

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | |
|--|--|--|
| <p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08G 18/10, 18/12, 18/28, C09D 175/04, C08G 18/44</p> | <p>A1</p> | <p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/59974</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 12. Oktober 2000 (12.10.00)</p> |
| <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/02484</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 21. März 2000 (21.03.00)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 199 14 879.1 1. April 1999 (01.04.99) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Lev- erkussen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLUM, Harald [DE/DE]; Paul-Klee-Strasse 42, D-51375 Leverkusen (DE). SCHÜTZE, Detlef-Ingo [DE/DE]; Roggendorfstrasse 51, D-51061 Köln (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE- SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).</p> | <p>(81) Bestimmungsstaaten: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p> | |
| <p>(54) Title: POLYURETHANE SOLUTIONS CONTAINING ALKOXY-SILANE STRUCTURAL UNITS</p> <p>(54) Bezeichnung: POLYURETHANLÖSUNGEN MIT ALKOXY-SILANSTRUKTUREINHEITEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to polyurethane solutions containing alkoxy-silane structural units, methods for producing polyurethane solutions containing alkoxy-silane structural units and the use of polyurethane solutions containing alkoxy-silane structural units.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft Polyurethanlösungen mit Alkoxy-silanstruktureinheiten, Verfahren zur Herstellung Alkoxy-silanstruktureinheiten enthaltender Polyurethanlösungen und die Verwendung Alkoxy-silanstruktureinheiten enthaltender Polyurethanlösungen.</p> | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidsschan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | | | | | | |

Polyurethanlösungen mit Alkoxysilanstruktureinheiten

Die Erfindung betrifft Polyurethanlösungen mit Alkoxysilanstruktureinheiten, Verfahren zur Herstellung Alkoxysilanstruktureinheiten enthaltender Polyurethanlösungen und die Verwendung Alkoxysilanstruktureinheiten enthaltender Polyurethanlösungen.

Polyurethanlösungen sind seit langem bekannt, z.B. D. Diederich, Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Band E 20, Georg Thieme Verlag, 1997 und dort zitierte Literatur.

Polyurethanlösungen sind in der Regel hochmolekulare Umsetzungsprodukte aus aliphatischen und/oder aromatischen Di- bzw. Polyisocyanaten mit di- bzw. trifunktionellen Polyolen und/oder Diaminen. Die Umsetzung der isocyanatfunktionellen mit den hydroxyl- und/oder aminofunktionellen Verbindungen erfolgt dabei zur Erzielung der gewünschten hohen Molekulargewichte nahe am Äquivalenzpunkt.

Um lösliche und gut verarbeitbare Produkte zu erhalten, muß bei Erreichen der gewünschten Molekulargewichte bzw. Viskositäten der Polyurethanlösungen die Kettenaufbaureaktion abgestoppt werden. Dies geschieht üblicherweise durch Zugabe niedermolekularer, reaktiver Verbindungen wie z.B. Monoamin (DE-A 2 633 293), Monoisocyanat oder Acetanhydrid. (DE-A 2 500 921, EP-A 129 396), durch Zugabe reaktiver monofunktioneller Alkohole wie Methanol oder durch Zugabe anderer kettenabstoppend wirkender Verbindungen wie z.B. Butanonoxim (DE-A 3 142 706).

In der technischen Praxis wird dabei in der Regel ein gewisser Überschuß an Abstoppsreagenz zugegeben, um eine sichere Abstopfung zu gewährleisten. Dieser Überschuß kann sich jedoch negativ auf Beschichtungseigenschaften auswirken, was sich z.B. durch Geruchsbelästigung, durch Ausschwitzen, durch Haftungsprobleme

sowie durch Bildung von Fehlstellen im Film durch Blasen und Kraterbildung bemerkbar machen kann. Auch die Lagerstabilität solcher Lösungen kann dadurch beeinträchtigt werden. Überschüssiges freies Monoamin, Monoisocyanat oder auch überschüssiger reaktiver Monoalkohol kann durch schleichende Reaktion mit Urethan- oder Esterbindungen im Polymer, insbesondere während der in der Praxis un
5 unvermeidlichen Lagerzeiten, zu erheblichen Viskositätsänderungen, bis hin zu gravierenden Abbauerscheinungen, verbunden mit einem Verlust der Eigenschaften, führen.

10 Da Polyurethanlösungen in der Regel keine reaktiven Endgruppen mehr aufweisen, erfolgt nach der Applikation lediglich eine physikalische Trocknung. Eine chemische Vernetzung über reaktive Gruppen am Kettenende zur Ausbildung sehr hochmolekularer Polymerer mit verbessertem Eigenschaftsniveau ist so nicht mehr mög
15 lich.

Aus der DE-A 3 401 753 sind Polyurethanlösungen mit endständigen aromatischen Aminogruppen bekannt, die für eine spätere Vernetzungsreaktion zur Verfügung stehen. Dieses erfordert jedoch die nachträgliche Zugabe eines Reaktionspartners.

20 Die JP 0 8253 545 beschreibt vernetzbare Urethanharzzusammensetzungen, die Verbindungen mit zwei isocyanatreaktiven Gruppen und einer hydrolysierbaren Silylgruppe enthalten. Die Urethanharze enthalten ausschließlich seitenständig gebundene Silylgruppen. Dies führt zu vernetzten Klebstoffen oder Beschichtungen mit hoher Härte, jedoch nur geringer Elastizität bzw. Dehnfähigkeit. Verbindungen mit zwei
25 isocyanatreaktiven Gruppen und einer hydrolysierbaren Gruppe sind zudem als Abstoppsreagenz ungeeignet.

Aufgabe der Erfindung war es daher, Polyurethanlösungen zur Verfügung zu stellen, die die genannten Nachteile nicht aufweisen. Es sollen insbesondere Polyurethanlösungen zur Verfügung gestellt werden, die Polyurethane mit hohen Molekulargewichten enthalten, sicher herstellbar und abstoppbar sind und die zudem bei der Ver
30

wendung in Beschichtungen keine Probleme durch Geruchsbelästigung, Ausschwitzen, unzureichende Haftung oder nicht ausreichende Filmoptik verursachen. Dabei muß sichergestellt sein, daß sich eventuell zugesetzte überschüssige Mengen an Abstopper nicht negativ auf die Lagerstabilität der Lösung und auf die Eigenschaften der Beschichtung auswirken und auch keine gesundheitsschädlichen Auswirkung auf Verarbeiter und Anwender zu erwarten sind.

Überraschender Weise wurde nun gefunden, daß Polyurethanlösungen, die Verbindungen mit einer isocyanatreaktiven Gruppe und mindestens einer Alkoxysilangruppe als Abstopper eingebaut enthalten, die gestellten Anforderungen erfüllen. Überraschenderweise wurde darüber hinaus auch eine verbesserte Hydrolysebeständigkeit, eine sehr gute Haftung und ein besonders angenehmer Griff bei Beschichtungen auf Basis der erfindungsgemäßen Polyurethanlösungen gefunden. Überraschender Weise wurde auch gefunden, daß die erfindungsgemäßen Polyurethanlösungen zur Herstellung hochwertiger Beschichtungen mit hoher Wasserdampfdurchlässigkeit, und einem damit verbundenen, ausgezeichneten Tragekomfort sehr gut geeignet sind. Die erfindungsgemäßen Beschichtungen vereinen dabei eine hohe Wasserdampfdurchlässigkeit mit einer sehr guten Wasserfestigkeit bzw. Naßechtheit und einer relativ niedrigen Wasserquellung.

Polyurethanlösungen, die eine Verbindung mit einer isocyanatreaktiven Gruppe und einer Alkoxysilangruppe als Abstopper und zusätzlich eine Verbindung mit mindestens zwei isocyanatreaktiven Gruppen und mindestens einer Alkoxysilanstruktureinheit in geringen Mengen eingebaut enthalten, führen überraschenderweise ebenfalls zu Beschichtungen, die die oben aufgeführten Anforderungen erfüllen und darüber hinaus sowohl eine ausgezeichnete Filmmechanik, insbesondere eine hoher Dehnfähigkeit und Elastizität, als auch gleichzeitig sehr hohe Schmelz- bzw. Erweichungstemperaturen aufweisen, was für viele Anwendungen, z.B. in der Textilbeschichtung, sehr vorteilhaft ist.

