

(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
03. Dezember 2020 (03.12.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/239663 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/48 (2006.01) C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/71 (2006.01) C08G 18/22 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01) C08G 18/28 (2006.01)

LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/064380

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. Mai 2020 (25.05.2020)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
19176824.1 27. Mai 2019 (27.05.2019) EP

(71) Anmelder: COVESTRO INTELLECTUAL PROPER-
TY GMBH & CO. KG [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Allee
60, 51373 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder: STEMPFLE, Florian, Johannes; Grüner Weg
26, 50825 Köln (DE). LAAS, Hans-Josef; Amselweg 14,
51519 Odenthal (DE). THIEBES, Christoph; Hubertus-
straße 24, 51061 Köln (DE).

(74) Anwalt: LEVPAT; Covestro AG Gebäude 4825, 51365
Leverkusen (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD FOR PREPARING A MIXED SILANE-TERMINATED POLYMER

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES GEMISCHTEN SILANTERMINIERTEN POLYMERS

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing a mixed silane-terminated polymer by reacting a polyol component A) with a diisocyanate component B) comprising: 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexane (isophorone diisocyanate); at least one isocyanatosilane C); and an amino silane (E); wherein the urethanization reaction is carried out in the presence of at least one catalyst D) which is free of organically bound tin. The invention also relates to the use of the polymers obtained by this method.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines gemischten silanterminierten Polymers durch Umsetzung einer Polyolkomponente A) mit einer Diisocyanatkomponente B) umfassend 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat), mindestens ein Isocyanatosilan C) und ein Aminosilan E), bei dem die Urethanisierungsreaktion in Gegenwart mindestens eines Katalysators D), der frei von organisch gebundenem Zinn ist, durchgeführt wird. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der so erhaltenen Polymere.



WO 2020/239663 A1

Verfahren zur Herstellung eines gemischten silanterminierten Polymers

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines gemischten silanterminierten Polymers durch Umsetzung einer Polyolkomponente A) mit einer Diisocyanatkomponente B) umfassend 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat),
5 mindestens ein Isocyanatosilan C) und ein Aminosilan E), bei dem die Urethanisierungsreaktion in Gegenwart mindestens eines Katalysators D), der frei von organisch gebundenem Zinn ist, durchgeführt wird. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der so erhaltenen Polymere.

Als silanterminierte Polymere werden allgemein alkoxysilanfunktionelle Polymere, insbesondere alkoxysilanfunktionelle Polyurethane bezeichnet. Derartige Polymere werden beispielsweise als
10 feuchtigkeitshärtende Einkomponenten-Polyurethane in Beschichtungs-, Dichtungs- und Klebmitteln, insbesondere im Bereich des Bauwesens und in der Automobilindustrie, angewendet.

Zur Herstellung silanterminierter Polymere sind unterschiedliche Synthesewege bekannt. Gemäß US 3 627 722 A oder US 3 632 557 A können beispielsweise aminofunktionelle Alkoxysilane mit NCO-haltigen Prepolymeren unter Bildung einer Harnstoffgruppe zu alkoxyfunktionellen Polyurethanen umgesetzt werden. Solche alkoxysilanfunktionellen Polyurethane vernetzen relativ
15 rasch und härten zu nicht-klebrigen Materialien von guter Festigkeit und Dehnbarkeit aus. Allerdings weisen solche Polymere auf Grund der bei der Herstellung gebildeten Harnstoffgruppen eine hohe Viskosität auf, wodurch die Formulierung von Zusammensetzungen mit guter Verarbeitbarkeit deutlich erschwert wird.

Gemäß EP 0 070 475 A2 und US 5 990 257 A besteht ein alternativer Syntheseweg in der Umsetzung von NCO-haltigen Alkoxysilanen mit hydroxyfunktionellen Prepolymeren, wobei die Silangruppe unter Bildung einer Urethangruppe mit dem Polymer verknüpft wird. Als hydroxyfunktionelle Prepolymere können dabei beispielsweise hydroxyfunktionelle Polyurethane, die durch Umsetzung von Diisocyanaten mit Diolen erhalten werden können, oder langkettige Dirole, die nicht
25 über eine Reaktion mit Diisocyanaten vorverlängert wurden, verwendet werden (EP 0372561 A2). Ein Nachteil dieses Syntheseweges besteht darin, dass die benötigten NCO-haltigen Alkoxysilane nur beschränkt lagerfähig und oft teuer sind.

Alternativ können durch ein Hybridverfahren, das beide im Vorhergehenden beschriebenen Synthesewege kombiniert, silanterminierter Polymere erhalten werden, die sowohl Silangruppen enthalten, die über Harnstoffgruppen mit dem Polymerrückgrat verbunden sind, als auch solche Silangruppen, die über Urethangruppen mit dem Polymerrückgrat verbunden sind. Diese silanterminierten Polymere werden als „gemischte“ silanterminierte Polymere bezeichnet und werden beispielsweise in AU 2015100195 A4 und US 2015/0266995 A1 offenbart.
30

Bei der Synthese dieser gemischt silanterminierter Polymere aber auch bei der Synthese der NCO-haltigen Prepolymere bzw. der Umsetzung der hydroxyfunktionellen Polymere, werden zur Beschleunigung der NCO/OH-Reaktion Katalysatoren eingesetzt. Dies sind typischerweise Dialkylzinn(IV)verbindungen, wie z.B. Dibutylzinndilaurat oder Dibutylzinnoxid. Es werden aber auch
5 tertiäre Amine und diverse Metallkomplexe z.B. des Titans, Bismuths oder Zirkoniums beschrieben. Auch der Einsatz von β -Diketonat-Verbindungen diverser Nebengruppenmetalle zur Beschleunigung der NCO/OH-Reaktion ist bekannt (DE 10 2004 012 876).

In jüngster Zeit wurden jedoch die am häufigsten verwendeten Zinn-organischen Verbindungen als potentielle Cancerogene beim Menschen erkannt. Sie stellen deshalb unerwünschte Bestandteile
10 dar und sollen aufgrund ihrer toxikologischen Eigenschaften auf längere Sicht substituiert werden.

Ein einfacher Austausch der Zinn-organischen Verbindungen ist jedoch nicht immer möglich, da sich die Wahl des Katalysators oft auch auf die Eigenschaften der alkoxysilanfunktionellen Polyurethane, sowie der daraus hergestellten härtbaren Massen auswirkt. So beschreibt EP 2 625 226 B1 beispielsweise die Reaktion von Isocyanatosilanen mit Polyethern in Gegenwart von Bismuthneodecanoat. Dabei ergeben sich, im Vergleich zu Dibutylzinndilaurat basierten Zusammensetzungen
15 deutlich verkürzte Hautbildezeiten. Auch die Viskosität, sowie die Lagerstabilität, der Prepolymere werden durch die Wahl des Katalysators negativ beeinflusst (vgl. EP 1 535 940).

Um sprüh-, roll- oder streichbare Formulierungen zu erhalten, ist in der Regel eine möglichst niedrige Viskosität wünschenswert. Deshalb ist oft der Zusatz von organischen Lösungsmitteln
20 und/oder großer Mengen verdünnend wirkender Weichmacher erforderlich. Große Mengen all dieser Zusätze sind jedoch generell unerwünscht. Zudem können beispielsweise Weichmacher im Laufe der Zeit aus dem Produkt „ausschwitzen“, was ebenfalls von Nachteil ist. Um dennoch leicht zu verarbeitende Formulierungen zu erhalten ist, insbesondere bei den Harnstoffgruppen enthaltenden STPs, die von Haus aus eine höhere Viskosität aufweisen, eine möglichst niedrige Viskosität
25 wünschenswert.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, niedrigviskose gemischt silanterminierter Polymere zur Verfügung zu stellen, bei denen die Umsetzung der Hydroxylgruppen des Polyols mit den Isocyanatgruppen des Diisocyanats bzw. des Isocyanatosilans ohne die Verwendung von Katalysatoren, die organische Zinnverbindungen enthalten, auskommt.

Diese Aufgabe wurde durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen sind in den Unteransprüchen angegeben. Sie können beliebig kombiniert werden, sofern sich aus dem Kontext nicht eindeutig das Gegenteil ergibt. Die Erfindung betrifft weiterhin eine Verwendung gemäß Anspruch 14.

Die vorliegende Erfindung basiert auf der überraschenden Beobachtung, dass durch Wahl geeigneter organo-zinnfreier Katalysatoren gemischt silanterminierte Polymere mit niedriger Viskosität erhalten werden, die sowohl Silangruppen enthalten, die über Harnstoffgruppen mit dem Polymerrückgrat verbunden sind, als auch solche Silangruppen, die über Urethangruppen mit dem Polymerrückgrat verbunden sind.

Erfindungsgemäß vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung eines gemischten silanterminierten Polymers durch Umsetzung einer Polyolkomponente A) mit einer Diisocyanatkomponente B) umfassend 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat), mindestens einem Isocyanatosilan C) und einem Aminosilan E), bei dem die Urethanisierungsreaktion in Gegenwart mindestens eines Katalysators D), der frei von organisch gebundenem Zinn ist, durchgeführt wird.

