

(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
28. Dezember 2006 (28.12.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/136261 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 77/38 (2006.01) C08G 63/695 (2006.01)
C08G 77/50 (2006.01) C08G 65/336 (2006.01)
C08G 18/71 (2006.01) C08F 8/00 (2006.01)
C08G 18/83 (2006.01) C08G 85/00 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01) C08G 59/14 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/004963
- (22) Internationales Anmeldedatum:
24. Mai 2006 (24.05.2006)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2005 029 169.4 23. Juni 2005 (23.06.2005) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): WACKER CHEMIE AG [DE/DE]; Hanns-Seidel-
Platz 4, 81737 München (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAUMANN,
Frank [DE/DE]; Pönlach 36, 84529 Tittmoning
(DE). SCHINDLER, Wolfram [DE/DE]; Kapel-
lenweg 8, 84577 Tüßling (DE). FREY, Thomas
[DE/DE]; Wöhlerstrasse 24, 84489 Burghausen (DE).
SCHRÖDER-EBENSPERGER, Achim [DE/DE]; Sel-
tenhornstrasse 7, 84489 Burghausen (DE).
- (74) Anwälte: FRITZ, Helmut usw.; c/o Wacker-Chemie
GmbH, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CONTINUOUS POLYMER-ANALOGOUS REACTION OF REACTIVE SILANE MONOMERS WITH FUNCTIONALISED POLYMERS

(54) Bezeichnung: KONTINUIERLICHE POLYMERANALOGE UMSETZUNG VON REAKTIVEN SILANMONOMEREN MIT FUNKTIONALISIERTEN POLYMEREN

(57) Abstract: The subject matter of the invention relates to a continuous method for producing polymers (A) with end-groups of the general formula (1), $(R^1)_a(R^2)_{3-a}Si-X-A$ (1), by means of a continuous polymer-analogous reaction of linear, branched or cross-linked compounds containing units of the general formula (2), $(Y)_nR^4$ (2), with compounds of the general formula (3), $(R^1)_a(R^2)_{3-a}Si-X-B$ (3). X, A, B, Y, R^1 , R^2 , R^4 , a and n have the meanings disclosed in claim 1.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Polymeren (A) mit Endgruppen der allgemeinen Formel (1) $(R^1)_a(R^2)_{3-a}Si-X-A$ durch polymeranaloge kontinuierliche Umsetzung von linearen verzweigten oder vernetzten Verbindungen die Einheiten der allgemeinen Formel (2) enthalten, $(Y)_nR^4$ mit Verbindungen der allgemeinen Formel (3), $(R^1)_a(R^2)_{3-a}Si-X-B$ wobei X, A, B, Y, R^1 , R^2 , R^4 , a und n die in Anspruch 1 aufgeführten Bedeutungen aufweisen.

WO 2006/136261 A1

Kontinuierliche polymeranaloge Umsetzung von reaktiven Silanmonomeren mit funktionalisierten Polymeren

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit Silanendgruppen durch polymeranaloge kontinuierliche Umsetzung von reaktiven Silanmonomeren mit funktionalisierten Polymeren.

Die Änderung der Funktionalisierung von Oligomeren und Polymeren durch polymeranaloge Umsetzungen ist ein wichtiger Prozessschritt in der chemischen Industrie. Dadurch können die Eigenschaften von Polymeren auf das jeweilige Anwendungsgebiet maßgeschneidert werden. So können z. B die Reaktivität, die Vernetzungscharakteristik, die Haftung, die Löslichkeit, die Morphologie, die thermische Beständigkeit usw. eingestellt werden. Beispiele für polymeranaloge Umsetzungen sind die Hydrolyse von Polyvinylacetat zu Polyvinylalkohol, die Hydrosilylierung von H-Gruppen tragenden Polysiloxanen mit Olefinen, die Quarternisierung von Polyvinylpyridin. Daneben spielt auch die Funktionalisierung von Oligomeren und Polymeren mit reaktiven Gruppen eine wichtige Reaktion dar. Besonders von Interesse ist hier auch der Einbau von monomeren, reaktiven Silangruppen. Vielfach werden dazu funktionalisierte Polymere wie OH-, NH- oder SH-haltige Polyether, Polyester, Polyurethane oder Polysulfide mit Isocyanatosilanen umgesetzt oder auch isocyanatfunktionelle Polymere durch einfache Reaktion mit Aminosilanen verkappt.

Für einen Teil dieser polymeranalogen Umsetzungen, wie z. B. der Hydrosilylierung wurden bereits kontinuierliche Verfahren in US-A-6350824 beschrieben und durchgeführt.