30

Polyurethanlösungen, die als Abstopper ein Asparaginsäureesterstruktureinheiten enthaltendes Umsetzungsprodukt einer Verbindung mit einer primären Aminogruppe und mindestens einer Alkoxysilangruppe mit einem Maleinsäuredialkylester enthalten, erfüllen überraschenderweise trotz der bekannten verringerten Reaktivität der Asparaginsäureesterstruktureinheiten ebenfalls die oben genannten Anforderungen. Sie weisen darüber hinaus den weiteren Vorteil auf, daß auch größere Mengen Abstopper, auch zu einem sehr frühen Reaktionszeitpunkt und auch ohne Anwesenheit von organischen Lösemitteln ohne die Gefahr der Bildung schwerlöslicher bzw. unlöslicher Harnstoffe oder Gelpartikel eingesetzt werden. Weiterhin können zum anderen überraschenderweise Beschichtungen erhalten werden, die neben einer ausgezeichneten Filmmechanik einen exzellenten, besonders weichen Griff und einen sehr hohen Tragekomfort aufweisen, was für viele Anwendungen sehr wichtig ist.

Gegenstand der Erfindung sind somit Polyurethanlösungen mit Alkoxysilanstruktureinheiten, dadurch gekennzeichnet, daß sie organisch gelöste Umsetzungsprodukte sind,

- a) mindestens eines, mindestens difunktionellen Polyols des Molekulargewichtes 500 bis 16 000,
- b) mindestens eines, mindestens difunktionellen Polyisocyanates des Molekulargewichtes 140 bis 1 500,
- c) mindestens eines niedermolekularen, mindestens difunktionellen Alkohols und/oder Amins des Molekulargewichtes 32 bis 500,
- d) mindestens einer, mindestens eine Alkoxysilangruppe und eine isocyanatreaktive Gruppe enthaltenden Verbindung und
- e) gegebenenfalls einer monofunktionellen Substanz mit einer Amino-, Alkohol- oder Oximgruppe,

wobei die Menge an Abstopperäquivalenten aus Komponente d) mindestens 50 % der gesamten Abstoppermengung aus d) und e) beträgt.

5 Ein bevorzugter Gegenstand der Erfindung sind Polyurethanlösungen mit Alkoxysilanstruktureinheiten, dadurch gekennzeichnet, daß sie organisch gelöste Umsetzungsprodukte sind

- 10 a) 40 bis 92 Gew.-% mindestens eines, mindestens difunktionellen Polyols des Molekulargewichtes 500 bis 16000,
- b) 7 bis 50 Gew.-% mindestens eines, mindestens difunktionellen Polyisocyanates des Molekulargewichtes 140 bis 1 500,
- 15 c) 0,5 bis 20 Gew.-% mindestens eines niedermolekularen, mindestens difunktionellen Alkohols und/oder Amins des Molekulargewichtes 32 bis 500,
- d) 0,1 bis 5 Gew.-% mindestens einer, mindestens eine Alkoxysilangruppe und eine isocyanatreaktive Gruppe enthaltenden Verbindung und
- 20 e) gegebenenfalls einer monofunktionellen Substanz mit einer Amino-, Alkohol- oder Oximgruppe,

wobei die Menge an Abstopperäquivalenten aus Komponente d) mindestens 75 % der gesamten Abstoppermengung aus d) und e) beträgt.

25

Ein besonders bevorzugter Gegenstand der Erfindung sind Polyurethanlösungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie organisch gelöste Umsetzungsprodukte sind

- 30 a) 47 bis 88 Gew.-% mindestens eines, mindestens difunktionellen Polyols des Molekulargewichtes 500 bis 16 000,

- b) 10 bis 40 Gew.-% mindestens eines, mindestens difunktionellen Polyisocyanates des Molekulargewichtes 140 bis 1 500,
- 5 c) 0,8 bis 17 Gew.-% mindestens eines niedermolekularen, mindestens difunktionellen Alkohols und/oder Amins des Molekulargewichtes 32 bis 500,
- d) 0,2 bis 3,0 Gew.-% einer eine Alkoxysilangruppe und eine isocyanatreaktive Gruppe enthaltenden Verbindung und
- 10 e) 0-0,5 Gew.-% einer monofunktionellen Substanz mit einer Amino-, Alkohol- oder Oximgruppe,

wobei die Menge am Abstopperäquivalenten aus Komponente d) mindestens 95 %
15 der gesamten Abstoppermengung aus d) und e) beträgt.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanlösungen mit Alkoxysilanstruktureinheiten, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst aus mindestens einem Polyol a), mindestens einem difunktionellen Polyisocyanates b) gegebenenfalls unter Mitverwendung einer niedermolekularen Komponente c) in einer ein- oder zweistufigen Reaktion ein isocyanatfunktionelles Polyurethan hergestellt wird, welches dann gegebenenfalls in einem weiteren Reaktionsschritt durch Umsetzung mit einer mindestens difunktionellen Komponente c) einen weiteren Molekulargewichtsaufbau erfährt und in einem abschließenden Reaktionsschritt mit mindestens einer eine Alkoxysilangruppe und eine isocyanatreaktive Gruppe enthaltenden Verbindung d), gegebenenfalls unter Mitverwendung einer monofunktionellen Komponente e) zu einem keine freien Isocyanatgruppen mehr aufweisenden hochmolekularen Polyurethan mit Alkoxysilanstruktureinheiten umgesetzt wird, wobei entweder vor, während oder nach dem ersten Reaktionsschritt soviel organisches Lösemittel zugesetzt wird, das die resultierende Polyurethanlösung mit Alkoxysilanendgruppen einen Festkörpergehalt von 9 bis 65 Gew.-% aufweist.

20

25

30

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung von Alkoxysilanstruktureinheiten aufweisenden Polyurethanlösungen in Lacken, Beschichtungen, Dichtstoffen und/oder Klebstoffen.

5

Die Bezeichnung Polyurethanlösung schließt auch Polyurethan-Polyharnstoff-Lösungen und auch Lösungen ein, die z.B. Trimerisat-, Uretidion-, Allophanat-, und/oder Biuretstruktureinheiten in untergeordneten Mengen neben Urethan- und/oder Harnstoffstruktureinheiten enthalten. Die Lösungen sind in der Regel klar, es sind jedoch auch Lösungen eingeschlossen, die ein trübes bzw. opakes Aussehen aufweisen, dies ist jedoch weniger bevorzugt.

10

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanlösungen geeignete Polyolkomponenten a) sind z.B. Polyesterpolyole (z.B. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S. 62-65). Geeignete Rohstoffe zur Herstellung dieser Polyesterpolyole sind difunktionelle Alkohole wie Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, 1,3-, 1,4-, 2,3-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Trimethylhexandiol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, hydrierte Bisphenole, Trimethylpentandiol, Diethylendiglykol, Dipropylendiglykol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol und difunktionelle Carbonsäuren bzw. deren Anhydride wie Adipinsäure, Phthalsäure(anhydrid), Isophthalsäure, Maleinsäure(anhydrid), Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure(anhydrid), Hexahydrophthalsäure(anhydrid), Bernsteinsäure(anhydrid), Fumarsäure, Azelainsäure, Dimerfettsäuren. Ebenfalls zur Mitverwendung in untergeordneten Mengen geeignete Polyesterrohstoffe sind Monocarbonsäuren wie Benzoesäure, 2-Ethylhexansäure, Ölsäure, Sojaölfettsäure, Stearinfettsäure, Erdnußölfettsäure, Leinölfettsäure, Nonansäure, Cyclohexanmonocarbonsäure, Isononansäure, Sorbinsäure, Konjuenfettsäure, höherfunktionelle Carbonsäuren oder Alkohole wie Trimellithsäure(anhydrid), Butantetracarbonsäure, Trimerfettsäuren, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Rizinusöl, Dipentaerythrit und andere nicht namentlich genannte Polyesterrohstoffe.

15

20

25
30

Ebenfalls geeignete Polyolkomponenten a) sind Polycarbonatdiole die z.B. durch Umsetzung von Diphenyl- oder Dimethylcarbonat mit niedermolekularen Di- oder Triolen bzw. epsilon-Caprolacton-modifizierten Di- oder Triolen erhalten werden können.

5

Ebenfalls geeignete Polyolkomponenten a) sind hydroxyfunktionelle Silicone bzw. Polysiloxane wie z.B. Baysilon® OF (Bayer AG).

10 Ebenfalls geeignet sind Polyesterdiole auf Lactonbasis, wobei es sich um Homo- oder Mischpolymerisate von Lactonen, bevorzugt um endständige Hydroxylgruppen aufweisende Anlagerungsprodukte von Lactonen wie z.B. epsilon-Caprolacton oder gamma-Butyrolacton an difunktionelle Startermoleküle handelt. Geeignete Startermoleküle können die oben genannten Diole, aber auch niedermolekulare Polyester- oder Polyetherdiole sein. Anstelle der Polymerisate von Lactonen können auch die
15 entsprechenden Hydroxycarbonsäuren eingesetzt werden.