Bei den beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Polyolkomponenten A) handelt es sich um beliebige Polyole, beispielsweise die aus der Polyurethanchemie bekannten polymeren Polyetherpolyole, Polyesterpolyole, Polycarbonatpolyole, Polyurethanpolyole und/oder Polyacrylatpolyole. Diese haben in der Regel eine mittlere Funktionalität von 1,8 bis 6, bevorzugt 1,8 bis 4, besonders bevorzugt von 1,9 bis 2,2. Das zahlenmittlere Molekulargewicht dieser Polyole (nach DIN 55672-1:2016-03 bestimmt) beträgt in der Regel von 3000 bis 24000, vorzugsweise von 5000 bis 16000, besonders bevorzugt von 7000 bis 12000. Es können auch beliebige Gemische solcher Polyole eingesetzt werden.

Üblicherweise weisen die Polyolkomponenten A) OH-Zahlen, bestimmt nach DIN 53240, von mindestens 4,5 mg KOH/mg auf. Vorzugsweise liegt die OH-Zahl im Bereich von 8 bis 30 mg KOH/g, besonders bevorzugt von 8 bis 20 mg KOH/g, am meisten bevorzugt von 9 bis 18 mg KOH/g.

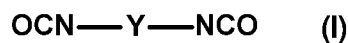
Bevorzugte Polyolkomponenten A) für das erfindungsgemäße Verfahren sind Polyetherpolyole, beispielsweise solche der in der DE 26 22 951 B, Spalte 6, Zeile 65 bis Spalte 7, Zeile 26, der EP-A 0 978 523 Seite 4, Zeile 45 bis Seite 5, Zeile 14 oder der WO 2011/069 966, Seite 4, Zeile 20 bis Seite 5, Zeile 23 genannten Art, sofern sie den oben gemachten Angaben hinsichtlich Funktionalität und Molekulargewicht entsprechen. Als Polyolkomponenten A) besonders bevorzugte Polyetherpolyole sind Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an 1,2-Propan-diol, 1,3-Propan-diol, Glycerin, Trimethylolpropan, Ethylendiamin und/oder Pentaerythrit oder die durch Polymerisation von Tetrahydrofuran erhältlichen Polytetramethylenetherglykole des oben genannten Molekulargewichtsbereiches.

Ganz besonders bevorzugte Polyolkomponenten A) sind Polyetherpolyole auf Basis von Polypropylenoxid, wie sie beispielsweise bei der Fa. Covestro Deutschland AG unter dem Handelsnamen Acclaim®, z. B. als Acclaim® 8200 N, kommerziell erhältlich sind.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Diisocyanatkomponente B) enthält 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), welches nach beliebigen Verfahren, z. B. durch Phosgenierung oder auf phosgenfreiem Weg, beispielsweise durch Urethanspaltung, hergestellt werden kann.

- 5 Die Diisocyanatkomponente B) kann dabei neben IPDI auch anteilig weitere Diisocyanate enthalten, beispielsweise bis zu 20 mol-% bezogen auf die eingesetzte Menge an IPDI.

Bevorzugte Diisocyanate, die neben IPDI in der Diisocyanatkomponente B) enthalten sein können, sind solche der allgemeinen Formel (I)



- 10 in welcher Y für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder einen gegebenenfalls substituierten aromatischen oder araliphatischen Rest mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen steht.

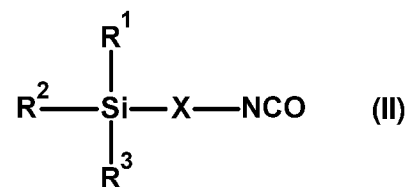
- Geeignet sind beispielsweise z. B. 1,4-Diisocyanatobutan, 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1,5-Diisocyanato-2,2-dimethylpentan, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanatohexan, 1,10-Diisocyanatodecan, 1,3- und 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanato-3,3,5-trimethylcyclohexan, 1,3-Diisocyanato-2-methylcyclohexan, 1,3-Diisocyanato-4-methylcyclohexan, 2,4- und/oder 2,6-hexahydrotolylendiisocyanat (H6-TDI), 1-Isocyanato-1-methyl-4(3)-isocyanatomethylcyclohexan, 2,4'- und 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan (H12-MDI), 1,3- und 1,4-Bis(isocyanatomethyl)-cyclohexan, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanato-3,3',5,5'-tetramethyldicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanato-1,1'-bi(cyclohexyl), 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyl-1,1'-bi(cyclohexyl), 4,4'-Diisocyanato-2,2',5,5'-tetramethyl-1,1'-bi(cyclohexyl), 1,8-Diisocyanato-p-menthan, 1,3-Diisocyanatoadamantan, 1,3-Dimethyl-5,7-diisocyanatoadamantan, 1,3- und 1,4-Bis(isocyanatomethyl)benzol (XDI), 1,3- und 1,4-Bis(1-isocyanato-1-methylethyl)-benzol (TMXDI), Bis(4-(1-isocyanato-1-methylethyl)phenyl)-carbonat, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Tolylendiisocyanat (TDI) sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat (MDI) und Naphthylen-1,5-diisocyanat (NDI) sowie beliebige Gemische solcher Diisocyanate.

Besonders bevorzugt wird als Diisocyanatkomponente B) ausschließlich IPDI verwendet.

- 30 Bei den beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Isocyanatosilane C) handelt es sich um beliebige Verbindungen, in denen gleichzeitig nebeneinander mindestens eine, vorzugsweise genau eine, Isocyanatgruppe und mindestens eine, vorzugsweise genau eine, Silangruppe mit mindestens einem Alkoxy substituenten vorliegen. Im Folgenden werden die Isocyanatosilane C) auch als Alkoxysilan-funktionelle Isocyanate C) oder als Isocyanatoalkoxysilane C) bezeichnet.

Geeignete Isocyanatoalkoxysilane C) sind beispielsweise Isocyanatoalkylalkoxysilane, wie sie z. B. nach den in US-B 3 494 951, EP-A 0 649 850, WO 2014/063 895 und WO 2016/010 900 beschriebenen Verfahren auf phosgenfreiem Weg durch thermische Spaltung der korrespondierenden Carbamate oder Harnstoffe zugänglich sind.

- 5 Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommt als Alkoxysilan-funktionelles Isocyanat (Isocyanatosilan) C) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (II)



zum Einsatz,

in welcher

- | | | |
|----|---|--|
| 10 | R^1, R^2 und R^3 | unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene gesättigte oder ungesättigte, lineare oder verzweigte, aliphatische oder cycloaliphatische oder gegebenenfalls substituierte aromatische oder araliphatische Reste mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls bis zu 3 Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff enthalten können, vorzugsweise jeweils |
| 15 | | Alkylreste mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen und/oder Alkoxyreste mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, die bis zu 3 Sauerstoffatome enthalten können, besonders bevorzugt jeweils Methyl, Methoxy und/oder Ethoxy bedeuten, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^1, R^2 und R^3 über ein Sauerstoffatom mit dem Siliziumatom verbunden ist, und |
| 20 | X | für einen linearen oder verzweigten organischen Rest mit bis zu 6, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt für einen Propylenrest ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) steht. |

- Beispiele für derartige Isocyanatoalkoxysilane sind Isocyanatomethyltrimethoxysilan, (Isocyanatomethyl)methyldimethoxysilan, Isocyanatomethyltriethoxysilan, (Isocyanatomethyl)-methyldiethoxysilan, Isocyanatomethyltriisopropoxysilan, 2-Isocyanatoethyl-trimethoxysilan, 2-Isocyanatoethyltriethoxysilan, 2-Isocyanatoethyltriisopropoxysilan, 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan, 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan, 3-Isocyanatopropylmethyl-dimethoxysilan, 3-Isocyanatopropylmethyldiethoxysilan, 3-Isocyanatopropylethyldiethoxysilan, 3-Isocyanatopropyldimethylethoxysilan, 3-Isocyanatopropyl-diisopropylethoxysilan, 3-Isocyanatopropyltripropoxysilan, 3-Isocyanatopropyltriisopropoxysilan, 3-Isocyanatopropyl-tributoxysilan, 3-Isocyanatopropylmethyldibutoxy-