Dabei sind kontinuierliche Verfahren den Batchprozessen in den folgenden Punkten überlegen:

- gleich bleibende Produktqualität, d.h. Verminderung der Nebenreaktionen, kurze thermische Belastung von Ausgangsmaterialien und Produkten, erhöhte Selektivität der Reaktion;
- hohe Raum-Zeitausbeute, d. h. hoher Mengenausstoß bei gleichzeitig geringen Reaktor hold up, dadurch auch bei sicherheitstechnischen sowie toxikologisch Aspekten dem Batchprozeß überlegen;
- Mehrstufenreaktionen ohne Rückvermischung möglich, d. h. Aktivierung und Desaktivierung finden in getrennten Anlagenteilen statt;
- Minimierung des Abfalls somit Herstellkostenminimierung durch Minimierung bzw. Wegfall von Lösemitteln bei inhomogenen Systemen;
- Mischung von hoch viskosen Produkten ist in kontinuierlichen Mischern besser;
- Ein weiterer Vorteil von kontinuierlichen Verfahren ist, dass man durch in-line Analytik die Qualität des erhaltenen Produktes während des laufenden Produktionsprozesses durch Anpassung von Reaktionsparametern, wie Verweilzeit, Temperaturprofile Stöchiometrie der eingesetzten Komponenten etc. steuern kann. Zudem können diese Verfahren einfacher optimiert werden und damit ist ein effizienterer Rohstoffeinsatz möglich.

Nach bisherigem Stand der Technik wird die Funktionalisierung von Polymeren mit Isocyanatosilanen oder Aminosilanen nur in Batchprozessen durchgeführt. Typische Beispiele für diese Umsetzungen werden in EP 931 800 B1, US 5,068,304, DE 198 49 817 oder WO 03/018658 beschrieben. In keinen der bisher

publizierten Verfahren wird auf Möglichkeiten der technischen Realisierung und Optimierung in kontinuierlichen Verfahren eingegangen. Dabei ist allgemein bekannt, dass z.B. bei der Herstellung von Polyurethanen und auch silanterminierten Polyurethanen die Steuerung der Reaktionsbedingungen einen ausgesprochen wichtigen Einfluss auf die Produktqualität hat. Ferner treten beim Scale-up derartiger Verfahren oftmals Probleme bei der Reproduzierbarkeit auf, da beispielsweise die Temperatursteuerung und die Vermischung der Reaktionspartner sich ändert.

Im Falle der Endterminierung mit Isocyanatosilanen sind neben der Schwankung bei der Polymerherstellung auch noch weitere Nebenreaktionen möglich, die zu einem Abbau des Isocyanatosilans führen können und damit oft eine geringe Funktionalisierung der Polymer zur Folge haben. Diese Effekte kann man zwar durch einen höheren Zusatz an Silan kompensieren, gleichzeitig wird damit aber die Einsatzmenge der Spezialsilane erhöht, was vielfach aus Kostengründen unerwünscht ist.

Es bestand nun die Aufgabe ein Verfahren zu entwickeln, das derartige Reaktionen kostengünstig möglich macht und die Produkte unabhängig von Scale-up Faktor in gleich bleibender Qualität hergestellt werden können.

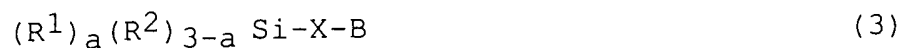
Gegenstand der Erfindung ist ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Polymeren (A) mit Endgruppen der allgemeinen Formel (1)



durch polymeranalogue kontinuierliche Umsetzung von linearen verzweigten oder vernetzten Verbindungen die Einheiten der allgemeinen Formel (2) enthalten,



mit Verbindungen der allgemeinen Formel (3),



wobei

X eine zweibindige, gegebenenfalls mit Fluor-, Chlor-, Brom-, C₂ - C₆-Alkoxyalkyl- oder Cyanogruppen substituierte Alkylengruppe mit 1 - 10 Kohlenstoffatomen, die durch Ether, Ester- oder Amingruppen unterbrochen sein kann, oder eine chemische Bindung,

A eine zweibindige Bindegruppe ausgewählt aus -O-, -S-, -(R³)N-, -(R³)N-CO-N(R³)-, -O-CO-(R³)N-, -(R³)N-CO-O-, -S-CO-(R³)N-, -(R³)N-CO-S-,

α)

B Wasserstoff, wenn X eine chemische Bindung ist und

Y eine gegebenenfalls substituierte Alkenyl-, oder Alkinylgruppe, oder

β)

B eine Gruppe -N=C=O und

Y eine Gruppe ausgewählt aus HO-, HS-, H(R³)N-, oder

γ)

B eine Gruppe ausgewählt aus -OH, -SH, -(R³)NH, und

Y eine Gruppe O=C=N- oder eine gegebenenfalls substituierte Epoxidgruppe,

R¹ einen gegebenenfalls halogensubstituierten

Kohlenwasserstoffrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen,

- R²** einen Alkoxyrest -OR³, Acetoxyrest -O-CO-R³, Oximrest -O-N=C(R³)₂ oder Aminrest -NH-R³,
- R³** Wasserstoff, einen linearen, cyclischen oder verzweigten gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen, einen mit nicht benachbarten Sauerstoffatomen unterbrochenen Alkylrest mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen, einen Alkoxyrest -OR⁵ oder einen Acetoxyrest -O-CO-R⁵,
- R⁴** ein linearer, verzweigter oder vernetzter Polymerrest,
- R⁵** Wasserstoff oder einen linearen, cyclischen oder verzweigten gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen,
- a** die Werte 0, 1, 2 oder 3 und
- n** ganzzahlige Werte von mindestens 1 bedeuten.