Ebenfalls geeignete Polyolkomponenten a) sind Polyetherpolyole. Sie sind z.B. durch Polymerisation von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Tetrahydrofuran mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von BF_3 oder basischen Katalysatoren oder aber durch Anlagerung dieser Verbindungen gegebenenfalls auch im Gemisch oder nacheinander,
20 an Starterkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie Alkohole, Amine, Aminoalkohole oder Wasser erhältlich.

Die genannten Polyolkomponenten a) können auch als Mischungen, gegebenenfalls
25 auch zusammen mit anderen Polyolen a) wie z.B. Polyesteramiden, Polyetherestern, Polyacrylaten, Polyolen auf Epoxidharzbasis, eingesetzt werden.

Die Hydroxylzahl der Polyole a) liegt bei 5 bis 350, vorzugsweise bei 8 bis 200 mg KOH/g Substanz. Die Molekulargewichte der Polyole a) liegen zwischen 500 und
30 25 000, vorzugsweise zwischen 500 und 15 000, wobei in einer bevorzugten Aus-

führungsform zumindest teilweise Polyole a) mit einem Molekulargewicht von >9 000 g/Mol eingesetzt werden.

5 Bevorzugt werden als Komponente a) hydrolysestabile Polyole des Molekulargewichtes 300 bis 3 500, insbesondere 900 bis 2 500, bestehend insbesondere zu mindestens 50 % aus Polycarbonatdiolen, welche zusammen mit Tetrahydrofuran-
diolen und/oder di- bzw. trifunktionellen Polyethern auf Propylenoxid- bzw. Pro-
pylenoxid-/Ethylenoxidbasis bzw. Mischungen der genannten hydrolysestabilen
10 Polyole eingesetzt werden können, wobei bei Verwendung trifunktioneller Polyether-
polyole diese höchstens in Mengen bis zu 4 Gew.-% bezogen auf den Gesamtfest-
stoffgehalt des Polymers eingesetzt werden. Diese hydrolysestabilen Polyole können
auch zusammen mit Polyesterpolyolen, vorzugsweise Polyesterpolyolen mit ver-
gleichsweiser guter Hydrolysestabilität, wie z.B. Polyester auf Basis Phthalsäurean-
hydrid, Isophthalsäure, Dimerfettsäure, Hexandiol und/oder Neopentylglykol einge-
15 setzt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden als Komponente a) hy-
drophile Polyole, wie z.B. Ethylenoxidpolyether, Ethylenoxid-/Propylenoxidpoly-
ether oder Polyester auf Basis von Triethylenglykol oder Tetraethylenglykol und Di-
20 carbonsäuren in solchen Mengen eingesetzt, daß damit hergestellte Beschichtung
wasserdampfdurchlässig sind. Als Komponente a) sind dann vorzugsweise 10 bis
60 Gew.-% hydrophile Polyole neben 23 bis 50 Gew.-% nichthydrophilen Polyolen,
jeweils bezogen auf Gesamtfeststoffgehalt des Polyurethans, enthalten, wobei die
Gesamtmenge Komponente a) maximal 92 Gew.-% des Gesamtfeststoffgehaltes des
25 Polyurethans beträgt.

Entsprechende Polyurethanlösungen sind zur Herstellung hochwertiger Be-
schichtungen mit hoher Wasserdampfdurchlässigkeit und dem damit verbundenen,
ausgezeichneten Tragekomfort sehr gut geeignet. Die erfindungsgemäßen Be-
30 schichtungen vereinen dabei eine hohe Wasserdampfdurchlässigkeit mit einer sehr
guten Wasserfestigkeit bzw. Naßechtheit und einer relativ niedrigen Wasserquellung.

Der Gesamtanteil an hydrophilen Bestandteilen - Polyole a) und gegebenenfalls hydrophile Diole bzw. Diamine c)- beträgt dabei bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt der Polyurethanlösung 10 bis 60, vorzugsweise 20 bis 45 Gew.-%.

5

Die Komponente b) besteht aus mindestens einem organischen, mindestens difunktionellen Polyisocyanat des Molekulargewichtes 140 bis 1500, vorzugsweise 168 bis 500. Geeignet sind z.B. Hexamethylendiisocyanat (HDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan (H12MDI), 1,4-Butandiisocyanat, H₆-2,4- und/oder 2,6-Diisocyanato-toluol, Hexahydrodiisocyanatoxylool, 2,4- oder 2,6- Diisocyanatotoluol (TDI), Xylylendiisocyanat und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan (MDI). Ebenfalls mit verwendet werden können an sich bekannte Polyisocyanate auf Basis der genannten und auch anderer Isocyanate mit Uretdion-, Biuret-, Isocyanurat-, Iminoxadiazindion- oder Urethanstruktureinheiten, dies ist jedoch nicht bevorzugt.

15

Bevorzugt ist die ausschließliche Verwendung von aliphatischen und/oder cycloaliphatischen difunktionellen Isocyanaten des Molekulargewichtes 168 bis 262 wie Isophorondiisocyanat und/oder Hexamethylendiisocyanat und/oder Diisocyanatodicyclohexylmethan (Desmodur[®] W, Bayer AG) und/oder H₆-2,4- und/oder 2,6-Diisocyanatotoluol, wobei besonders bevorzugt die Komponente b) zu mindestens 75 Gew.-% aus Isophorondiisocyanat oder H₆-2,4- und/oder 2,6-Diisocyanatotoluol besteht.

20

Bevorzugt ist ebenfalls die ausschließliche Verwendung von aromatischen Diisocyanaten des Molekulargewichtes 174 bis 280, insbesondere 2,4- und/oder 2,6-Diisocyanatotoluol und/oder 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform werden allophanatgruppenhaltige, difunktionelle Isocyanate als Komponente b) eingesetzt. Solche Komponenten werden erhalten, indem ein Diisocyanat, vorzugsweise aromatische Diisocyanate wie z.B.

30

MDI oder TDI mit aliphatischen, linearen Monoalkoholen mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen wie z.B. n-Butanol, Hexanol, 2-Ethylhexanol oder Stearylalkohol gegebenenfalls unter Verwendung geeigneter Katalysatoren wie z.B. Zinkacetylacetonat bei Temperaturen von z.B. 40 bis 110°C unter Allophanatbildung umgesetzt werden.

5 Dabei führt die Umsetzung von 2 Molekülen Diisocyanat mit einem Molekül Monoalkohol zur Bildung eines Diisocyanates mit einer Allophanatstruktureinheit, wobei auch höhere Homologe gebildet werden können. Es ist auch möglich die Allophanatbildung in situ bei dem Aufbau des erfindungsgemäßen Polyurethans durchzuführen. Die Mitverwendung allophanatgruppenhaltiger Diisocyanate führt

10 überraschenderweise zu Polyurethanen, die die Herstellung von Beschichtungen mit besonders guten Beständigkeitseigenschaften z.B. gegen Lösemiteleinwirkung oder Wasser und einem angenehmen Griff ermöglichen.

Bei der Komponente c) handelt es sich um mindestens eine niedermolekulare Verbindungen des Molekulargewichtsbereiches 32 bis 500 mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen. Diese reaktiven Gruppen sind vorzugsweise Hydroxyl- und/oder primäre bzw. sekundäre Aminogruppen.

15

Geeignete Komponenten c) sind z.B. Ethylenglykol, 1,2- bzw. 1,3-Propylenglykol, 20 1,4-Butan-diol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, Trimethylpentandiol, Trimethylolpropan, Glycerin, das Umsetzungsprodukt aus 2 Mol Propylencarbonat und 1 Mol Hydrazin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Isophorondiamin, Hexamethylendiamin, Acetonazin, 4,4-Diaminodicyclo-hexylmethan, Hydroxyethylethylendiamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Isopropanolamin, Diisopropanolamin, N-Methylethanolamin, Aminomethylpropanol, Hydrazin(hydrat), Propylendiamin, Dimethylethylendiamin, Adipinsäuredihydrazid, 2-Aminoethylaminoethan-sulphonat, das 25 1:1-Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und Isophorondiamin oder Ethylendiamin, Dimethylolessigsäure, 2,2'-Dimethylolpropionsäure, 2,2'-Dimethylolbuttersäure, 2,2'-Dimethylolpentansäure, gegebenenfalls Ethergruppen aufweisenden Sulphonatdiolen der in der US-A 4 108 814 beschriebenen Art, aminofunktionelle Sulphonate mit

30 ein oder zwei Aminogruppen, N-2-(aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan.

Wird eine Komponente c) im ersten, einstufig oder zweistufig durchgeführten Reaktionsschritt mitverwendet, so werden vorzugsweise dihydroxyfunktionelle Verbindungen, insbesondere Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol oder Ethergruppen aufweisende Sulphonatdiole eingesetzt.

