebstoffen, Dichtstoffen und Überzugsmitteln.
21. Verwendung der härtbaren Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 13 oder 14 zum Verkleben von Holz, Kunststoffen, Metallen, Spiegeln, Glas, Keramik, mineralischen Untergründen, Leder, Textilien, Papier, Pappe und Gummi, wobei die Materialien jeweils mit sich selbst oder beliebig untereinander verklebt werden.
22. Verwendung der härtbaren Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 13 oder 14 als Dichtstoffmasse, Oberflächenbeschichtungsmittel, als Wasserdampfsperre, als Dübel-, Loch- oder Risspachtel und zur Herstellung von Formteilen.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2006/010082

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. C09J171/02 C08L101/10 C09J201/10 C09D201/10

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C08G C09J C08L C09D

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/022625 A1 (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND [DE]; STANJEK VOLKER [DE]; JUNG-ROSSETI SIL) 18 March 2004 (2004-03-18) example 6	1-14, 19-22
A	-----	15-18
X	DE 102 37 271 A1 (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND [DE]) 4 March 2004 (2004-03-04) paragraphs [0055], [0056]; example 3	1-14, 19-22
A	-----	15-18
X	US 4 562 237 A (OKUNO EIICHI [JP] ET AL) 31 December 1985 (1985-12-31) claim 5	1-14, 19-22
A	-----	15-18
	-/--	

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 document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

6 March 2007

15/03/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bergmeier, Martin

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2006/010082

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 068 304 A (HIGUCHI TOSHIHIKO [JP] ET AL) 26 November 1991 (1991-11-26) example 1	1-14, 19-22
A	-----	15-18

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/010082

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004022625	A1	18-03-2004	AT 307839 T 15-11-2005
			AU 2003250223 A1 29-03-2004
			CN 1675277 A 28-09-2005
			DE 10237270 A1 04-03-2004
			DE 50301517 D1 01-12-2005
			EP 1521790 A1 13-04-2005
			ES 2248775 T3 16-03-2006
			JP 2006508202 T 09-03-2006
			KR 20050059070 A 17-06-2005
			US 2005271885 A1 08-12-2005
DE 10237271	A1	04-03-2004	AT 330979 T 15-07-2006
			AU 2003255396 A1 29-03-2004
			CN 1675275 A 28-09-2005
			WO 2004022618 A1 18-03-2004
			EP 1529071 A1 11-05-2005
			JP 2005535779 T 24-11-2005
			US 2006111505 A1 25-05-2006
US 4562237	A	31-12-1985	JP 59024771 A 08-02-1984
US 5068304	A	26-11-1991	EP 0372561 A2 13-06-1990

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/010082

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**

INV. C09J171/02 C08L101/10 C09J201/10 C09D201/10

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08G C09J C08L C09D

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

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2004/022625 A1 (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND [DE]; STANJEK VOLKER [DE]; JUNG-ROSSETI SIL) 18. März 2004 (2004-03-18) Beispiel 6	1-14, 19-22
A	-----	15-18
X	DE 102 37 271 A1 (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND [DE]) 4. März 2004 (2004-03-04) Absätze [0055], [0056]; Beispiel 3	1-14, 19-22
A	-----	15-18
X	US 4 562 237 A (OKUNO EIICHI [JP] ET AL) 31. Dezember 1985 (1985-12-31) Anspruch 5	1-14, 19-22
A	-----	15-18
	-/--	

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

- |   |  |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</li> <li>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</li> <li>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</li> <li>*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)</li> <li>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</li> <li>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>*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</li> <li>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</li> <li>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</li> <li>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</li> </ul> |
|---|--|

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
6. März 2007	15/03/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  <b>Bergmeier, Martin</b>
---	---

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/010082

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 068 304 A (HIGUCHI TOSHIHIKO [JP] ET AL) 26. November 1991 (1991-11-26) Beispiel 1	1-14, 19-22
A	-----	15-18

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/010082

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004022625 A1	18-03-2004	AT 307839 T	15-11-2005
		AU 2003250223 A1	29-03-2004
		CN 1675277 A	28-09-2005
		DE 10237270 A1	04-03-2004
		DE 50301517 D1	01-12-2005
		EP 1521790 A1	13-04-2005
		ES 2248775 T3	16-03-2006
		JP 2006508202 T	09-03-2006
		KR 20050059070 A	17-06-2005
		US 2005271885 A1	08-12-2005
		DE 10237271 A1	04-03-2004
AU 2003255396 A1	29-03-2004		
CN 1675275 A	28-09-2005		
WO 2004022618 A1	18-03-2004		
EP 1529071 A1	11-05-2005		
JP 2005535779 T	24-11-2005		
US 2006111505 A1	25-05-2006		
US 4562237 A	31-12-1985	JP 59024771 A	08-02-1984
US 5068304 A	26-11-1991	EP 0372561 A2	13-06-1990