Mit dem erfindungsgemässen kontinuierlichen Verfahren werden überraschenderweise die notwendigen Einzelschritte für die Herstellung dieser Polymere auch in kontinuierlich arbeitenden Anlagen problemlos abgebildet.

Insbesondere wird mit dem erfindungsgemässen kontinuierlichen Verfahren eine gleichmäßigere Umsetzung der Ausgangsstoffe erzielt. Dadurch wird ein hoher und gleichmäßiger Funktionalisierungsgrad erreicht. Dieser führt zu einer deutlich besseren und reproduzierbareren Vernetzung der Polymere. Damit werden beispielsweise die mechanischen Eigenschaften von gehärteten Formulierungen verbessert (höhere mechanische Festigkeiten, bessere Elastizitäten, insbesondere höhere Shore A-Härten, etc.). Andererseits kann man die verbesserten Eigenschaften auch nutzen, um die Bandbreite der Formulierung zu erhöhen. Für viele preissensitive Anwendungen sind die Kosten des polymeren Bindemittels von Bedeutung, da

der Anteil in der Formulierung sehr hoch ist. Weil man hier durch Zusatz billigerer Additive und Füllstoffe noch ausreichend gute Eigenschaften einstellen kann, führt das verbesserte Eigenschaftsprofil der im erfindungsgemässen kontinuierlichen Verfahren hergestellten Polymere auch noch zu wirtschaftlichen Vorteilen.

Die Umsetzung kann gegebenenfalls in Anwesenheit von Katalysatoren und weiteren Hilfsstoffen zur Beschleunigung der Reaktion durchgeführt werden.

Die Polymere (A), die den Rest R^4 darstellen, können dabei aus unterschiedlichen Bausteinen aufgebaut sein. Üblicherweise sind dies Polysiloxane, Polysiloxan-Urea/Urethan-Copolymere, Polyurethane, Polyharnstoffe, Polyether, Polyester, Poly(meth)acrylate, Polycarbonate, Polystyrole, Polyamid, Polyvinylester oder Polyolefine wie z.B. Polyethylen, Polybutadien, Ethylen-Olefincopolymer oder Styrol-Butadiencopolymere. Selbstverständlich können auch beliebige Mischungen oder Kombinationen aus Polymeren mit unterschiedlichen Hauptketten eingesetzt werden.

Zur Herstellung der Polymere (A) eignen sich besonders aromatische und aliphatische Polyesterpolyole und Polyetherpolyole, wie sie in der Literatur vielfach beschrieben werden. Ferner eignen sich auf Basis diese Polyester- und Polyetherpolyolen hergestellt Polyurethane, durch Umsetzung mit gebräuchlichen Diisocyanaten wie Diisocyanatodiphenylmethan (MDI), sowohl in Form von rohem oder technischem MDI als auch in Form reiner 4,4' bzw. 2,4' Isomeren oder deren Mischungen, Tolyldiisocyanat (TDI) in Form seiner verschiedenen Regioisomere, Diisocyanatonaphthalin (NDI),

Isophorondiisocyanat (IPDI) oder auch von Hexamethylendiisocyanat (HDI).

Besonders geeignet zur Herstellung der Polymere (A) sind zweiwertige Polyetherpolyole der allgemeinen Formel $-(R^6O)_m-$, wobei R^6 gleich oder verschieden sein kann und gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste, bevorzugt Methylen-, Ethylen- und 1,2-Propylenreste, bedeutet und m gleich einer ganzen Zahl von 7 bis 600, bevorzugt 70 bis 400, ist (wie z.B. solche käuflich erhältlich unter der Marke „Acclaim® 12200“ von Bayer AG, Deutschland, „Alcupol® 12041LM“ von Repsol, Spanien und „Poly L 220-10“ von Arch Chemicals, USA).

Vorzugsweise bedeutet **X** einen gegebenenfalls halogensubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen, insbesondere eine zweibindige Alkylengruppe mit 1 - 6 Kohlenstoffatomen, wie Methylen, Ethylen, n-Propylen.

Vorzugsweise bedeutet **R¹** einen Alkyl oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl.

Vorzugsweise bedeutet **R²** eine Methoxy- oder Ethoxygruppe.