- silan, 3-Isocyanatopropylphenyldimethoxysilan, 3-Isocyanatopropylphenyldiethoxysilan, 3-Isocyanatopropyltris(methoxyethoxyethoxy)silan, 2-Isocyanatoisopropyltrimethoxysilan, 4-Isocyanatobutyltrimethoxysilan, 4-Isocyanatobutyl-triethoxysilan, 4-Isocyanatobutyltriisopropoxysilane, 4-Isocyanatobutylmethyldimethoxysilan, 4-Isocyanatobutylmethyldiethoxysilan, 4-Isocyanatobutyl-ethyldimethoxysilan, 4-Isocyanatobutyl-ethyldiethoxysilan, 4-Isocyanatobutyldimethylmethoxysilan, 4-Isocyanatobutylphenyldimethoxy-silan, 4-Isocyanatobutylphenyldiethoxysilan, 4-Isocyanato(3-methylbutyl)trimethoxysilan, 4-Isocyanato(3-methylbutyl)triethoxysilan, 4-Isocyanato(3-methylbutyl)methyldimethoxysilan, 4-Isocyanato(3-methylbutyl)methyldiethoxysilan und 11-Isocyanatoundecyltrimethoxysilan oder beliebige Gemische solcher Isocyanatoalkoxysilane.
- 10 Bevorzugte Isocyanatosilane C) sind insbesondere Isocyanatomethyltrimethoxysilan, Isocyanatomethyltriethoxysilan, (Isocyanatomethyl)methyldimethoxysilan, (Isocyanatomethyl)-methyldiethoxysilan, 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan, 3-Isocyanatopropylmethyldimethoxysilan, 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan und 3-Isocyanatopropylmethyldiethoxysilan. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan
- 15 Die beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Stoffmengen an IPDI enthaltenden Diisocyanatkomponente B) und Isocyanatosilan C) richten sich nach der Stoffmenge an Hydroxylgruppen der Polyolkomponente A) und dem gewünschten Verhältnis von Isocyanatosilan C) zu IPDI enthaltender Diisocyanatkomponente B). Die gesamte Stoffmenge von Isocyanatosilan C) und IPDI enthaltender Diisocyanatkomponente B) wird vorzugsweise so gewählt, dass im erfindungsgemäßen Verfahrensprodukt die Hydroxylgruppen des Polyols vollständig zu Urethangruppen umgesetzt vorliegen.
- 20 Um das erfindungsgemäße Verfahren möglichst kostengünstig zu gestalten, ist es vorteilhaft, den Anteil von Isocyanatosilan C) möglichst gering zu halten. Vorzugsweise beträgt die Stoffmenge des eingesetzten Isocyanatosilans C) deshalb maximal 50 mol-% bezogen auf die Anzahl der Hydroxylgruppen der Polyolkomponente A). Im Allgemeinen liegt die Stoffmenge des eingesetzten Isocyanatosilans C) beim erfindungsgemäßen Verfahren im Bereich von 1 bis 50 mol-%, bevorzugt im Bereich von 5 bis 28 mol-%, besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 28 mol-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 25 mol-%, jeweils bezogen auf die Anzahl der Hydroxylgruppen des Polyols A).
- 25 Abhängig von der gewählten Stoffmenge an Isocyanatosilan C) kommt die IPDI enthaltende Diisocyanatkomponente B) beim erfindungsgemäßen Verfahren im Allgemeinen in einer Stoffmenge von 50 bis 99 mol-%, bevorzugt von 72 bis 95 mol-%, besonders bevorzugt von 72 bis 90 mol-%, ganz besonders bevorzugt in einer Stoffmenge von 75 bis 90 mol-%, jeweils bezogen auf die Anzahl der Hydroxylgruppen des Polyols A), zum Einsatz.
- 30 Die Umsetzung der Polyolkomponente A) mit der IPDI enthaltenden Diisocyanatkomponente B)
- 35

und dem Isocyanatosilan C) erfolgt in Anwesenheit eines Katalysators D), der frei von organisch gebundenem Zinn ist. Dass die Katalysatorkomponente frei von organischen Zinnverbindungen ist, wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung derart definiert, dass der Gehalt an organischen Zinnverbindungen in der zum Polyurethan führenden Reaktionsmischung und somit auch im erhaltenen Polyurethan ≤ 0.06 Gewichts-% und vorzugsweise ≤ 0.01 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Alkoxysilangruppen enthaltenden Polyurethans, beträgt.

Die quantitative Bestimmung des Gehalts an organischen Zinnverbindungen erfolgt durch Extraktion der Probe (optional) mit n-Hexan, Derivatisierung (optional) mit Natriumtetraethylborat und Gaschromatographie, wobei eine Detektion mittels Atomemission bevorzugt ist. Details finden sich beispielsweise in der Dissertation „Bestimmung von Organozinnverbindungen in Sedimenten mittels GC-AED - Entwicklung von Extraktions- und Derivatisierungsmethoden“ von Almut Liebich, Technische Universität Berlin 2005 (<http://dx.doi.org/10.14279/depositonce-1164>).

Insbesondere werden dann keine organozinnbasierten Katalysatoren wie DBTL (Dibutylzinndilaurat) in der Reaktion eingesetzt. Generell lassen sich als organische Zinnverbindungen alle Verbindungen definieren, in denen eine kovalente Sn-C-Bindung vorliegt.

Ebenso ist mit eingeschlossen, dass aus etwaigen Vorstufen wie Polyurethan-Prepolymeren keine organischen Zinn-Katalysatorrückstände in die Reaktionsmischung für das erfindungsgemäße Verfahren eingeschleppt werden.

Der Katalysator D) ist ausgewählt aus:

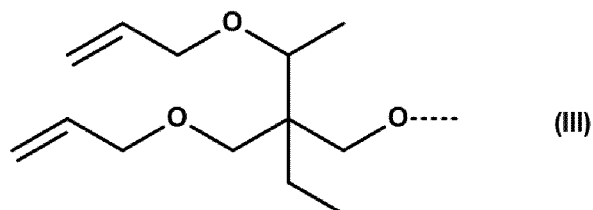
- einer organometallischen Verbindung, vorzugsweise einer beta-Diketonat-Verbindung, von Magnesium, Zink, Gallium, Scandium, Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Promethium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium, Yttrium oder Lutetium,
- einem Zinkcarboxylat
- oder deren Mischungen.

Der Begriff organometallischen Verbindung bezeichnet im Rahmen der Erfindung eine Verbindung, welche zumindest einen über ein Sauerstoffatom an vorstehend genannte Metalle (Me) gebundenen Liganden aufweist. Erfindungsgemäß geeignete Verbindungen dieser Art weisen Liganden auf, welche ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkoxygruppe, Sulfonatgruppe, Carboxylatgruppe, Dialkylphosphatgruppe, Dialkylpyrophosphatgruppe und beta-Diketonatgruppe, wobei alle Liganden identisch oder verschieden voneinander sein können.

Bezüglich der Verwendung von Ytterbium (III)-Acetylacetonat, einer beta-Diketonat-Verbindung, gibt es Einschränkungen, die weiter unten beschrieben werden (siehe Beschreibung der β -Diketonat-Verbindungen).

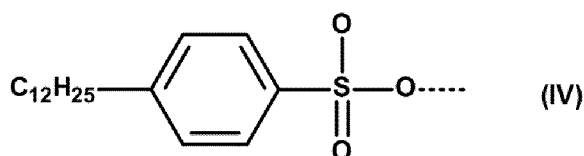
Als Alkoxygruppen haben sich insbesondere so genannte Neoalkoxy-Substituenten, insbesondere der Formel (III), als besonders geeignet erwiesen.

5



10

Als Sulfonsäuren haben sich insbesondere aromatische Sulfonsäuren, deren Aromaten mit einer Alkylgruppe substituiert sind, als besonders geeignet erwiesen. Als bevorzugte Sulfonsäuren gelten Reste der Formel (IV).



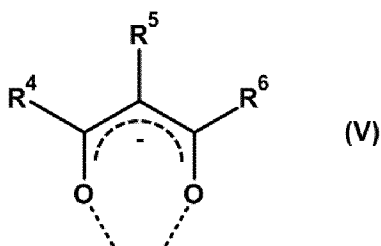
15

Besonders geeignet als Carboxylatgruppen haben sich insbesondere Carboxylate von Fettsäuren erwiesen. Als bevorzugtes Carboxylat gelten Decanoat, Stearat und Isostearat.

Insbesondere weist der Katalysator mindestens einen mehrzähligen Liganden, auch Chelatligand genannt, auf. Insbesondere ist der mehrzählige Ligand ein zweizähliger Ligand.

Vorzugsweise handelt es sich beim zweizähligen Liganden um einen Liganden der Formel (V)

20



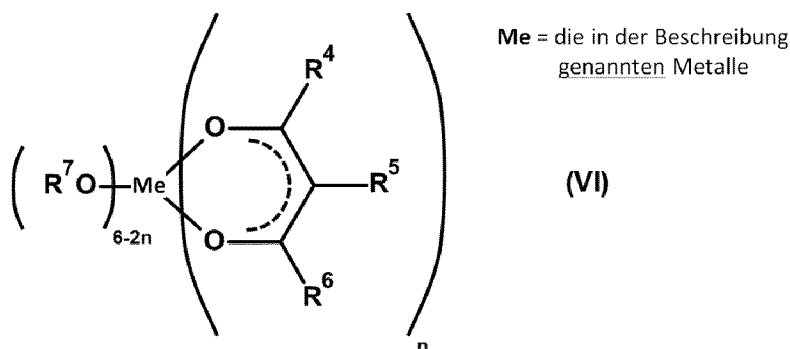
25

Dabei steht der Rest R^4 für ein Wasserstoffatom oder für eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, insbesondere für eine Methylgruppe. Der Rest R^5 steht für ein Wasserstoffatom oder für eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, welche gegebenenfalls Heteroatome aufweist, insbesondere für ein Wasserstoffatom.

- 9 -

Der Rest R^6 steht für ein Wasserstoffatom oder für eine Alkylgruppe mit 1 bis 8, insbesondere mit 1 bis 3, C-Atomen oder für eine lineare oder verzweigte Alkoxygruppe mit 1 bis 8, insbesondere mit 1 bis 3, C-Atomen.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Katalysator D) um eine Verbindung der Formel (VI).



5

Die Reste R^4 , R^5 und R^6 wurden bereits vorhergehend beschrieben. Der Rest R^7 steht für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 20 C-Atomen, insbesondere für einen Isobutyl- oder für einen Isopropylrest. n steht für einen Wert von 1 oder 2, insbesondere für 2.

10

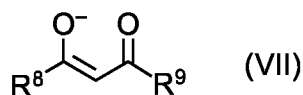
Bevorzugt sind metallorganische Verbindungen der Formel (VI), wobei der Rest R^4 für eine Methylgruppe, der Rest R^5 für ein Wasserstoffatom, der Rest R^6 für eine Methylgruppe oder Methoxy- oder Ethoxygruppe und der Rest R^7 für einen Isobutyl- oder für einen Isopropylrest steht.