Wird eine Komponente c), vorzugsweise nach Zugabe von Lösemittel im zweiten Reaktionsschritt eingesetzt, so werden vorzugsweise diaminofunktionelle Verbindungen, insbesondere Ethylendiamin, Isophorondiamin, 4,4-Diaminodicyclohexymethan, Hydrazin(hydrat), Adipinsäuredihydrazid, 2-Aminoethylaminoethansulphonat eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden Alkoxysilangruppen enthaltende, diaminofunktionelle Komponenten c) als Kettenverlängerer, vorzugsweise in Mengen bis 2 Gew.-%, mit verwendet. Die Verwendung größerer Mengen solcher Komponenten c) führt überraschenderweise zu Polyurethanlösungen, die bei Verwendung als Beschichtungen eine zu hohe Härte, eine zu geringe Dehnfähigkeit bzw. Elastizität, vor allem bei niedrigen Temperaturen, und einen relativ harten, kalten und eher unangenehmen Griff ergeben.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Komponente c) hydrophile, Salzgruppen aufweisende difunktionelle Verbindungen der oben genannten Art in Mengen von 2 bis 16 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2,5 bis 13 Gew.-% gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Polyolen a) eingesetzt, um entsprechenden Beschichtungen wasserdampfdurchlässigen Charakter zu verleihen.

Besonders bevorzugt werden dabei hydrophile Komponenten c) zusammen mit den oben genannten hydrophilen Polyolen a) eingesetzt. Dadurch können Beschichtungen mit besonders hoher Wasserdampfdurchlässigkeit hergestellt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Komponente c) Hydrazin(hydrat), Adipinsäuredihydrazid und/oder das Umsetzungsprodukt aus 2 Mol Propylen-carbonat und 1 Mol Hydrazin in Mengen von 0,1 bis 4,5 Gew.-% mitverwendet. Damit können Polyurethanlösungen mit besonders hoher Thermo- und Verfärbungs-
5 stabilität erhalten werden.

Als Komponente d) geeignete Alkoxysilane sind Aminoalkylsiloxane wie z.B. 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-Amino-propyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltributoxysilan, 2-Aminoethyltriethoxysilan, 2-Amino-ethyltrimethoxysilan, 2-Amino-ethyltributoxysilan, 4-Aminobutyltriethoxysilan, 4-Amino-butyltrimethoxysilan, Umsetzungsprodukte der genannten Alkoxysilane mit Maleinsäuredialkylestern wie z.B Maleinsäurediethylester, Maleinsäuredimethylester oder Maleinsäuredibutylester, N-Phenylaminopropyltrimethoxysilan, Bis-(3-trimethoxysilylpropyl)amin, Ver-
10 bindungen der genannten Art, bei der eine oder zwei der Alkoxygruppen durch Alkylgruppen ersetzt sind und Mischungen der genannten und auch anderen Alkoxy-
15 silane.

Komponenten d) werden in Mengen von 0,1 bis 5, vorzugsweise von 0,2 bis 3,0, be-
sonders bevorzugt von 0,3 bis 1,3 Gew.-% eingesetzt.
20

In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der rechnerisch ermittelte Gehalt des Feststoffes der Polyurethanlösungen an $-Si(O-)_3$ Struktureinheiten weniger als 1,2 Gew.-%. Damit können z.B. Beschichtungen für Textilien und Leder mit hohem mechanischem Eigenschaftsniveau, insbesondere betreffend Dehnfähigkeit und
25 Elastizität, und angenehm weichen Griff erhalten werden. Höhere Anteile an diesen Struktureinheiten führen zu Beschichtungen, die diese gewünschten Eigenschaften nur noch im reduzierten Maß zeigen.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Komponente d) ein mono-
30 funktionelles Alkoxysilan in Mengen von 0,3 bis 1,3 Gew.-% zusammen mit 0,1 bis 2,0 Gew.-% eines diaminofunktionellen Alkoxysilans Komponente c) eingesetzt, wo-

bei die Anzahl der endständigen Alkoxysilangruppen mindestens 50 Gew.-% aller eingebauten Alkoxysilangruppen betragen muß. Entsprechende Polyurethanlösungen, führen überraschenderweise ebenfalls zu Beschichtungen, die die gestellten Anforderungen erfüllen und darüber hinaus sowohl eine ausgezeichnete Filmmechanik, insbesondere eine hoher Dehnfähigkeit und Elastizität, als auch gleichzeitig sehr hohe Schmelz- bzw. Erweichungstemperaturen aufweisen, was für viele Anwendungen, z.B. in der Textilbeschichtung, sehr vorteilhaft ist.

Bei höheren Anteilen an seitenständigen Alkoxysilanstruktureinheiten resultieren dagegen Beschichtungen, die überraschenderweise deutlich weniger elastisch und dehnfähig sind, sowie einen eher unangenehmen, kalten Griff aufweisen. In den Haftungseigenschaften müssen dann ebenfalls häufig Abstriche gemacht werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird als Komponente d) ein monoaminofunktionelles Umsetzungsprodukte eines monoaminofunktionellen Alkoxysilans mit 0,5 bis 1,1, vorzugsweise 0,9 bis 1,05 Äquivalenten Maleinsäurealkylestern, gegebenenfalls zusammen mit einem diaminofunktionellen Alkoxysilan, eingesetzt.

Polyurethanlösungen, die als Abstopper ein Asparaginsäureesterstruktureinheiten enthaltendes Umsetzungsprodukt einer Verbindung mit einer primären Aminogruppe und mindestens einer Alkoxysilangruppe mit einem Maleinsäuredialkylester und zusätzlich eine diaminofunktionelle, Alkoxysilanstrukturen aufweisende Verbindung in untergeordneter Menge aufweisen, sind ebenfalls sehr gut z.B. zur Herstellung von hochwertigen Beschichtungen geeignet.

Geeignete gegebenfalls bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanlösungen mitzuverwendete monofunktionelle Blockierungsmittel e) können z.B. sein: Butanonoxim, Cyclohexanonoxim, Acetonoxim, Malonester, Triazol, Dimethylpyrazol, monofunktionelle Amine wie z.B. Dibutylamin, Diisopropylamin, monofunktionelle Alkohole wie z.B. Ethanol. Falls Komponenten e) eingesetzt werden, ge-

schiebt dies vorzugsweise derart, daß zunächst Komponente e) und im Anschluß daran Komponente d) zugegeben wird. Dadurch wird sichergestellt, daß keine nicht-umgesetzte Komponenten e) in den erfindungsgemäßen Polyurethanlösungen mehr enthalten sind.

5

Die Menge an Alkoxysilangruppen enthaltenden Abstopperreagenzien d) bezogen auf die gesamte Abstoppermenge d) und e) beträgt mindestens 50, vorzugsweise 75, ganz besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-%.

10

Die erfindungsgemäßen Polyurethanlösungen mit Alkoxysilangruppen zeigen bei Raumtemperatur bis zu 75°C eine praxisgerechte Lagerstabilität. Nach der Applikation erfolgt die Trocknung bei Raumtemperatur bis 200°C, vorzugsweise bei 60 bis 160°C.

15

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanlösungen mit Alkoxysilangruppen erfolgt derart, daß zunächst aus mindestens einem Polyol a), mindestens einem difunktionellen Polyisocyanat b) gegebenenfalls unter Mitverwendung einer niedermolekularen hydroxyfunktionellen Komponente c) in einer ein- oder zwei-

20

stufigen Reaktion ein isocyanatfunktionelles Polyurethan hergestellt wird, welches dann gegebenenfalls in einem weiteren Reaktionsschritt durch Umsetzung mit einer mindestens difunktionellen Komponente c) gegebenenfalls unter Mitverwendung einer mindestens diaminofunktionellen Alkoxysilangruppen enthaltenden Komponente d) einen weiteren Molekulargewichtsaufbau erfährt und in einem abschließenden

25

Reaktionsschritt mit einer monoaminofunktionellen Alkoxysilangruppen enthaltenden Komponente d), gegebenenfalls unter Mitverwendung einer monofunktionellen Komponente e) zu einem keine freien Isocyanatgruppen mehr aufweisenden hochmolekularen Polyurethan mit Alkoxysilanendgruppen umgesetzt wird, wobei entweder vor, während oder nach dem ersten Reaktionsschritt soviel organisches Lösemittel zugesetzt wird, das die resultierende Polyurethanlösung mit

30

Alkoxysilanendgruppen einen Festkörpergehalt von 9 bis 65 Gew.-% aufweist.