Vorzugsweise bedeutet **R³** einen linearen, cyclischen oder verzweigten Rest mit 1 - 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl.

Vorzugsweise bedeutet R^4 einen linearen Polymerrest.

Vorzugsweise weist R^4 ein mittleres Molekulargewicht Mg von 100 bis 100000 auf, insbesondere von 500 bis 20000.

Vorzugsweise bedeutet n Werte von 2 bis 1000, insbesondere von 5 bis 100.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens werden Polymere (A) mit Endgruppen der allgemeinen Formel (1) hergestellt, bei denen **A** die Gruppe -NH-CO-O- bedeutet, durch eine Umsetzung von linearen Polymeren der allgemeinen Formel (2), bei denen **Y** die Gruppe HO- bedeutet, mit Isocyanatosilanen der allgemeinen Formel (3), bei denen **B** die Gruppe -N=C=O bedeutet. Vorzugsweise bedeuten bei dieser Ausführungsform jeweils unabhängig von einander

X eine zweibindige Alkylengruppe mit 1 - 3 Kohlenstoffatomen,

R^1 eine Methylgruppe

R^2 eine Methoxy- oder Ethoxygruppe und

R^4 einen linearen, verzweigten Polyether-, Polyester- oder Polyurethanrest.

Beispiele für Isocyanatosilane der allgemeinen Formel (3) sind Isocyanato-methyl-dimethylmethoxysilan, Isocyanato-propyl-dimethylmethoxysilan, Isocyanato-methyl-methyldimethoxysilan, Isocyanato-propyl-methyldimethoxysilan, Isocyanato-methyl-trimethoxysilan und Isocyanato-propyl-trimethoxysilan, wobei Isocyanato-methyl-methyldimethoxysilan, Isocyanato-propyl-methyldimethoxysilan, Isocyanato-methyl-trimethoxysilan und Isocyanato-propyl-trimethoxysilan bevorzugt und Isocyanato-methyl-methyldimethoxysilan und Isocyanato-propyl-methyldimethoxysilan besonders bevorzugt sind.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens, bei dem Polymere (A) mit Endgruppen der allgemeinen Formel (1) hergestellt werden, bei denen **A** die Gruppe -NH-CO-O- bedeutet, durch Umsetzung von linearen Polymeren der allgemeinen Formel (2), bei denen **Y** die Gruppe HO- bedeutet, mit Isocyanatosilanen der allgemeinen Formel (3), bei denen **B** die Gruppe -N=C=O bedeutet, werden in einem zweiten Syntheseschritt Verbindungen der allgemeinen Formel (4)



zur Desaktivierung der Silanmonomere der allgemeinen Formel (3) zugesetzt, wobei

Z eine funktionelle Gruppe HO-, HS- oder H(R⁸)N- bedeutet und

R⁷, **R⁸** die Bedeutungen von **R⁵** aufweisen.

Der Desaktivator der allgemeinen Formel (4) kann aus einer Vielzahl von Verbindungen ausgewählt werden. Einzige Voraussetzung ist, dass die funktionellen Gruppen der Verbindung mit den Isocyanatgruppen der Silane in einer einfachen Reaktion abreagieren können. Typische Verbindung sind Alkohole wie z.B. Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol oder höhere Alkohole, ferner Amine wie z.B. Methylamin, Ethylamin, Butylamin oder Dibutylamin.

Das kontinuierliche Verfahren wird nachstehend beispielhaft mit Fig. 1 erläutert. Dabei wird ein polymerer Reaktionspartner, der Einheiten der allgemeinen Formel (2) enthält, z.B. ein OH-Gruppen haltiges Polypropylenglycol, erwärmt und mit Silan der allgemeinen Formel (3), z.B. Isocyanatosilan, in einem Mischer 4 homogen vermischt, durch Zudosieren eines Katalysators aktiviert und im Verweilzeitbehälter 6 zur Reaktion gebracht.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die polymeren Reaktionspartner, die Einheiten der allgemeinen Formel (2) enthalten, aus dem Vorratsbehälter 1 und die Silane der allgemeinen Formel (3) aus dem Vorratsbehälter 2, gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe, wie Katalysatoren aus dem Vorratsbehälter 3, gegebenenfalls über eine geeignete Dosiereinrichtungen kontinuierlich in ein geeignetes Mischaggregat 4 gefördert. Zur Erhitzung der polymeren Reaktionspartner kann ein Wärmetauscher 5 dem Vorratsbehälter 1 nachgeschaltet sein. Von dem Mischaggregat 4 aus wird die Reaktionsmischung in eine geeignete Verweilzeiteinrichtung 6 gefördert. Die Hilfsstoffe können auch über einen separaten Mischer 7, der direkt vor der Verweilzeiteinrichtung 6 angeordnet ist, zugemischt werden.