Die bevorzugten beta-Diketonat-Verbindungen basieren auf den genannten Metallen bevorzugt in ihren Hauptoxidationsstufen +III bzw. +IV (sofern vorhanden). Besonders bevorzugt sind beta-Diketonat-Verbindungen basierend auf Yb(III) und/oder Ga(III).

15

Unter beta-Diketonat-Verbindungen von Magnesium, Zink, Gallium, Scandium, Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Promethium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium, Yttrium oder Lutetium werden alle Verbindungen dieser Metalle verstanden, die wenigstens einen Liganden oder Substituenten aufweisen, der durch Anionenbildung von einem beta-Diketon, bevorzugt durch Deprotonierung, abgeleitet ist und folglich eine oder mehrere Struktureinheit der Formel (VII) aufweist.

20



R^8 , R^9 stehen dabei unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene gegebenenfalls heteroatomhaltige organische Reste mit bevorzugt jeweils 1-20, besonders bevorzugt 1-10 Kohlenstoffatomen.

5 Bevorzugt weisen die eingesetzten β -Diketonat-Verbindungen ausschließlich Liganden bzw. Substituenten des β -Diketonat-Typs auf.

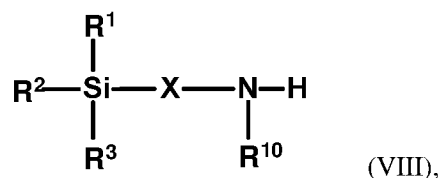
Das erfindungsgemäße Verfahren kann auf unterschiedliche Weisen durchgeführt. Diese sind weiter unten beschrieben und als „Verfahren A“, „Verfahren B“ und „Verfahren C“ gekennzeichnet. In Verfahren C wird als bevorzugtes β -Diketonat Acetylaceton („acac“) eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt ist dabei die Verwendung von $Yb(acac)_3$ und/oder $Ga(acac)_3$. In den Verfahren A und B ist die alleinige Verwendung von $Yb(acac)_3$ ausgenommen. Die Verwendung von $Yb(acac)_3$ in Mischung mit anderen erfindungsgemäßen Katalysatoren ist möglich. Bevorzugt ist in Verfahren A und B die Verwendung von $Ga(acac)_3$ oder einer Mischung von $Yb(acac)_3$ mit anderen erfindungsgemäßen Katalysatoren, beispielsweise von $Yb(acac)_3$ mit $Ga(acac)_3$.

15 Geeignete Zinkcarboxylate sind insbesondere solche, die Ringstruktur im organischen Rest aufweisen. Bevorzugt werden aliphatische Zink-Carboxylate als Katalysatoren D) verwendet. Beispiele sind solche, deren Carbonsäurereste eine Kohlenstoffkette von 20 oder weniger, bevorzugt 18, besonders bevorzugt kleiner gleich 12 oder weniger Kohlenstoffatomen aufweisen. Besonders bevorzugt sind Zink-2-Ethylhexanoat (auch Zink-Octanoat genannt), Zink-n-Octanoat, Zink-n-Decanoat, Zink-Neodecanoat, Zink-Ricinoleat und Zink-Stearat.

20 Ferner ist es ebenso möglich, dass die erfindungsgemäßen Katalysatoren D) Kristallwasser enthalten.

Die Katalysatoren D) können einzeln oder in Form beliebiger Mischungen untereinander eingesetzt werden und kommen dabei beispielsweise in Mengen von 0,001 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 0,5 Gew.-%, berechnet als Gesamtgewicht an eingesetzten Katalysatoren bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionspartner A), B) und C), zum Einsatz.

Geeignete Aminosilane E) sind beispielsweise Aminosilane, der allgemeinen Formel (VIII)



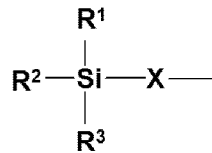
in welcher

- 11 -

R^1 , R^2 , R^3 und X die für Formel (II) genannte Bedeutung haben

und

R^{10} für Wasserstoff, einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen oder einen gegebenenfalls substituierten aromatischen oder araliphatischen Rest mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen oder einen Rest der Formel

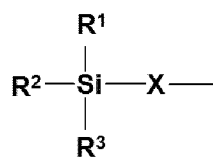


steht, in welchem R^1 , R^2 , R^3 und X die vorstehend angegebene Bedeutung haben.

- 10 Geeignete Aminosilane der allgemeinen Formel (VIII) sind beispielsweise 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Amino-propyltriethoxysilan, 3-Aminopropylmethyldimethoxysilan, 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan, 3-Aminopropylethyldiethoxysilan, 3-Aminopropyldimethylethoxysilan, 3-Aminopropyldiisopropylethoxysilan, 3-Aminopropyltripropoxysilan, 3-Aminopropyltributoxysilan, 3-Aminopropylphenyldiethoxysilan, 3-Aminopropylphenyldimethoxysilan, 3-Aminopropyltris(methoxyethoxyethoxy)silan, 2-Aminoisopropyltrimethoxysilan, 4-Aminobutyltrimethoxysilan, 4-Aminobutyltriethoxysilan, 4-Aminobutylmethyldimethoxysilan, 4-Aminobutylmethyldiethoxysilan, 4-Aminobutylethyldimethoxysilan, 4-Aminobutylethyldiethoxysilan, 4-Aminobutyldimethylmethoxysilan, 4-Aminobutylphenyldimethoxysilan, 4-Aminobutylphenyldiethoxysilan, 4-Amino(3-methylbutyl)methyldimethoxysilan, 4-Amino(3-methylbutyl)methyldiethoxysilan, 4-Amino(3-methylbutyl)trimethoxysilan, 3-Aminopropylphenylmethyl-n-propoxysilan, 3-Aminopropylmethyldibutoxysilan, 3-Aminopropyldiethylmethylsilan, 3-Aminopropylmethylbis(trimethylsiloxy)silan, 11-Aminoundecyltrimethoxysilan, N-Methyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-Methyl-3-aminopropyltriethoxysilan, N-(n-Butyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-(n-Butyl)-3-aminopropyltriethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminoisobutylmethyldimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltris(2-ethylhexoxy)silan, N-(6-Aminohexyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-Benzyl-N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, Bis(3-trimethoxysilylpropyl)amin, Bis(3-triethoxysilylpropyl)amin, (Aminoethylaminomethyl)-phenethyltrimethoxysilan, 3-Ureidopropyltriethoxysilan, 3-(m-Aminophenoxy)-propyltrimethoxysilan, m- und/oder p-Aminophenyltrimethoxysilan, 3-(3-Aminopropoxy)-3,3-dimethyl-1-propenyltrimethoxysilan, 3-Aminopropylmethylbis(trimethylsiloxy)-silan, 3-Aminopropyltris(trimethyl-siloxy)silan, 3-Aminopropylpentamethyldisiloxan oder beliebige Gemische solcher Aminosilane.
- 15
- 20
- 25
- 30

Bevorzugte Aminosilane der allgemeinen Formel (VIII), sind solche, in welcher

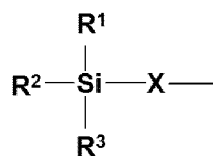
- R^1, R^2 und R^3 jeweils Alkylreste mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen und/oder Alkoxyreste, die bis zu 3 Sauerstoffatome enthalten, bedeuten, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^1, R^2 und R^3 für einen solchen Alkoxyrest steht,
- 5 X für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen steht, und
- R^{10} für einen gesättigten, linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen oder einen Rest der Formel



- 10 steht, in welchem R^1, R^2, R^3 und X die vorstehend angegebene Bedeutung haben.

Besonders bevorzugte Aminosilane der allgemeinen Formel (VIII) sind solche, in welcher

- R^1, R^2 und R^3 jeweils Methyl, Methoxy und/oder Ethoxy bedeuten, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^1, R^2 und R^3 für einen Methoxy- oder Ethoxyrest steht,
- 15 X für einen Propylenrest ($-CH_2-CH_2-CH_2-$) steht, und
- R^{10} für einen linearen Alkylrest mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen oder einen Rest der Formel

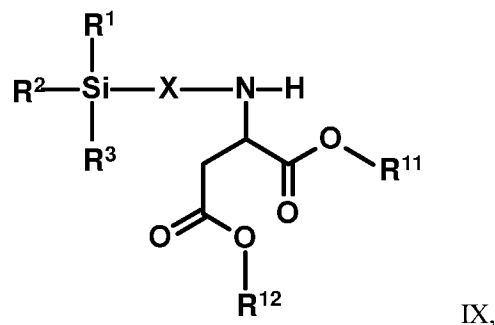


- 20 steht, in welchem R^1, R^2, R^3 und X die vorstehend angegebene Bedeutung haben.

- Ganz besonders bevorzugte Aminosilane der allgemeinen Formel (VIII) sind N-Methyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-Methyl-3-aminopropyltriethoxysilan, N-(n-Butyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-(n-Butyl)-3-aminopropyltriethoxysilan, Bis(3-trimethoxysilylpropyl)-amin und/oder
- 25 Bis(3-triethoxysilylpropyl)amin.