In einer Verfahrensvariante kann auch eine einstufige Umsetzung aller Komponenten a), b) und gegebenenfalls c) zu einem isocyanatfunktionellen hochmolekularen Polyurethan, üblicherweise in Anwesenheit geeigneter Lösemittel durchgeführt werden, wobei gegebenenfalls durch geringes Nachsetzen von Polyisocyanat b) und/oder niedermolekulare difunktionelle Komponente c) die gewünschte Viskosität und damit das zur Erzielung der erforderlichen Eigenschaften nötige Molekulargewicht erreicht wird und wobei anschließend die Kettenabbruchreaktion durch Zugabe eines monoaminofunktionellen Alkoxysilans erfolgt. Bei dieser Verfahrensvariante werden vorzugsweise monoaminofunktionelle Alkoxysilane in Mengen von 0,3 bis 1,3 Gew.-% eingesetzt.

Die Umsetzung der Komponenten erfolgt in der Regel bei Raumtemperatur bis 120°C, wobei üblicherweise zu Beginn der Herstellung die Umsetzung bei höherer Temperatur, z.B. bei 60 bis 120° C und am Ende bei der Kettenverlängerung bis Kettenabbruchreaktion die Umsetzung bei niedrigeren Temperaturen, z.B. bei Raumtemperatur bis 60° C vorgenommen wird.

Die Umsetzung der Komponenten kann unter Zusatz von üblichen Katalysatoren wie z.B. Dibutylzinn-dilaurat, Zinn-2-octoat, Dibutylzinnoxid oder Diazabicyclononan durchgeführt werden.

Geeignete Lösemittel zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanlösungen sind z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Methyl-ethylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon, Toluol, Xylol, tert. Butanol, Isopropanol, Ethylacetat, Butylacetat, Methoxypropanol, Butylglykol, Methoxypropylacetat, Isobutanol. Die Auswahl von Art, Menge und Zeitpunkt der Zugabe des Lösemittels bzw. der Lösemittelgemische muß derart gewählt werden, daß die Löslichkeit des Endproduktes bzw. der Zwischenstufen gegeben ist, die Viskositäten in einem technisch beherrschbaren Rahmen, d.h. üblicherweise < 200 000 mPas (23°C), liegen und eine Reaktion der Lösemittel mit den Rohstoffen des Polyurethans weitestgehend ausgeschlossen ist. Das heißt z.B., daß alkoholische Lösemittel erst dann ver-

wendet werden sollten, wenn bei der Herstellung des Polyurethans nur noch Iso-
cyanat-Amin-Reaktionen bzw. vergleichbar schnell ablaufende Reaktionen statt-
finden.

- 5 Die Festkörpergehalt der erfindungsgemäßen Polyurethanlösungen liegen bei 9 bis
65, vorzugsweise bei 20 bis 50 Gew.-%.

Die Viskositäten der erfindungsgemäßen Polyurethanlösungen liegen bei 1 000 bis
200 000 mPas (23°C), vorzugsweise bei 3 000 bis 80 000 mPas (23 °C).

10

Die Molekulargewichte der erfindungsgemäßen Polyurethanlösungen können z.B.
durch Gelpermeationschromatographie bestimmt werden. Sie liegen zwischen 4 000
und 500 000, vorzugsweise zwischen 25 000 und 250 000 g/Mol.

- 15 Vor, während oder nach der Herstellung bzw. vor oder während der Anwendung der
erfindungsgemäßen Polyurethanlösungen können übliche Hilfs- und Zusatzmittel zu-
gegeben werden wie z.B. Stabilisatoren, Lichtschutzmittel, Verlaufshilfsmittel,
Mattierungsmittel, Thermostabilisatoren, Trennmittel, Antioxidantien, UV-Absorber,
HALS-Wirkstoffe, Entschäumer, Haftvermittler, Antistatika, Konservierungsmittel,
20 Katalysatoren.

- Die erfindungsgemäßen Polyurethanlösungen mit Alkoxysilanstruktureinheiten
eignen sich für die Verwendung in Lacken, Beschichtungen, Dichtmassen, Druck-
farben und Klebstoffen. Sie können dabei alleine und/oder nach Zusatz der üblichen
25 Hilfsmittel, Zusatzmittel, Pigmente, Füllstoffe, Weichmacher, Löse- und Ver-
dünnungsmittel und/oder in Kombination mit anderen Polymeren bzw. Polymer-
lösungen oder Oligomeren wie z.B. Polyurethanlösungen, Polyhamstofflösungen,
Polyurethan-Polyhamstofflösungen, Co- und Homopolymerisatlösungen, Chlorkaut-
schuklösungen, Nitrocelluloselösungen, Celluloseacetat/butyratlösungen, Polyacryl-
30 atlösungen, Polyether(lösungen), Polyamidlösungen, Polyepoxid(lösungen), Poly-
ester(lösungen), Polyisocyanat(lösungen), Melamin-Aldehyd-Harz(lösungen), Harn-

stoffharz(lösungen), Polybutadienlösungen oder Polyolefinlösungen verwendet werden.

5 Geeignete Anwendungsbereiche sind z.B. die Textilbeschichtung, die Lederbeschichtung, die Kunstlederbeschichtung, Kunststoffbeschichtung und -lackierung, Metallackierung, Lackieren und Beschichten von Holz, Holzwerkstoffen und Möbeln, Beschichtung und Lackierung mineralischer Untergründe aller Art, Straßenmarkierungsfarben. Die erfindungsgemäßen Poly-urethanlösungen können dabei z.B. als Grundierung, Zwischenschicht, Füller, Basislack, Decklack, Klarlack, Einschicht-
10 lack, mikroporöse Beschichtung, Haftgrund, Deckstrich, Finish, Direktstrich, Zwischenstrich, Schaumstrich eingesetzt werden.

Die Applikation kann nach allen technisch angewandten Verfahren erfolgen, wie z.B. Gießen, Tauchen, Walzen, Rollen, Streichen, Spritzen, Rakeln oder Koagulation.

Beispiele

Beispiel 1

5 In einem 3-l-Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl- und Heizvorrichtung werden 520 g eines difunktionellen Propylenoxidpolyethers mit dem Molekulargewicht 2 000 g/Mol eingewogen und auf 60°C erwärmt. Dann werden 205 g 4,4'-MDI (Desmodur 44M, Bayer AG) zugegeben und bei 70°C solange umgesetzt, bis der theoretische Isocyanatwert erreicht bzw. leicht unterschritten worden ist. Dann
10 werden 182 g Dimethylformamid zugegeben und das Polymer gelöst. Dann werden bei 50° C 39,8 g Butandiol-1,4 in 30 Minuten und anschließend weitere 271 g Dimethylformamid zugegeben. Nachdem der theoretische Isocyanatwert erreicht ist, werden 403 g Methylethylketon und 400 g Toluol zugegeben und auf 30°C abgekühlt. In einem separaten Gefäß wird eine Kettenverlängerungslösung aus 15,6 g Iso-
15 phorondiamin und 104 g Toluol hergestellt. 60 % dieser Lösung wird auf einmal zur isocyanatfunktionellen Polyurethanlösung gegeben. Über IR-Spektroskopie wird dabei der Abfall des Isocyanatgehaltes verfolgt. Durch Zugabe kleiner Mengen der Kettenverlängerungslösung in mehreren Schritten (insgesamt werden weitere 15 % der Kettenverlängerungslösung zugegeben) wird das Molekulargewicht, indirekt über
20 die Viskositätsmessungen bestimmt, aufgebaut. Nachdem eine Viskosität von ca. 16 000 mPas erreicht ist, wird zum Abbruch der Reaktion 18,6 g eines 1:1 Umsetzungsproduktes aus 3-Aminopropyltriethoxysilan und Maleinsäurediethylester zugegeben und solange gerührt, bis keine Isocyanatgruppen mehr nachweisbar sind. Man erhält ein 35 %ige Polyurethanlösung mit endständigen Alkoxysilanstrukturein-
25 heiten, die Viskosität beträgt 15 000 mPas.

Während einer Raumtemperaturlagerung im geschlossenen Gefäß über 3 Monate blieb die Viskosität konstant, nach einer Lagerung im geschlossenen Gefäß bei 60°C über 4 Wochen wurde eine Viskosität von 16 000 mPas festgestellt. Damit ist eine
30 praxisgerechte Viskositätsstabilität gegeben.

Die anwendungstechnische Prüfung als Beschichtungsfilm (Filmstärke 45 g/m²) ergab folgende Werte:

Modul 100%: 2,1 MPa

Zugfestigkeit/Bruchdehnung (trocken): 14,3 MPa/790 %

5 Zugfestigkeit/Bruchdehnung (naß): 14,0 MPa 730 %

Volumenquellung mit Ethylacetat: 350 %

Schmelzpunkt: 155 °C

10 Dies sind typische Filmwerte, wie sie z.B. bei der Verwendung des Produktes als hochwertiger weicher Direktstrich in der Textilbeschichtung gefordert werden.