Beim Durchlaufen der Reaktionszone in der Verweilzeiteinrichtung 6, die einen kontinuierlichen Reaktor darstellt, erreicht das Reaktionsgemisch die Reaktionstemperatur, reagiert ab und verlässt die Reaktionszone der Verweilzeiteinrichtung 6 wieder. Im Anschluss kann gegebenenfalls das Reaktionsgemisch in einem Mischaggregat 8 noch mit einem Deaktivator aus dem Vorratsbehälter 9 versetzt werden, um noch vorhandene überschüssige Monomere in der Verweilzeiteinrichtung 10 abreagieren zu lassen. Das Produkt kann im Folgenden noch weiteren Verfahrensschritten unterworfen werden, wie Destillation, Filtration etc. Anschließend wird das Produkt abgekühlt und aufgefangen im Produktbehälter 11.

Dieses Reaktionsprinzip kann sich mehrfach wiederholen, d. h. modularer ist Aufbau möglich. In jedem Reaktionsteil ist eine vom vorhergehenden Reaktionsteil unabhängige Reaktion möglich.

Bei katalytischen Verfahren ist eine Katalysatordosierung nötig. Der Katalysator kann dabei fest, flüssig oder in einem

Lösemittel gelöst zudosiert werden. Die verwendeten Katalysatoren richten sich nach dem Reaktionstyp. Üblicherweise sind dies saure oder basische Verbindungen, Übergangsmetalle oder -metallkomplexe wie beispielsweise Platinverbindungen für die Hydrosilylierung, oder Katalysatoren, die für die Polyurethanherstellung eingesetzt werden, wie z.B. Dibutylzinndilaurat, Dioctylzinndilaurat, Dibutylzinndiacetylacetonat, Dibutylzinndiacetat oder Dibutylzinndioctoat etc., weiterhin Titanate, z.B. Titan(IV)isopropylat, Eisen(III)-Verbindungen, z.B. Eisen(III)-acetylacetonat, Zinkverbindungen wie Zinkacetylacetonat, Zink-2-ethylhexanoat, Zink-neodecanoat, oder Bismuthverbindungen Bismuth-(2-ethylhexanoat), Bismuth-neodecanoat und Bismuth-tetramethylheptandionat. Ferner auch Amine wie z.B. Triethylamin, Tributylamin, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en, N,N-Bis-(N,N-dimethyl-2-aminoethyl)-methylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N-Dimethylphenylamin und N-Ethylmorpholinin.

Die Dosierung des Katalysators kann bei diesem Verfahren an verschiedenen Orten kontinuierlich erfolgen. Der Katalysator kann vor dem Mischaggregat 4, im Mischaggregat 4 oder nach dem Mischaggregat 4 in der Reaktionszone 6 zugegeben werden. In einer weiteren Variante kann der Katalysator erst nach dem Erreichen der gewünschten Reaktionstemperatur der Ausgangsmischung direkt in die Reaktionszone 6 kontinuierlich zugegeben werden. Die Katalysatordosierung kann durch geeignete Pumpsysteme vonstatten gehen. Geeignete Pumpsysteme sind hierbei Mikropräzisionspumpen oder Kolbenpumpen. Die Mengen des zudosierten Katalysators kann z. B. über geeignete Massedurchflussmesser oder Waagen exakt bestimmt und geregelt werden. Zugegebene Katalysatormengen richten sich nach dem verwendeten Katalysatorsystem und liegen im Bereich von 10 ppm - 1 %,

bevorzugt im Bereich 10 ppm - 0,1 % besonders bevorzugt von 10 ppm - 200 ppm.

Weitere Hilfsstoffe für die Polymerherstellung können Additive zur Einstellung der Rheologie sein. Hier sind die unterschiedlichsten Lösungsmittel oder Weichmacher denkbar, soweit sie die Reaktion nicht beeinflussen oder selbst mit reagieren können. Ferner sind auch Additive denkbar, die das fertige Endprodukt in irgendeiner Weise stabilisieren. Typische Stoffe sind hier Lichtschutzmittel, Antioxidantien, Flammenschutzmittel, Fungizide aber auch Wasserfänger und Reaktivverdünner bei Verwendung von reaktiven Silanmonomeren. Hier gilt ebenso, dass diese Stoffe weder die Katalyse noch die Herstellung des Polymere beeinflussen sollten. Die Zugabe der Hilfsstoffe kann an unterschiedlichen Stellen des Verfahren erfolgen.