- 13 -

Geeignete Aminosilane E) sind beispielsweise auch solche der allgemeinen Formel (IX)



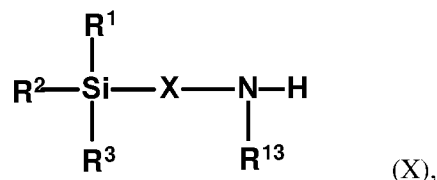
in welcher R^1 , R^2 und R^3 die für Formel (II) genannte Bedeutung haben,

5 X für einen linearen oder verzweigten organischen Rest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen steht und

R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander gesättigte oder ungesättigte, lineare oder verzweigte, aliphatische oder cycloaliphatische oder aromatische organische Reste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen sind, die substituiert oder unsubstituiert sind und/oder Heteroatome in der Kette aufweisen.

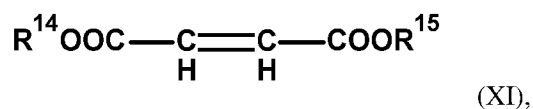
10 Bei diesen Aminosilanen der allgemeinen Formel (IX) handelt es sich um die silanfunktionellen Asparaginsäureester, die nach der Lehre der EP-A 0 596 360 durch Umsetzung von primäre Aminogruppen tragenden Aminosilanen mit Fumarsäureestern und/oder Maleinsäureestern erhältlich sind.

15 Geeignete Ausgangsverbindungen zu Herstellung von Aminosilanen der allgemeinen Formel (IX) sind daher grundsätzlich beliebige Aminosilane der allgemeinen Formel (X)



in welcher R^1 , R^2 , R^3 und X die für Formel (II) genannte Bedeutung haben und R^{13} für Wasserstoff steht.

Diese werden mit Fumarsäurediestern und/oder Maleinsäurediestern der allgemeinen Formel (XI)



umgesetzt, in welcher die Reste R¹⁴ und R¹⁵ für gleiche oder verschiedene Reste stehen und organische Reste mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 9, besonders bevorzugt 1 bis 4, Kohlenstoffatomen bedeuten.

5 Bevorzugte Aminosilane der allgemeinen Formel (IX) sind Umsetzungsprodukte von Aminosilanen der allgemeinen Formel (X), in welcher

R¹, R² und R³ jeweils Methyl, Methoxy und/oder Ethoxy bedeuten, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R¹, R² und R³ für einen Methoxy- oder Ethoxyrest steht,

X für einen Propylenrest (-CH₂-CH₂-CH₂-) steht, und

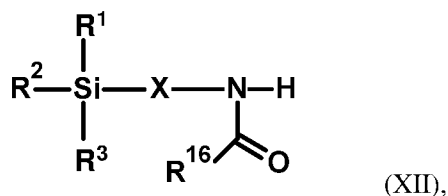
10 R^{13} für Wasserstoff steht,

mit

Fumarsäurediestern und/oder Maleinsäurediestern der allgemeinen Formel (XI), in welcher die Reste R¹⁴ und R¹⁵ für gleiche oder verschiedene Reste stehen und einen Methyl-, Ethyl-, n-Butyl- oder 2-Ethylhexylrest bedeuten.

15 Besonders bevorzugte Aminosilane der allgemeinen Formel (IX) sind Umsetzungsprodukte von 3-Aminopropyltrimethoxysilan und/oder 3-Aminopropyltriethoxysilan mit Maleinsäurediethylester.

Geeignete Aminosilane E) sind beispielsweise auch solche der allgemeinen Formel (XII)



in welcher R^1, R^2 und R^3 die für Formel (II) genannte Bedeutung haben,

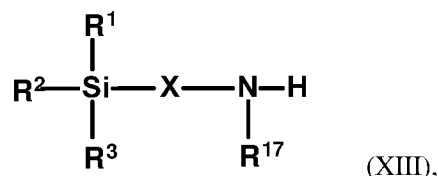
20	X	für einen linearen oder verzweigten organischen Rest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen und
----	---	---

R¹⁶ für einen gesättigten linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen organischen Rest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht.

Bei diesen Aminosilanen der allgemeinen Formel (XII) handelt es sich um die bekannten silan-
funktionellen Alkylamide, wie sie sich beispielsweise nach den in US 4 788 310 und US 4 826 915
offenbarten Verfahren durch Umsetzung von primäre Aminogruppen tragenden Aminosilanen mit
Alkylcarbonsäurealkylestern unter Alkoholabspaltung erhalten lassen.

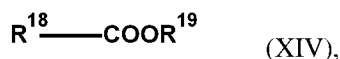
- 15 -

Geeignete Ausgangsverbindungen zu Herstellung von Aminosilanen der allgemeinen Formel (XII) sind daher grundsätzlich beliebige Aminosilane der allgemeinen Formel (XIII)



in welcher R^1 , R^2 , R^3 und X die für Formel (II) genannte Bedeutung haben und R^{17} für Wasserstoff steht.

Diese werden mit Alkylcarbonsäurealkylestern der allgemeinen Formel (XIV)



umgesetzt, in welcher

- 10 R^{18} für Wasserstoff oder einen gesättigten linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen organischen Rest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und
- R^{19} für einen gesättigten aliphatischen organischen Rest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

15 Bevorzugte Aminosilane der allgemeinen Formel (XII) sind Umsetzungsprodukte von Aminosilanen der allgemeinen Formel (XIII), in welcher

- R^1 , R^2 und R^3 jeweils Methyl, Methoxy und/oder Ethoxy bedeuten, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^1 , R^2 und R^3 für einen Methoxy- oder Ethoxyrest steht,
- X für einen Propylenrest ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) steht, und
- 20 R^{17} für Wasserstoff steht,

mit

Ameisensäurealkylestern der allgemeinen Formel (XIV), in welcher

- R^{18} für Wasserstoff und
- R^{19} für einen gesättigten aliphatischen organischen Rest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.
- 25

Besonders bevorzugte Aminosilane E) der allgemeinen Formel (XII) sind Umsetzungsprodukte von 3-Aminopropyltrimethoxysilan und/oder 3-Aminopropyltriethoxysilan mit Methylformiat und/oder Ethylformiat.

5 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Polyolkomponente A) mit der IPDI enthaltenden Diisocyanatkomponente B) und dem Isocyanatosilan C) umgesetzt.

10 Dazu wird die Polyolkomponente A), gegebenenfalls unter einem Inertgas wie beispielsweise Stickstoff, bei einer Temperatur zwischen 20 und 100°C vorgelegt. Anschließend können die IPDI enthaltende Diisocyanatkomponente B) und das Isocyanatosilan C) entweder als Mischung oder gleichzeitig parallel (Verfahren A; siehe unten) oder nacheinander in der oben angegebenen Reihenfolge (Verfahren B; siehe unten) oder zunächst nur die IPDI enthaltende Diisocyanatkomponente B) (Verfahren C; siehe unten) in der oben angegebenen Menge zugegeben werden und die Temperatur der Reaktionsmischung für die Urethanisierungsreaktion gegebenenfalls durch eine geeignete Maßnahme (Heizen oder Kühlen) auf 30°C bis 120°C, vorzugsweise von 50°C bis 100°C eingestellt.

15 Der mitzuverwendende Katalysator D) kann dabei in der oben angegebenen Menge einem oder mehreren der Reaktionspartner, der Polyolkomponente A), der IPDI enthaltenden Diisocyanatkomponente B) und/oder dem Isocyanatosilan C) bzw. einem Gemisch der Komponenten B) und C) bereits vor Beginn der eigentlichen Umsetzung zugemischt werden. Der Katalysator D) kann aber auch zu jedem beliebigen Zeitpunkt während des Zudosierens oder auch im Anschluss daran dem Reaktionsgemisch zugegeben werden.

20 Der Verlauf der Urethanisierungsreaktion kann durch z. B. titrimetrische Bestimmung des NCO-Gehaltes verfolgt werden. Nach Erreichen des angestrebten NCO-Gehaltes, bei Verfahren A) und B) vorzugsweise nach vollständiger Umsetzung der Hydroxylgruppen der Polyolkomponente A), wird das Aminosilan E) in der oben angegebenen Menge zum Reaktionsgemisch zudosiert. Die Umsetzung der freien Isocyanatgruppen zu Harnstoffgruppen erfolgt üblicherweise ebenfalls im

25 oben genannten Temperaturbereich von 30°C bis 120°C, vorzugsweise von 50°C bis 100°C.

Nach Beendigung der Isocyanat/Amin-Reaktion, d.h. wenn keine freien NCO-Gruppen mehr in der Reaktionsmischung nachweisbar sind, liegen im Falle von Verfahren A und B bereits erfindungsgemäße gemischte silanterminierte Polymere vor. Bei Verfahren C schließt sich dagegen als weiterer Reaktionsschritt die Urethanisierung der noch vorhandene freien Hydroxylgruppen mit einem Isocyanatosilan C) an. Hierzu wird das Isocyanatosilan C) in der oben angegebenen Menge zugegeben und die Reaktionstemperatur auf einen Wert innerhalb des oben für die Urethanisierungsreaktion angegebenen Temperaturbereich eingestellt.

30

Unabhängig von der Art und Menge der eingesetzten Ausgangsverbindungen A) bis E) und der gewählten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erhält man als Verfahrensprodukte klare, praktisch farblose gemischte silanterminierte Polymere, die in der Regel Farbzahlen von unter 120 APHA, vorzugsweise von unter 80 APHA, besonders bevorzugt von unter 60 APHA aufweisen und sich durch eine niedrige Viskosität und eine verbesserte Lagerstabilität auszeichnen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen gemischten silanterminierten Polymere können die Hydroxylgruppen der Polyolkomponente A) gleichzeitig mit der Isophorondiisocyanat (IPDI) enthaltenden Diisocyanatkomponente B) und mindestens einem Isocyanatosilan C) in Gegenwart eines Katalysators D) umgesetzt werden. In einem zweiten Reaktionsschritt, vorzugsweise nach vollständiger Urethanisierung, werden anschließend die freien NCO-Gruppen des Reaktionsprodukts mit einem Aminosilan E) abreagiert. (Dieses Verfahren wird im Rahmen der Erfindung „Verfahren A“ genannt).