Vergleichsbeispiel 2a)

15 Zu Vergleichszwecken wurde der Versuch 1) wiederholt, allerdings ohne Zugabe eines Abstoppreagenzes. Die 35 %ige Polyurethanlösung hatte eine Viskosität von 13 000 mPas.

20 Bei 60°C Lagerung im geschlossenen Gefäß stieg die Viskosität nach wenigen Tagen soweit an, daß keine Viskositätsmessung mehr möglich war. Die Lösung zeigte keine praxisgerechte Stabilität.

Dies bestätigt die Wirksamkeit des monoammonofunktionellen Alkoxysilans als Abstoppreagenz.

25 **Beispiel 2b**

30 Zu Vergleichszwecken wurde der Versuch 1) wiederholt, allerdings wurde die Abstoppermengung um 30 % erhöht, um den Einfluß von überschüssigem Abstoppreagenz auf die Lagerstabilität zu bestimmen. Die 35 %ige Polyurethanlösung hatte eine Viskosität von 13 000 mPas. Nach 4 Wochen Lagerung bei 60°C im geschlos-

senen Gefäß wurde eine Viskosität von 14 500 mPas bestimmt. Damit hat diese Lösung eine praxisgerechte Lagerstabilität.

5 Beispiel 3

In einem 3-l-Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl- und Heizvorrichtung werden 450,5 g eines difunktionellen Adipinsäure-Hexandiol-Neopentylglykol-Polyesters mit dem Molekulargewicht 1 700 g/Mol eingewogen und auf 70°C erwärmt. Dann werden
10 122,1 g Isophorondiisocyanat (Desmodur I, Bayer AG) zugegeben und bei 100°C solange umgesetzt, bis der theoretische Isocyanatwert erreicht worden ist. Dann werden 604 g Toluol zugegeben, das Polymer gelöst und auf 30°C abgekühlt. Direkt nach Zugabe von 302 g Isopropanol wird eine in einem separaten Gefäß hergestellte Kettenverlängerungslösung aus 46,8 g Isophorondiamin, 302 g Isopropanol und
15 250 g Methoxypropanol in 30 Minuten zudosiert. Nach Ende der Zugabe ist ein starker Viskositätsanstieg zu beobachten. 15 Minuten nach der Zugabe ist eine Viskosität von 20 000 mPas (23°C) erreicht, dann werden 6,2 g Aminopropyltriethoxysilan zugegeben und solange gerührt bis keine Isocyanatgruppen mehr nachweisbar sind. Man erhält ein 30 %ige Polyurethanlösung mit endständigen Alkoxy-
20 silanstruktureinheiten, die Viskosität beträgt 20 500 mPas.

Nach 4 Wochen Lagerung im geschlossenen Gefäß bei 60°C beträgt die Viskosität 22 000 mPas.

25 Vergleichsbeispiel 4

Zu Vergleichszwecken wurde der Versuch 2) wiederholt, allerdings wurde als Kettenabbruchreagenz eine äquivalente Menge an Di-butylamin eingesetzt.

30 Bei 50°C Lagerung im geschlossenen Gefäß war die Viskosität von ursprünglich 22 000 mPas bis auf 8 500 mPas abgefallen. Dies ist wahrscheinlich auf eine mole-

kulargewichtserniedrigende und damit viskositätsreduzierend wirkende Reaktion überschüssigen Dibutylamins mit den Esterbindungen des Polyols zurückzuführen.

Vergleichsbeispiel 5

5

Zu Vergleichszwecken wurde der Versuch 2) wiederholt, allerdings wurde als Kettenabbruchreagenz eine äquivalente Menge an Butanonoxim eingesetzt. Damit konnte ebenfalls eine bei 60°C Lagerung stabile Polyurethanlösung erhalten werden.

10

Zum Vergleich der Beschichtungseigenschaften wurde aus den Polyurethanlösungen gemäß Beispiel 3) und Vergleichsbeispiel 5) Beschichtungsfilme angefertigt, getrocknet und geprüft.

Die Filmstärke betrug 42 g/m².

15

Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

| | Beispiel 3 | Vergleichsbeispiel 5 |
|-------------------------------|----------------|----------------------|
| Modul 100 % | 5,8 MPa | 4,5 MPa |
| Zugfestigkeit/Bruchdehnung | 58,3 MPa/680 % | 45,0 MPa/450 % |
| (trocken): | | |
| Zugfestigkeit/Bruchdehnung | 55,4 MPa/660 % | 35,0 MPa/450 % |
| (nach 2 Wochen Hydrolysetest) | | |
| Volumenquellung Ethylacetat | 350 % | 450 % |
| Schmelzpunkt | 165°C | 165°C |

Die Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemäße Polyurethanlösung die Herstellung von Beschichtungen ermöglicht mit besseren mechanischen Filmwerten, verbesserter Hydrolysebeständigkeiten sowie geringerer Quellung mit Essigester.

20

Beispiel 6

In einem 3-l-Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl- und Heizvorrichtung werden 270 g eines difunktionellen hydrophilen Ethylenoxidpolyethers mit dem Molekulargewicht 2 000 g/Mol, 57,9 g eines difunktionellen aliphatischen Polycarbonatdiols mit dem Molekulargewicht 2 000 g/Mol (Desmophen 2020, Bayer AG) und 57,9 g eines difunktionellen Tetrahydrofuranpolyethers mit dem Molekulargewicht 2 000 g/Mol und 52 g Butandiol-1,4 eingewogen und auf 60°C erwärmt. Dann werden 203 g 4,4'-MDI (Desmodur 44M, Bayer AG) sowie 748 g Dimethylformamid und 748 g Toluol zugegeben und bei 70°C solange umgesetzt, bis die gewünschte Viskosität erreicht ist. Falls vor Erreichen der Zielviskosität (20-30 000 mPas bei 23°C) der Isocyanatgehalt 0 erreicht wird, werden geringe Mengen 4,4'-MDI und gegebenenfalls auch geringe Mengen Butandiol-1,4 nachgesetzt. Bei Erreichen der Zielviskosität werden 4,5 g 3-Aminopropyltrimethoxysilan zugegeben und solange gerührt, bis der Isocyanatwert 0 ist, gegebenenfalls muß eine kleine Menge kettenabbruchendes monoaminofunktionelles Alkoxysilan nachgesetzt werden. Man erhält eine 30 %ige Polyurethanlösung mit endständigen Alkoxysilanstruktureinheiten, die Viskosität beträgt 24 000 mPas.

Während einer Raumtemperaturlagerung im geschlossenen Gefäß über 3 Monate blieb die Viskosität konstant. Nach einer Lagerung im geschlossenen Gefäß bei 60°C über 4 Wochen wurde eine Viskosität von 24 000 mPas ermittelt.

Die anwendungstechnische Prüfung als Beschichtungsfilm ergab folgende Werte:

25

Modul 100%: 5,4 MPa

Zugfestigkeit/Bruchdehnung (trocken): 32,9 MPa/590 %

Zugfestigkeit/Bruchdehnung (naß): 30,7 MPa/850%

Volumenquellung mit Ethylacetat: 80 %

30

Volumenquellung mit Wasser: 80 %

Wasserdampfdurchlässigkeit nach SST: 15 000 g m²·d

Die Wasserdampfdurchlässigkeit wird nach den Maßgaben gemessen, wie sie in der Druckschrift DS 2109 TM1 der British Textile Technology Group, Manchester, England niedergelegt ist.

5

Überraschenderweise können auch besonders hochwertige Beschichtungen mit hoher Wasserdampfdurchlässigkeit, wie sie z.B. bei der Herstellung hochwertiger weicher Direktstriche oder Deckstriche für wasserdampfdurchlässige textile Materialien im Bekleidungs- und Hygienesektor gefordert werden, hergestellt werden.

10

Beispiel 7

In einem 3-l-Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl- und Heizvorrichtung werden 450,5 g eines difunktionellen Adipinsäure-Hexandiol-Neopentylglykol-Polyesters mit dem Molekulargewicht 1 700 g/Mol eingewogen und auf 70°C erwärmt. Dann werden 122,1 g Isophorondiisocyanat (Desmodur I, Bayer AG) zugegeben und bei 100°C solange umgesetzt, bis der theoretische Isocyanatwert erreicht worden ist. Dann werden 608 g Toluol zugegeben, das Polymer gelöst und auf 30°C abgekühlt. Direkt nach Zugabe von 304 g Isopropanol wird eine in einem separaten Gefäß hergestellte Kettenverlängerungslösung aus 39,9 g Isophorondiamin, 304 g Isopropanol, 252 g Methoxypropanol und 9,0 g N-2-(aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxy-silan in 30 Minuten zudosiert. Nach Ende der Zugabe ist ein starker Viskositätsanstieg zu beobachten. 15 Minuten nach der Zugabe ist eine Viskosität von 22 000 mPas (23°C) erreicht, dann werden 6,2 g Aminopropyltrimethoxysilan zugegeben und solange gerührt bis keine Isocyanatgruppen mehr nachweisbar sind.