Die Ausgangsstoffe können über Pumpen, Druckleitungen oder Saugleitungen kontinuierlich im benötigten Mengenverhältnis dosiert werden. Die Mengenerfassung kann dabei über Massedurchflussmessungen oder Waagen erfasst werden. Die Ausgangsstoffe können dabei vorzugsweise Temperaturen von -20°C bis 200°C aufweisen. Die Silane der allgemeinen Formel (3) werden bevorzugt in einem Temperaturbereich von 0°C bis 60° und besonders bevorzugt bei 10°C bis 35°C eingesetzt. Die Polymeren mit Einheiten der allgemeinen Formel (2) werden bevorzugt in einem Temperaturbereich von 40°C bis 160°C und besonders bevorzugt in einem Temperaturbereich von 60 bis 120°C eingesetzt. Die Temperierung kann dabei z. B. im Vorratsbehälter oder durch eine beheizte Dosierleitung (Warmwasser, Dampfheizung, elektrische Heizung etc.) vorgenommen werden.

Die Dosierung der Ausgangsstoffe kann in eine Mischstrecke vor dem eigentlichen Mischaggregat 4 erfolgen oder direkt in das

Mischaggregat 4 erfolgen. Diese Variante ist bevorzugt. Geeignete Mischstrecken sind z. B. Rohre mit statischen Mischern oder ein gerührter Kessel, der gegebenenfalls temperiert werden kann.

Bei der Verwendung von Druckleitungen und Pumpen kann der gesamte Durchflussprozess mit den Pumpen oder dem Leitungsdruck gesteuert werden, d. h. die Verweildauer der Ausgangsstoffe in der Reaktionszone 6 im kontinuierlichen Reaktor wird über die angelegte Pumpleistung oder dem Leitungsdruck bestimmt. Eine weitere Variante ist, dass nach dem Mischaggregat 4 nochmals eine Pumpe geschaltet worden ist, die dann die Verweilcharakteristik der Mischung bestimmt.

Geeignete Mischaggregate 4 sind alle Aggregate, die eine genügend hohe Energiedichte in das System einbringen um die Ausgangsstoffe homogen ineinander zu verteilen. Dies sind zum Beispiel Planetenmischer, Pentaxmischer, Thoraxmischer, Dissolver, Kreiselpumpen etc. , d. h. alle Mischaggregate die z. B. auch für Emulsionsherstellung benutzt werden können und für einen kontinuierlichen Betrieb ausgebaut sind. Ebenfalls geeignet sind Mikromischer mit einem Kanalquerschnitt von 1 Mikrometer bis hin zu einigen mm. Die Temperatur im Mischaggregat kann dabei frei gewählt werden, bzw. stellt sich aufgrund der gewählten Temperatur der Ausgangsmaterialien und des Energieeintrages des Mischaggregates von selbst ein und bewegt sich bevorzugt von 0° bis 250°C. Bevorzugt ist einem Temperaturbereich von 40°C bis 120°C, besonders bevorzugt ein Temperaturbereich von 60°C bis 100°C. Optional können die Mischaggregate zusätzlich auch temperierbar sein.

In der dem Mischaggregat 4 nachgeschalteten Verweilzeitstrecke kann eine weitere Durchmischung erfolgen, z. B. durch statische

Mischer oder aktive Mischaggregate. Die aktiven Rührwerkzeuge können extern oder durch die vorbeiströmende Flüssigkeit angetrieben werden. Weitere Einrichtung für die Durchmischung sind z. B. fest eingebaute oder wechselbare Trombenstörer. Durchmischung kann auch durch eingesetzte Füllkörper erfolgen. Geeignete Füllkörper sind, z. B. Glaskugeln, Keramik oder Glashohlkörper, etc..

Verwendbar sind alle Reaktorgeometrien und Formen, wie dies z. B. in Krik-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, J. Wiley & Sons, 4. Ausgabe, Band 20, Seite 1007 bis 1059 beschrieben sind. Besonders bevorzugt ist eine zylindrische Reaktorform, wobei das Verhältnis von Länge zu Durchmesser beliebig variieren kann, wie z. B. von 1 zu 10 bis 1 zu 2500 (Mikroreaktor). Die Stellung des Reaktors ist beliebig. Das Reaktormaterial kann von Metall über Stahl-Email bis hin zu Glas variieren.

Der Verweilzeitbehälter 6 kann vorzugsweise in einem Temperaturbereich von -20°C bis 400°C betrieben werden. Besonders bevorzugt in einem Bereich von 60°C bis 120°C . Die Temperierung kann über geeignete Temperiereinrichtungen erfolgen, wie Ölthermostaten, Dampfheizungen, Warmwasserheizung, elektrische Heizungen etc.

Der Verweilzeitbehälter 6 kann bei den oben angegebenen Betriebstemperaturen in einem absoluten Druckbereich von vorzugsweise 1 mbar bis 300 bar gefahren werden.

Der Durchsatz, d. h. der Durchfluss an Ausgangsstoffen bzw. Produkt pro Zeiteinheit kann von vorzugsweise 10 g/h bis 1000 kg/h je nach Reaktorgröße, Reaktionsparameter, Viskosität der Ausgangsstoffe bzw. Produkte, Reaktionstemperaturen und Reaktionskinetik variieren.