Alternativ kann zunächst auch nur das Isocyanatosilan C) mit einem Teil der Hydroxylgruppen der Polyolkomponente A) umgesetzt werden. In einem zweiten Schritt werden dann die noch freien Hydroxylgruppen des Polymers mit der IPDI enthaltenden Diisocyanatkomponente B) umgesetzt. Der Katalysator D) wird dabei in der Regel bereits von Beginn an dem Reaktionsgemisch zugesetzt, spätestens aber vor Zugabe der IPDI enthaltenden Diisocyanatkomponente B). Anschließend, vorzugsweise nach vollständiger Urethanisierung, wird ein Aminosilan E) in einer solchen Menge zugegeben und mit den freien NCO-Gruppen des erhaltenen Prepolymers umgesetzt, bis keine freien NCO-Gruppen mehr in der Reaktionsmischung nachweisbar sind. (Dieses Verfahren wird im Rahmen der Erfindung „Verfahren B“ genannt).

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zunächst ein Teil der Hydroxylgruppen der Polyolkomponente A) mit der IPDI enthaltenden Diisocyanatkomponente B) umgesetzt. Nach Erreichen des angestrebten NCO-Gehaltes, vorzugsweise wenn mindestens 40 % der NCO-Gruppen abreagiert haben, wird in einem zweiten Schritt das Aminosilan in einer solchen Menge zugegeben und mit den freien NCO-Gruppen des im ersten Schritt erhaltenen OH- und NCO-funktionellen Prepolymers umgesetzt, bis keine freien NCO-Gruppen mehr in der Reaktionsmischung nachweisbar sind. Die noch freien Hydroxylgruppen des Reaktionsproduktes werden abschließend dann mit dem Isocyanatosilan C) umgesetzt. (Dieses Verfahren wird im Rahmen der Erfindung „Verfahren C“ genannt).

Bevorzugt wird beim erfindungsgemäßen Verfahren die Menge an Aminosilan E) so gewählt, dass als Verfahrensprodukt ein isocyanatgruppenfreies Produkt entsteht. Dazu wird die Menge an Aminosilan E) im Allgemeinen so gewählt, dass auf jede Isocyanatgruppe der in Verfahren A und Verfahren B als Zwischenstufe erhaltenen Isocyanatprepolymere sowie der in Verfahren C als Zwischenstufe anfallenden OH- und NCO-funktionellen Prepolymere von 0,9 bis 1,2, vorzugsweise

von 0,95 bis 1,2, besonders bevorzugt von 0,95 bis 1,05, ganz besonders bevorzugt von 1,0 bis 1,05
Aminogruppen entfallen.

Bei den vorstehend näher beschriebenen möglichen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen
Verfahrens kommen Aminosilane E) zum Einsatz. Bei den als Verfahren A und Verfahren B be-
5 zeichneten Ausführungsformen werden die NCO-Gruppen der als Zwischenstufe erhaltenen Iso-
cyanatprepolymere, bei Verfahren C die NCO-Gruppen des als Zwischenstufe anfallenden OH-
und NCO-funktionellen Prepolymers jeweils mit einer solchen Menge an Aminosilanen E) umge-
setzt, bis keine freien NCO-Gruppen mehr in der Reaktionsmischung nachweisbar sind.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten gemischten silanterminierten Polymere
10 eignen sich hervorragend zur Verwendung in sämtlichen bekannten Anwendungen silanterminier-
ter Polymere, beispielsweise als Bindemittel für Lack-, Dichtstoff- oder Klebstoffrohstoffe. Sie
eignen sich in besonderer Weise als feuchtigkeitshärtende Klebstoffe mit ausgezeichneter Lang-
zeitstabilität und guter Verarbeitbarkeit. Aufgrund ihrer geringen Viskosität machen sie den Zusatz
von Weichmachern überflüssig. Die silanterminierten Polymere können insbesondere als Klebstof-
15 fe auf porösen Substraten eingesetzt werden.

Beispiele

Alle Prozentangaben, ebenso wie alle ppm-Angaben beziehen sich, soweit nichts Anderslautendes vermerkt, auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmischung.

Die Bestimmung der NCO-Gehalte erfolgte titrimetrisch nach DIN EN ISO 11909.

- 5 OH-Zahlen wurden titrimetrisch nach DIN 53240 T.2 bestimmt.

Sämtliche Viskositätsmessungen erfolgten mit einem Physica MCR 51 Rheometer der Fa. Anton Paar Germany GmbH (D) nach DIN EN ISO 3219.

Die Messung der Hazen-Farbzahl erfolgte spektrofotometrisch nach DIN EN ISO 6271-2:2004 mit einem LICO 400-Spektrofotometer der Fa. Lange, DE.

- 10 Bei den angegebenen Molekulargewichten handelt sich jeweils um zahlenmittlere Molekulargewichte (M_n), die sich durch Gelpermeationschromatographie bestimmen lassen.

Für die praktische Durchführung der nachfolgenden Beispiele ist zu beachten, dass die Gehalte der eingesetzten Substanzen an den für die jeweilige Reaktion maßgeblichen Gruppen (z.B. Amingehalt des Aminosilans) durch spezifische Bestimmungsmethoden (z.B. Titration) bestimmt wurden und die tatsächlich eingesetzten Mengen auf Gehalte von jeweils 100 % kalkuliert wurden.

15

Synthese gemischt silanterminierten Polymere**Verfahren A (auch Vergleichsbeispiel)**

- 20 In einem 2 L-Sulfierbecher mit Deckel, Rührer, Thermometer und Stickstoffdurchfluss wurden 1369,3 g (0,16 mol) eines Propylenglykols der OH-Zahl 13,2 (Acclaim® Polyol 8200 N der Covestro Deutschland AG; Leverkusen DE) mit 35,8 g (0,16 mol) Isophorondiisocyanat und 34,2 g (0,16 mol) 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan (Geniosil® GF 40 der Wacker Chemie AG; München DE) bei 60 °C unter Zugabe von 40 ppm (60 mg) Dibutylzinndilaurat bis zum Erreichen des theoretischen NCO-Gehalts von 0,47 % prepolymerisiert. Anschließend wurden 56,2 g (0,16 mol) *N*-(3-Trimethoxysilylpropyl)asparaginsäure-diethylester (hergestellt gemäß EP-A 596 360, Bsp. 5) zügig zugetropft und gerührt, bis im IR Spektrum keine Isocyanatbande mehr zu sehen war. Das erhaltene Alkoxysilyl-Endgruppen aufweisende Polyurethanprepolymer hatte eine Viskosität von 12.900 mPas und eine Farbzahl von 16 APHA.

25

- 30 **Verfahren B (auch Vergleichsbeispiel)**

In einem 2 L-Sulfierbecher mit Deckel, Rührer, Thermometer und Stickstoffdurchfluss wurden 1369,3 g (0,16 mol) eines Propylenglykols der OH-Zahl 13,2 (Acclaim® Polyol 8200 N der Covestro Deutschland AG; Leverkusen DE) mit 34,2 g (0,16 mol) 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan

- 20 -

(Geniosil® GF 40 der Wacker Chemie AG; München DE) bei 60 °C unter Zugabe von 40 ppm (60 mg) Dibutylzinndilaurat gerührt, bis im IR Spektrum keine Isocyanatbande mehr zu sehen war. Anschließend wurden zügig 35,8 g (0,16 mol) Isophorondiisocyanat zugetropft und bis zum Erreichen des theoretischen NCO-Gehalts von 0,47 % prepolymerisiert. Nach Zugabe von 56,2 g (0,16 mol) *N*-(3-Trimethoxysilylpropyl)asparaginsäure-diethylester (hergestellt gemäß EP-A 596 360, Bsp. 5) wurde die Mischung gerührt, bis im IR Spektrum keine Isocyanatbande mehr zu sehen war. Das erhaltene Alkoxysilyl-Endgruppen aufweisende Polyurethanprepolymer hatte eine Viskosität von 13.600 mPas und eine Farbzahl von 18 APHA.

10 Verfahren C (auch Vergleichsbeispiel)

In einem 2 L-Sulfierbecher mit Deckel, Rührer, Thermometer und Stickstoffdurchfluss wurden 1369,3 g (0,16 mol) eines Propylenglykols der OH-Zahl 13,2 (Acclaim® Polyol 8200 N der Covestro Deutschland AG; Leverkusen DE) mit 35,8 g (0,16 mol) Isophorondiisocyanat bei 60 °C unter Zugabe von 40 ppm (60 mg) Dibutylzinndilaurat bis zum Erreichen des theoretischen NCO-Gehalts von 0,47 % prepolymerisiert. Nach Zugabe von 56,2 g (0,16 mol) *N*-(3-Trimethoxysilylpropyl)asparaginsäure-diethylester (hergestellt gemäß EP-A 596 360, Bsp. 5) wurde die Mischung gerührt, bis im IR Spektrum keine Isocyanatbande mehr zu sehen war. Danach wurden zügig 34,2 g (0,16 mol) 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan (Geniosil® GF 40 der Wacker Chemie AG; München DE) zugetropft und erneut gerührt, bis im IR Spektrum keine Isocyanatbande mehr zu sehen war. Das erhaltene Alkoxysilyl-Endgruppen aufweisende Polyurethanprepolymer hatte eine Viskosität von 13.000 mPas und eine Farbzahl von 20 APHA.