25

Man erhält ein 30 %ige Polyurethanlösung mit end- und seitenständigen Alkoxy-silanstruktureinheiten, die Viskosität beträgt 20 500 mPas.

30

Die anwendungstechnische Prüfung als Beschichtungsfilm ergab folgende Werte:

Modul 100 %: 5,9 MPa

Zugfestigkeit/Bruchdehnung (trocken): 51,9 MPa/500 %

5 Zugfestigkeit/Bruchdehnung nach 2 Wochen Hydrolysetest: 50,7 MPa/450 %

Volumenquellung mit Ethylacetat: 350 %

Schmelzpunkt: 210°C

10 Vergleicht man dieses Ergebnis mit dem Prüfergebnis aus Vergleichsbeispiel 5),
welches keine seiten- bzw. endständigen Alkoxysilangruppen, dafür jedoch
Butanonoxim als Abstopp-reagenz enthält, so erkennt man, daß die erfindungsge-
mäßige Polyurethanlösung ein ausgezeichnetes mechanisches Eigenschaftsniveau, ins-
besondere eine ausgezeichnete Hydrolysebeständigkeit, trotz der Verwendung eines
15 Polyesterpolyols, und für einige Anwendung, z.B. im Textilbeschichtungsbereich be-
sonders vorteilhaft, einen deutlich höheren Schmelzpunkt aufweist.

Dieses Ergebnis ist besonders überraschend, weil die Kombination aus hohem film-
mechanischen Eigenschaftsniveau, insbesondere sehr hoher Dehnfähigkeit bzw.
Elastizität, sehr guter Hydrolysebeständigkeit und hohem Schmelzpunkt mit Poly-
20 urethanlösungen nach dem Stand der Technik nicht erreichbar ist.

Patentansprüche

1. Polyurethanlösungen mit Alkoxysilanstruktureinheiten, dadurch gekennzeichnet, daß sie organisch gelöste Umsetzungsprodukte sind,
- 5
- a) mindestens eines, mindestens difunktionellen Polyols des Molekulargewichtes 500 bis 16 000,
- b) mindestens eines, mindestens difunktionellen Polyisocyanates des Molekulargewichtes 140 bis 1 500,
- 10
- c) mindestens eines niedermolekularen, mindestens difunktionellen Alkohols und/oder Amins des Molekulargewichtes 32 bis 500,
- d) mindestens einer, mindestens eine Alkoxysilangruppe und eine isocyanatreaktive Gruppe enthaltenden Verbindung und
- 15
- e) gegebenenfalls einer monofunktionellen Substanz mit einer Amino-, Alkohol- oder Oximgruppe,
- 20
- wobei die Menge an Abstopperäquivalenten aus Komponente d) mindestens 50 % der gesamten Abstoppermenge aus d) und e) beträgt.
2. Polyurethanlösungen mit Alkoxysilanstruktureinheiten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie organisch gelöste Umsetzungsprodukte sind,
- 25
- a) 40 bis 92 Gew.-% mindestens eines, mindestens difunktionellen Polyols des Molekulargewichtes 500 bis 16 000,
- b) 7 bis 50 Gew.-% mindestens eines, mindestens difunktionellen Polyisocyanates des Molekulargewichtes 140 bis 1 500,
- 30

5 c) 0,5 bis 20 Gew.-% mindestens eines niedermolekularen, mindestens difunktionellen Alkohols und/oder Amins des Molekulargewichtes 32 bis 500,

d) 0,1 bis 5 Gew.-% mindestens einer, mindestens eine Alkoxysilangruppe und eine isocyanatreaktive Gruppe enthaltenden Verbindung und

10 e) gegebenenfalls einer monofunktionellen Substanz mit einer Amino-, Alkohol- oder Oximgruppe,

wobei die Menge an Abstopperäquivalenten aus Komponente d) mindestens 75 % der gesamten Abstoppermengung aus d) und e) beträgt.

15

3. Polyurethanlösungen mit Alkoxysilanstruktureinheiten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie organisch gelöste Umsetzungsprodukte sind,

20 a) 47 bis 88 Gew.-% mindestens eines, mindestens difunktionellen Polyols des Molekulargewichtes 500 bis 16 000,

b) 10 bis 40 Gew.-% mindestens eines, mindestens difunktionellen Polyisocyanates des Molekulargewichtes 140 bis 1 500,

25 c) 0,8 bis 17 Gew.-% mindestens eines niedermolekularen, mindestens difunktionellen Alkohols und/oder Amins des Molekulargewichtes 32 bis 500,

30 d) 0,2 bis 3,0 Gew.-% einer eine Alkoxysilangruppe und eine isocyanatreaktive Gruppe enthaltenden Verbindung und

- e) 0-0,5 Gew.-% einer monofunktionellen Substanz mit einer Amino-, Alkohol- oder Oximgruppe,

wobei die Menge am Abstopperäquivalenten aus Komponente d) mindestens 95 % der gesamten Abstoppermenge aus d) und e) beträgt.

5

4. Polyurethanlösungen mit Alkoxysilanstruktureinheiten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente a) zu mindestens 50 Gew.-% aus Polycarbonatdiolen des Molekulargewichtes 900 bis 2 500 besteht.

10

5. Polyurethanlösungen mit Alkoxysilanstruktureinheiten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente a) 10 bis 60 Gew.-% hydrophile Polyole neben 23 bis 50 Gew.-% nichthydrophilen Polyolen, jeweils bezogen auf Gesamtfeststoffgehalt des Polyurethans, enthalten sind, wobei die Gesamtmenge Komponente a) maximal 92 Gew.-% des Gesamtfeststoffgehaltes des Polyurethans beträgt.

15

6. Polyurethanlösungen mit Alkoxysilanstruktureinheiten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente b) ausschließlich aliphatische bzw. cycloaliphatische Diisocyanate, bestehend zu mindestens 75 Gew.-% aus Isophorondiisocyanat enthalten ist.

20

7. Polyurethanlösungen mit Alkoxysilanstruktureinheiten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente b) ausschließlich 2,4- bzw. 2,6-Diisocyanatotoluol und/oder 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan enthalten sind.

25

8. Polyurethanlösungen mit Alkoxysilanstruktureinheiten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente b) Allophanatgruppen enthaltende Diisocyanate enthalten sind.

30

9. Polyurethanlösungen mit Alkoxysilanstruktureinheiten gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente c) hydrophile, Salzgruppen aufweisende difunktionelle Verbindungen in Mengen von 2 bis 16 Gew.-% enthalten sind.
- 5
10. Polyurethanlösungen mit Alkoxysilanstruktureinheiten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine hydrophile Komponente c) zusammen mit einem hydrophilen Polyol a) enthalten ist.
- 10
11. Polyurethanlösungen mit Alkoxysilanstruktureinheiten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Alkoxysilangruppen enthaltende, diamino-funktionelle Komponenten c) als Kettenverlängerer in Mengen bis 2 Gew.-% enthalten sind.
- 15
12. Polyurethanlösungen mit Alkoxysilanstruktureinheiten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente c) Hydrazin(hydrat), Adipin-säuredihydrazid und/oder das Umsetzungsprodukt aus 2 Mol Propylen-carbonat und 1 Mol Hydrazin in Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-% enthalten sind.
- 20
13. Polyurethanlösungen mit Alkoxysilanstruktureinheiten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 0,3 bis 1,3 Gew.-% einer Verbindung mit einer isocyanatreaktiven Gruppe und mindestens einer Alkoxysilangruppe enthalten sind.
- 25
14. Polyurethanlösungen mit Alkoxysilanstruktureinheiten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente d) ein monoaminofunk-tionelles, Asparaginsäureesterstrukturen enthaltendes Umsetzungsprodukte eines monoaminofunktionellen Alkoxysilans mit 0,5 bis 1,1 Äquivalenten Maleinsäurealkylestern enthalten ist.
- 30