Dieser Durchfluss kann über die Pumpen, den Leitungsdruck oder frei einstellbare elektronische oder mechanische Regelventile an beliebigen Stellen des Verfahrens eingestellte werden. Optional kann nach Verweilzeitbehälter 6 ein weiterer gegebenenfalls kontinuierlicher Verweilzeitbehälter 10 anschließen in der weitere chemische Reaktionen wie z.B. auch die Desaktivierungsreaktion von reaktiven Silanmonomeren der allgemeinen Formel (3) wie oben beschrieben kontinuierlich durchgeführt werden können. Für diese nach geschalteten Verweilzeitbehälter 10 gelten die gleichen Spezifikation wie für die erste Verweilzeitbehälter 6 bezüglich Temperatur, Druck und Dosierung.

Die Produktqualität wird vorzugsweise über die kontinuierlich in-line Überwachung der Qualität der Ausgangsmaterialien soweit nötig und der Reaktionsprodukte verfolgt. Dabei können unterschiedlichen Parameter untersucht bzw. gemessen werden. Geeignete Messmethoden sind alle, die in ausreichend kurzer Zeit die Rohstoffqualität und / oder den Umsatz der Reaktion detektieren können. Dies sind z. B. spektroskopische Verfahren, wie NIR-Spektroskopie, FT-IR-Spektroskopie und Raman-FT-Spektroskopie. Vorzugsweise wird der Umsatz der Reaktion kontrolliert. Beispielsweise kann der Restgehalt an Silanmonomeren der allgemeinen Formel (3) gemessen werden. Ein Beispiel hier ist die Kontrolle des Isocyanatgehalts bei Verwendung von Isocyanatoalkyl-alkoxysilanen.

Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf.

In den folgenden Anwendungsbeispielen beziehen sich alle Angaben von Teilen und Prozentsätzen auf das Gewicht. Die Beispiele wurden bei einem Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1012 mbar, und bei Raumtemperatur, also etwa bei 21 °C, durchgeführt. Die Viskositäten wurden bei 25°C gemessen.

Beispiele

Beispiel 1, nicht erfindungsgemäss

Herstellung des silanterminierten Polymers im Batch-Verfahren

Reaktionsvorschrift:

40,72 kg eines alpha-omega-OH-terminierten Polypropylenglykols mit einer OH-Zahl von ca. 9,5 bzw. einem mittleren Molekulargewicht von ca. 12.000 a.u. (z.B. erhältlich unter der Marke Acclaim® Polyol 12200 N von der Bayer AG) werden in einem Edelstahlrührwerk mit Ankerrührer eingelegt und durch kurzes Erhitzen auf 80 °C erwärmt, anschließend durch vorsichtiges Evakuieren (schäumt leicht auf) und Brechen des Vakuums mit Stickstoff, inertisiert. Anschließend werden aus einer Vorlage 1,360 kg Isocyanatomethy-methyldimethoxysilan mit einem NCO-Gehalt von 25,5% (Titration - bei der Berechnung der Einsatzmenge wird der NCO-Gehalt berücksichtigt; erhältlich unter der Marke GENIOSIL® XL 42 von der Wacker-Chemie GmbH) rasch zugegeben und die Mischung bei ca. 80°C 45 min homogenisiert. Danach werden 8,4 g einer Mischung von Bismuth-2-ethylhexanoat (erhältlich von ABCR GmbH & Co. KG) und Zink-2-ethylhexanoat (erhältlich von ABCR GmbH & Co. KG) im Verhältnis 3:1 über eine weitere Vorlage zugegeben. Da die Menge des Katalysators sehr gering ist, wird die Vorlage mit wenig Ethylacetat nachgespült.

Die Reaktionsmischung erwärmt sich nach Zugabe des Katalysators nur geringfügig (2-3°C). Die Mischung wird eine Stunde bei ca. 80 °C gerührt und die Umsetzung mittels IR-Spektroskopie verfolgt. Falls nach Ende der Reaktion noch Spuren an Isocyanat detektiert werden, wird dieses durch Zugabe von Methanol bei ca. 55 °C umgesetzt, um ein isocyanatfreies Endprodukt zu erhalten.

Wie die Messung des NCO-Gehalts vor Zugabe des Methanols zeigt, ergibt die Umsetzung relative schwankende Werte. Im Falle von 1b bleiben über 0,2 % Silan übrig, wohingegen im Falle 1c alles abreagiert. Die weist entweder auf eine unvollständige Umsetzung hin oder auf Nebenreaktionen, die zu einem Abbau des NCO-Silans führen (z.B. Cyanurat-, Biurethbildung).