Diese Beispiele zeigen, dass unter Verwendung des aus dem Stand der Technik bekannten zinnhaltigen Katalysators, unabhängig vom gewählten Verfahren, gemischte silanterminierte Polymere mit geringer Viskosität erhalten werden können. Die Viskosität der dabei erhaltenen gemischt silanterminierten Polymere wird unter anderem auch durch die Wahl des Katalysators beeinflusst.

Die Synthese der gemischt silanterminierten Polymere unter Verwendung eines organo-zinnfreien Katalysators D) erfolgt dabei nach den im Vorhergehenden beschriebenen Verfahrensweisen, wobei der nicht erfindungsgemäße DBTL-Katalysator entsprechend ausgetauscht wurde. Man erhielt die folgenden Viskositäten der erhaltenen Polymere:

Nr.	Katalysator (Katalysatormenge)	Verfahren	Viskosität
VG 1	Valikat [®] Bi 2810 (Bismut(III)neodecanoat) (160 ppm)	Verfahren A	30.900 mPas
VG 2	Valikat [®] Bi 2810 (Bismut(III)neodecanoat) (160 ppm)	Verfahren B	26.800 mPas
VG 3	Valikat [®] Bi 2810 (Bismut(III)neodecanoat) (160 ppm)	Verfahren C	24.600 mPas
VG 4	K-Kat 348 [®] (Bismuth(III) 2-ethylhexanoat) (160 ppm)	Verfahren A	29.700 mPas
VG 5	K-Kat 348 [®] (Bismuth(III) 2-ethylhexanoat) (160 ppm)	Verfahren B	29.800 mPas
VG 6	K-Kat 348 [®] (Bismuth(III) 2-ethylhexanoat) (160 ppm)	Verfahren C	30.00 mPas
EF 1	Zink(II) 2-ethylhexanoat (160 ppm)	Verfahren A	17.800 mPas
EF 2	Zink(II) 2-ethylhexanoat (160 ppm)	Verfahren B	20.300 mPas
EF 3	Zink(II) 2-ethylhexanoat (160 ppm)	Verfahren C	20.400 mPas
EF 4	Ytterbium(III) acetylacetonat (120 ppm)	Verfahren C	12.600 mPas
EF 5	Gallium(III) acetylacetonat (160 ppm)	Verfahren A	17.100 mPas
EF 6	Gallium(III) acetylacetonat (160 ppm)	Verfahren B	16.100 mPas
EF 7	Gallium(III) acetylacetonat (160 ppm)	Verfahren C	21.200 mPas
VG = Vergleichsbeispiel EF = Erfindungsgemäß			

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines gemischten silanterminierten Polymers durch Umsetzung einer Polyolkomponente A) mit einer Diisocyanatkomponente B) umfassend 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat), mindestens einem Isocyanatosilan C) und einem Aminosilan E), bei dem die Urethanisierungsreaktion in Gegenwart mindestens eines Katalysators D), der frei von organisch gebundenem Zinn ist, durchgeführt wird,
- 5 wobei das Verfahren so geführt wird, dass
- zunächst ein Teil der Hydroxylgruppen der Polyolkomponente A) mit der Diisocyanatkomponente B) umgesetzt wird und nach Erreichen eines angestrebten NCO-Gehaltes, vorzugsweise wenn mindestens 40 % der NCO-Gruppen abreagiert haben, in einem zweiten Schritt das Aminosilan in einer solche Menge zugegeben und mit den freien NCO-Gruppen des im ersten Schritt erhaltenen OH- und NCO-funktionellen Prepolymers umgesetzt wird,
- 10 bis keine freien NCO-Gruppen mehr in der Reaktionsmischung nachweisbar sind und die noch freien Hydroxylgruppen des Reaktionsproduktes abschließend dann mit dem Isocyanatosilan C) umgesetzt werden,
- 15

dadurch gekennzeichnet, dass

der Katalysator D) ausgewählt ist aus einer Gruppe von Verbindungen umfassend:

- 20 - eine organometallische Verbindung von Magnesium, Zink, Gallium, Scandium, Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Promethium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium, Yttrium oder Lutetium, wobei unter einer organometallischen Verbindung eine Verbindung verstanden wird, welche zumindest einen über ein Sauerstoffatom an vorstehend genannte Metalle (Me)
- 25 gebundenen Liganden aufweist und die Liganden ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkoxygruppe, Sulfonatgruppe, Carboxylatgruppe, Dialkylphosphatgruppe, Dialkylpyrophosphatgruppe und β -Diketonatgruppe, wobei alle Liganden identisch oder verschieden voneinander sein können.
- oder Mischungen der oben genannten Verbindungen.

30

2. Verfahren gemäß Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass

der Katalysator D) ausgewählt ist aus einer Gruppe von Verbindungen umfassend:

- 35 - eine beta-Diketonat-Verbindung von Magnesium, Zink, Gallium, Scandium, Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Promethium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium, Yttrium oder Lutetium,

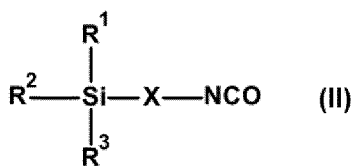
- 23 -

- ein Zinkcarboxylat
- oder Mischungen der oben genannten Verbindungen.

3. Verfahren zur Herstellung eines gemischten silanterminierten Polymers durch Umsetzung
5 einer Polyolkomponente A) mit einer Diisocyanatkomponente B) umfassend 1-Isocyanato-
3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat), mindestens einem
Isocyanatosilan C) und einem Aminosilan E), bei dem die Urethanisierungsreaktion in Ge-
genwart mindestens eines Katalysators D), der frei von organisch gebundenem Zinn ist,
durchgeführt wird,
10 wobei das Verfahren so geführt wird, dass
- i) die Hydroxylgruppen der Polyolkomponente A) gleichzeitig mit der Diisocyanatkom-
ponente B) und mindestens einem Isocyanatosilan C) in Gegenwart eines Katalysators
D) umgesetzt werden und in einem zweiten Reaktionsschritt, vorzugsweise nach voll-
ständiger Urethanisierung, anschließend die freien NCO-Gruppen des Reaktionspro-
15 dukts mit einem Aminosilan E) abreagiert,
- oder
- ii) das Isocyanatosilan C) mit einem Teil der Hydroxylgruppen der Polyolkomponente A)
umgesetzt wird und in einem zweiten Schritt dann die noch freien Hydroxylgruppen
des Polymers mit der Diisocyanatkomponente B) umgesetzt werden sowie anschlie-
20 ßend, vorzugsweise nach vollständiger Urethanisierung, ein Aminosilan E) in einer
solchen Menge zugegeben und mit den freien NCO-Gruppen des erhaltenen Prepoly-
mers umgesetzt wird, bis keine freien NCO-Gruppen mehr in der Reaktionsmischung
nachweisbar sind,
- 25 **dadurch gekennzeichnet, dass**
- der Katalysator D) ausgewählt ist aus einer Gruppe von Verbindungen umfassend:
- eine organometallische Verbindung von Magnesium, Zink, Gallium, Scandium, Lan-
than, Cer, Praseodym, Neodym, Promethium, Samarium, Europium, Gadolinium, Ter-
bium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium, Yttrium oder Lutetium,
30 wobei unter einer organometallischen Verbindung eine Verbindung verstanden wird,
welche zumindest einen über ein Sauerstoffatom an vorstehend genannte Metalle (Me)
gebundenen Liganden aufweist und die Liganden ausgewählt sind aus der Gruppe be-
stehend aus Alkoxygruppe, Sulfonatgruppe, Carboxylatgruppe, Dialkylphosphatgruppe,
Dialkylpyrophosphatgruppe und β -Diketonatgruppe, wobei alle Liganden identisch oder
35 verschieden voneinander sein können,
 - oder Mischungen der oben genannten Verbindungen,

wobei die alleinige Verwendung von Ytterbium (III)-Acetylacetonat als Katalysator D) ausgenommen ist.

- 5 4. Verfahren gemäß Anspruch 3, wobei der Katalysator D) ausgewählt ist aus einer Gruppe von Verbindungen umfassend:
- eine beta-Diketonat-Verbindung von Magnesium, Zink, Gallium, Scandium, Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Promethium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium, Yttrium oder Lutetium,
 - 10 - ein Zinkcarboxylat
 - oder Mischungen der oben genannten Verbindungen,
- wobei die alleinige Verwendung von Ytterbium (III)-Acetylacetonat als Katalysator D) ausgenommen ist.
- 15 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Polyolkomponente A) ein Polyetherpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht im Bereich von 3000 bis 24000 g/mol ist.
- 20 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Polyolkomponente A) ein Polyetherpolyol auf Basis von Polypropylenoxid ist.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Isocyanatkomponente B) ausschließlich Isophorondiisocyanat enthält.
- 25 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Isocyanatosilan C) eine Verbindung der Formel (II) ist



in welcher

R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene gesättigte oder ungesättigte, lineare oder verzweigte, aliphatische oder cycloaliphatische oder gegebenenfalls substituierte aromatische oder araliphatische Reste mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls bis zu 3 Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff enthalten können, vorzugsweise je-

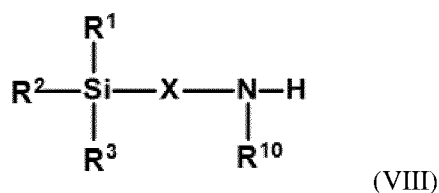
- 25 -

weils Alkylreste mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen und/oder Alkoxyreste mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, die bis zu 3 Sauerstoffatome enthalten können, besonders bevorzugt jeweils Methyl, Methoxy und/oder Ethoxy bedeuten, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^1 , R^2 und R^3 über ein Sauerstoffatom mit dem Siliziumatom verbunden ist, und

X für einen linearen oder verzweigten organischen Rest mit bis zu 6, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt für einen Propylenrest ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) steht.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei als Isocyanatosilan C) 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan eingesetzt wird.