15. Polyurethanlösungen mit Alkoxysilanstruktureinheiten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der rechnerisch ermittelte Gehalt des Feststoffes der Polyurethanlösungen an $-Si-(O-)_3$ Struktureinheiten weniger als 1,2 Gew.-% beträgt.
- 5
16. Polyurethanlösungen mit Alkoxysilanstruktureinheiten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente d) ein monoaminofunktionelles Alkoxysilan in Mengen von 0,3 bis 1,3 Gew.-% zusammen mit 0,1 bis 2,0 Gew.-% eines diaminofunktionellen Alkoxysilans Komponente c) enthalten ist, wobei die Anzahl der endständigen Alkoxysilangruppen mindestens 50 Gew.-% aller eingebauten Alkoxysilangruppen beträgt
- 10
17. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanlösungen mit Alkoxysilanstruktureinheiten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst aus mindestens einem Polyol a), mindestens einem difunktionellen Polyisocyanates b) gegebenenfalls unter Mitverwendung einer niedermolekularen Komponente c) in einer ein- oder zweistufigen Reaktion ein isocyanatfunktionelles Polyurethan hergestellt wird, welches dann gegebenenfalls in einem weiteren Reaktionsschritt durch Umsetzung mit einer mindestens difunktionellen Komponente c) einen weiteren Molekulargewichtsaufbau erfährt und in einem abschließenden Reaktionsschritt mit mindestens einer Alkoxysilangruppe und eine isocyanatreaktive Gruppe enthaltenden Verbindung d), gegebenenfalls unter Mitverwendung einer monofunktionellen Komponente e) zu einem keine freien Isocyanatgruppen mehr aufweisenden hochmolekularen Polyurethan mit Alkoxysilanstruktureinheiten umgesetzt wird, wobei entweder vor, während oder nach dem ersten Reaktionsschritt soviel organisches Lösemittel zugesetzt wird, das die resultierende Polyurethanlösung mit Alkoxysilanendgruppen einen Festkörpergehalt von 9 bis 65 Gew.-% aufweist.
- 15
- 20
- 25

18. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanlösungen mit Alkoxysilanstruktureinheiten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine einstufige Umsetzung der Komponenten a), b) und gegebenenfalls c) zu einem isocyanatfunktionellen hochmolekularen Polyurethan, gegebenenfalls in Anwesenheit geeigneter Lösemittel, wobei gegebenenfalls durch geringes Nachsetzen von Polyisocyanat b) und/oder niedermolekulare difunktionelle Komponente c) die gewünschte Viskosität und damit das zur Erzielung der erforderlichen Eigenschaften nötige Molekulargewicht erreicht wird und wobei anschließend die Kettenabbruchreaktion durch Zugabe eines monoaminofunktionellen Alkoxysilans d) erfolgt.
19. Verwendung von Polyurethanlösungen mit Alkoxysilanstruktureinheiten gemäß Anspruch 1 in Lacken, Beschichtungen, Dichtstoffen und/oder Klebstoffe.
20. Verwendung von Polyurethanlösungen mit Alkoxysilanstruktureinheiten gemäß Anspruch 1 für die Lackierung und/oder Beschichtung von Kunststoffen.
21. Verwendung von Polyurethanlösungen mit Alkoxysilanstruktureinheiten gemäß Anspruch 1 für die Textil- und Lederbeschichtung.
22. Verwendung von Polyurethanlösungen mit Alkoxysilanstruktureinheiten gemäß Anspruch 1 in wasserdampfdurchlässigen Textilbeschichtungen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte onal Application No
PCT/EP 00/02484

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/10 C08G18/12 C08G18/28 C09D175/04 C08G18/44

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G 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, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|---------------------------|
| X | US 3 886 226 A (ASAI KIYOTSUGU ET AL) 27 May 1975 (1975-05-27) column 2, line 6 -column 4, line 15 examples 1,4; table 1 --- | 1-3,7, 11,13, 18,19 |
| X | US 4 582 873 A (GAA PETER C ET AL) 15 April 1986 (1986-04-15) column 3, line 34 -column 4, line 51 column 25, line 14 -column 27, line 45 example 1A --- | 1-3,9, 13,19 |
| A | GB 1 474 105 A (COMMW SCIENTIC IND RES ORG) 18 May 1977 (1977-05-18) page 3, line 24 -page 6, line 28 --- | 1,17,22 |
| | -/-- | |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search

27 July 2000

Date of mailing of the international search report

04/08/2000

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

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/02484

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | EP 0 831 108 A (OSI SPECIALTIES INC) 25 March 1998 (1998-03-25) page 2, line 5 -page 3, line 36 examples 1,6,7,17 ----- | 1,14,17, 19 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/02484

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| US 3886226 A | 27-05-1975 | JP 908281 C | 08-05-1978 |
| | | JP 48084899 A | 10-11-1973 |
| | | JP 52012740 B | 09-04-1977 |
| | | JP 1044734 C | 30-04-1981 |
| | | JP 48097817 A | 13-12-1973 |
| | | JP 55039587 B | 13-10-1980 |
| | | JP 946268 C | 30-03-1979 |
| | | JP 49078750 A | 30-07-1974 |
| | | JP 53028945 B | 17-08-1978 |
| | | CA 1015488 A | 09-08-1977 |
| | | DE 2307794 A | 23-08-1973 |
| | | US 4582873 A | 15-04-1986 |
| DE 3583822 A | 26-09-1991 | | |
| EP 0163214 A | 04-12-1985 | | |
| JP 1805897 C | 26-11-1993 | | |
| JP 5007407 B | 28-01-1993 | | |
| JP 60255817 A | 17-12-1985 | | |
| GB 1474105 A | 18-05-1977 | BE 814725 A | 02-09-1974 |
| | | CH 626218 A, B | 13-11-1981 |
| | | DE 2421888 A | 05-12-1974 |
| | | ES 426099 A | 01-07-1976 |
| | | FR 2228886 A | 06-12-1974 |
| | | IT 1012187 B | 10-03-1977 |
| | | JP 50046996 A | 26-04-1975 |
| | | NL 7406182 A, B, | 12-11-1974 |
| | | ZA 7402665 A | 30-04-1975 |
| | | EP 0831108 A | 25-03-1998 |
| JP 10204144 A | 04-08-1998 | | |
| US 6001946 A | 14-12-1999 | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02484

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08G18/10 C08G18/12 C08G18/28 C09D175/04 C08G18/44

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C08G 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, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|---------------------------|
| X | US 3 886 226 A (ASAI KIYOTSUGU ET AL) 27. Mai 1975 (1975-05-27) Spalte 2, Zeile 6 -Spalte 4, Zeile 15 Beispiele 1,4; Tabelle 1 | 1-3,7, 11,13, 18,19 |
| X | US 4 582 873 A (GAA PETER C ET AL) 15. April 1986 (1986-04-15) Spalte 3, Zeile 34 -Spalte 4, Zeile 51 Spalte 25, Zeile 14 -Spalte 27, Zeile 45 Beispiel 1A | 1-3,9, 13,19 |
| A | GB 1 474 105 A (COMMW SCIENTIC IND RES ORG) 18. Mai 1977 (1977-05-18) Seite 3, Zeile 24 -Seite 6, Zeile 28 -/-- | 1,17,22 |

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" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Juli 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/08/2000

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

Neugebauer, U

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02484

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|--|--|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A | EP 0 831 108 A (OSI SPECIALTIES INC) 25. März 1998 (1998-03-25) Seite 2, Zeile 5 -Seite 3, Zeile 36 Beispiele 1,6,7,17 ----- | 1,14,17, 19 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02484

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 3886226 A | 27-05-1975 | JP 908281 C | 08-05-1978 |
| | | JP 48084899 A | 10-11-1973 |
| | | JP 52012740 B | 09-04-1977 |
| | | JP 1044734 C | 30-04-1981 |
| | | JP 48097817 A | 13-12-1973 |
| | | JP 55039587 B | 13-10-1980 |
| | | JP 946268 C | 30-03-1979 |
| | | JP 49078750 A | 30-07-1974 |
| | | JP 53028945 B | 17-08-1978 |
| | | CA 1015488 A | 09-08-1977 |
| | | DE 2307794 A | 23-08-1973 |
| | | US 4582873 A | 15-04-1986 |
| DE 3583822 A | 26-09-1991 | | |
| EP 0163214 A | 04-12-1985 | | |
| JP 1805897 C | 26-11-1993 | | |
| JP 5007407 B | 28-01-1993 | | |
| JP 60255817 A | 17-12-1985 | | |
| GB 1474105 A | 18-05-1977 | BE 814725 A | 02-09-1974 |
| | | CH 626218 A, B | 13-11-1981 |
| | | DE 2421888 A | 05-12-1974 |
| | | ES 426099 A | 01-07-1976 |
| | | FR 2228886 A | 06-12-1974 |
| | | IT 1012187 B | 10-03-1977 |
| | | JP 50046996 A | 26-04-1975 |
| | | NL 7406182 A, B, | 12-11-1974 |
| | | ZA 7402665 A | 30-04-1975 |
| | | EP 0831108 A | 25-03-1998 |
| JP 10204144 A | 04-08-1998 | | |
| US 6001946 A | 14-12-1999 | | |