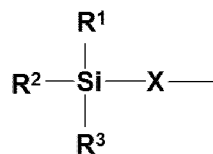
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Aminosilan E) eine Verbindung der Formel (VIII) ist,



in welcher R^1 , R^2 , R^3 und X die in Anspruch 8 genannte Bedeutung haben

und

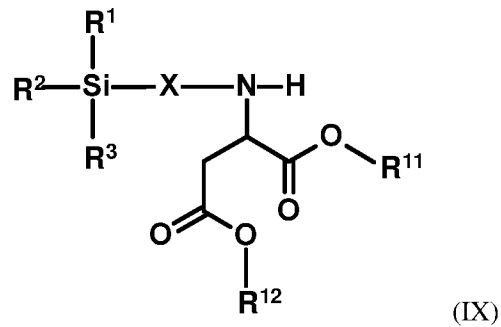
R^{10} für Wasserstoff, einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen oder einen gegebenenfalls substituierten aromatischen oder araliphatischen Rest mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen oder einen Rest der Formel



steht, in welchem R^1 , R^2 , R^3 und X die vorstehend angegebene Bedeutung haben.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Aminosilan E) eine Verbindung der Formel (IX) ist

- 26 -



in welcher

R^1 , R^2 und R^3

die in Anspruch 8 genannte Bedeutung haben

X

für einen linearen oder verzweigten organischen Rest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen steht und

R^{11} und R^{12}

unabhängig voneinander gesättigte oder ungesättigte, lineare oder verzweigte, aliphatische oder cycloaliphatische oder aromatische organische Reste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen sind, die substituiert oder unsubstituiert sind und/oder Heteroatome in der Kette aufweisen.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Menge an Aminosilan E) so gewählt ist, dass auf jede Isocyanatgruppe des in Verfahrensschritt a) entstandenen isocyanat- und silanfunktionellen Polymers 0,9 bis 1,2, vorzugsweise 0,95 bis 1,2, besonders bevorzugt 0,95 bis 1,05 Aminogruppen entfallen.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Stoffmenge des eingesetzten Isocyanatosilans C) im Bereich von 1 bis 50 mol-%, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 28 mol-%, besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 28 mol-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 25 mol-% und die Stoffmenge des eingesetzten Diisocyanats B) dementsprechend im Bereich von 50 bis 99 mol-%, vorzugsweise im Bereich von 72 bis 95 mol-%, besonders bevorzugt im Bereich von 72 bis 90 mol-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 75 bis 90 mol-% bezogen auf die Anzahl der Hydroxylgruppen des Polyols A) liegt.

14. Verwendung der nach einem der vorhergehenden Ansprüche hergestellten silanterminierten Polymere als Bindemittel in Beschichtungs-, Dichtungs- und Klebemitteln, insbesondere im Bereich des Bauwesens und in der Automobilindustrie.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/064380

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 18/48(2006.01)i; **C08G 18/71**(2006.01)i; **C08G 18/75**(2006.01)i; **C08G 18/10**(2006.01)i; **C08G 18/22**(2006.01)i;
C08G 18/28(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
T	EP 3501642 A1 (COVESTRO DEUTSCHLAND AG [DE]) 26 June 2019 (2019-06-26) examples 14,15	1-14
A	WO 2016083309 A1 (SIKA TECHNOLOGY AG [CH]) 02 June 2016 (2016-06-02) page 11, lines 14-16 page 37, lines 1-15 page 43, lines 13-18 page 20, line 6 - page 22, line 11	1-14
A	AU 2015100195 A4 (WOLAN TECHNOLOGIES PTY LTD) 21 May 2015 (2015-05-21) cited in the application page 8; example 2	1-14
A	US 2015266995 A1 (WOLAN VLADIMYR [AU] ET AL) 24 September 2015 (2015-09-24) cited in the application paragraphs [0019], [0027]	1-14
A	WO 2007025667 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; LUDEWIG MICHAEL [DE] ET AL.) 08 March 2007 (2007-03-08) page 13, line 13; example 2	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

Date of the actual completion of the international search

28 July 2020

Date of mailing of the international search report

20 August 2020

Name and mailing address of the ISA/EP

**European Patent Office
 p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
 Netherlands**

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Lanz, Sandra

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/064380

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 107815145 A (GUANGZHOU NIPPON PAINT CO LTD) 20 March 2018 (2018-03-20) example 4	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2020/064380

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
EP	3501642	A1	26 June 2019	CN	111479629	A	31 July 2020
				EP	3501642	A1	26 June 2019
				WO	2019122174	A1	27 June 2019
WO	2016083309	A1	02 June 2016	BR	112017009506	A2	06 February 2018
				CN	107001556	A	01 August 2017
				DK	3224294	T3	14 January 2019
				EP	3224294	A1	04 October 2017
				JP	6708644	B2	10 June 2020
				JP	2018503708	A	08 February 2018
				US	2017240689	A1	24 August 2017
				WO	2016083309	A1	02 June 2016
AU	2015100195	A4	21 May 2015	AU	2015100195	A4	21 May 2015
				CN	105349020	A	24 February 2016
US	2015266995	A1	24 September 2015	US	2015266995	A1	24 September 2015
				US	2018118873	A1	03 May 2018
WO	2007025667	A1	08 March 2007	AU	2006286873	A1	08 March 2007
				CA	2620994	A1	08 March 2007
				CN	101253210	A	27 August 2008
				DE	102005041954	A1	08 March 2007
				EP	1924623	A1	28 May 2008
				ES	2653155	T3	06 February 2018
				HK	1124349	A1	13 July 2012
				JP	2009507087	A	19 February 2009
				TW	200728336	A	01 August 2007
				US	2007055010	A1	08 March 2007
				WO	2007025667	A1	08 March 2007
CN	107815145	A	20 March 2018	NONE			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C08G18/48	C08G18/71
	C08G18/28	C08G18/75
		C08G18/10
		C08G18/22
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C08G		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
T	EP 3 501 642 A1 (COVESTRO DEUTSCHLAND AG [DE]) 26. Juni 2019 (2019-06-26) Beispiele 14,15	1-14
A	WO 2016/083309 A1 (SIKA TECHNOLOGY AG [CH]) 2. Juni 2016 (2016-06-02) Seite 11, Zeilen 14-16 Seite 37, Zeilen 1-15 Seite 43, Zeilen 13-18 Seite 20, Zeile 6 - Seite 22, Zeile 11	1-14
A	AU 2015 100 195 A4 (WOLAN TECHNOLOGIES PTY LTD) 21. Mai 2015 (2015-05-21) in der Anmeldung erwähnt Seite 8; Beispiel 2	1-14
	-/-	
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
28. Juli 2020		20/08/2020
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Lanz, Sandra

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2015/266995 A1 (WOLAN VLADIMYR [AU] ET AL) 24. September 2015 (2015-09-24) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0019], [0027] -----	1-14
A	WO 2007/025667 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; LUDEWIG MICHAEL [DE] ET AL.) 8. März 2007 (2007-03-08) Seite 13, Zeile 13; Beispiel 2 -----	1-14
A	CN 107 815 145 A (GUANGZHOU NIPPON PAINT CO LTD) 20. März 2018 (2018-03-20) Beispiel 4 -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/064380

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 3501642 A1	26-06-2019	EP 3501642 A1	26-06-2019
		WO 2019122174 A1	27-06-2019
WO 2016083309 A1	02-06-2016	BR 112017009506 A2	06-02-2018
		CN 107001556 A	01-08-2017
		DK 3224294 T3	14-01-2019
		EP 3224294 A1	04-10-2017
		JP 6708644 B2	10-06-2020
		JP 2018503708 A	08-02-2018
		US 2017240689 A1	24-08-2017
		WO 2016083309 A1	02-06-2016
AU 2015100195 A4	21-05-2015	AU 2015100195 A4	21-05-2015
		CN 105349020 A	24-02-2016
US 2015266995 A1	24-09-2015	US 2015266995 A1	24-09-2015
		US 2018118873 A1	03-05-2018
WO 2007025667 A1	08-03-2007	AU 2006286873 A1	08-03-2007
		CA 2620994 A1	08-03-2007
		CN 101253210 A	27-08-2008
		DE 102005041954 A1	08-03-2007
		EP 1924623 A1	28-05-2008
		ES 2653155 T3	06-02-2018
		HK 1124349 A1	13-07-2012
		JP 2009507087 A	19-02-2009
		TW 200728336 A	01-08-2007
		US 2007055010 A1	08-03-2007
		WO 2007025667 A1	08-03-2007
CN 107815145 A	20-03-2018	KEINE	