Bestimmung der Eigenschaften der Polymere an drei Batch-Ansätzen:

	1a	1b	1c
NCO-Titration Silan			
NCO-Gehalt Silan	24,0%	23,6%	25,1%
NCO-Bestimmung Polymer IR-Methode			
NCO-Restgehalt vor Methanol	0,089%	0,221%	<0,002%
NCO-Gehalt nach Methanol	<0,002%	<0,002%	<0,002%
GPC (Polystyrolstandard)			
Mw	20800 g/mol	20000 g/mol	22800 g/mol
Mn	18700 g/mol	18000 g/mol	19500 g/mol
Polydispersität	1,1	1,1	1,2
Mechanische Prüfung nach DIN 53504			
Polymer + 1% Aminopropyltrimethoxysilan - ausgehärtet 14 Tage bei 23°C / 50 %rh			
Shore A	38	37	36
Modul 50%	0,57 N/mm ²	0,48 N/mm ²	0,51 N/mm ²
Modul 100%		0,70 N/mm ²	-
Reißfestigkeit	0,7 N/mm ²	0,6 N/mm ²	0,6 N/mm ²
Reißdehnung	70%	82%	77%

Beispiel 2, erfindungsgemäß**Herstellung des silanterminierten Polyethers nach dem kontinuierlichen Verfahren**

Reaktionsvorschrift - Verfahrensbeschreibung:

Über einen Fassheber mit angeschlossener Pumpe werden 18,6 kg/h eines alpha-omega-OH-terminierten Polypropylenglykols mit einer OH-Zahl von ca. 9,5 bzw. einem mittleren Molekulargewicht von ca. 12.000 a.u. (z.B. erhältlich unter der Marke Acclaim® Polyol 12200 N von der Bayer AG) in einen dynamischen Mischer (Fa. Pentax) direkt in die Mischkammer dosiert. Die Dosierung wird dabei über den Pumpendurchfluss geregelt. Aus einer zweiten Vorlage werden 0,65 kg/h Isocyanatomethylmethyldimethoxysilan mit einem NCO-Gehalt von 25,5% (Titration- bei der Berechnung der Einsatzmenge wird der NCO-Gehalt berücksichtigt; erhältlich unter der Marke GENIOSIL® XL 42 von der Wacker-Chemie GmbH) gleichzeitig in die Mischkammer dosiert. Die Zuleitung in den Mischer befindet sich dabei kurz nach der Zuleitung für den Polyether. Die Dosierung wird über eine Pumpe mit Nadelventil eingestellt und gleichzeitig der zeitliche Verlauf des Gewichts der Vorlage überprüft. Die Mischung erwärmt sich dabei durch den Energieeintrag des dynamischen Mixers auf ca. 50 - 60 °C. Das Reaktionsgemisch wird anschließend in einem 25 l Rührwerk eingepumpt und dort auf ca. 80 - 90 °C getempert. Der Zulauf und der Ablauf im Rührwerk wird so eingestellt, dass sich nach Anfahren der Reaktion eine stabile Füllmenge von ca. 20 l einstellt. Um eine zusätzliche Vermischung zum dynamischen Mischer zu vermeiden, wird dieses Rührwerk nicht gerührt. Damit wird z.B. eine Rückvermischung weitgehend verhindert und nur die homogene Verteilung der Reaktanden im dynamischen Mischer ist dann ausschlaggebend für die Produkteigenschaften. Am Ausgang des Rührwerks befindet sich ein zweiter dynamischer Mischer (Fa. Lipp). In dieser Mischkammer wird nun die Katalysatormischung mit ca. 18 g/h

eindosiert (Mischung von Bismuth-2-ethylhexanoat (erhältlich von ABCR GmbH & Co. KG) und Zink-2-ethylhexanoat (erhältlich von ABCR GmbH & Co. KG) im Verhältnis 3:1). Da die dosierte Menge des Katalysators sehr gering ist, wird hierzu eine HPLC-Dosierpumpe (z.B. Fa. Knauer) eingesetzt, da hier sehr kleine Dosierraten problemlos einstellbar sind. Die reaktive Mischung wird nun in einer beheizten Verweilzeitstrecke aus einem Edelstahlrohr mit ca. 18 m Länge und 1,5 Zoll Durchmesser und einem - ebenfalls nicht gerührten - Edelstahlrührwerk (40 Liter) zur Nachreaktion gebracht. Die Stoffströme und die Füllstände in den Rührwerken wurden so gewählt, dass die Verweilzeiten denen der Batch-Versuche gleichen. Am Ausgang des Edelstahlrührwerks ist eine Verfolgung der Reaktion durch Probenahme möglich. Falls im Ablauf noch Spuren an Isocyanat detektiert werden, können diese durch eine weitere Dosiermöglichkeit mit Methanol bei ca. 55 °C über einen Statikmischer noch umgesetzt werden, um auch hier ein isocyanatfreies Endprodukt zu erhalten.

Die Produkte aus der kontinuierlichen Fahrweise weisen im Vergleich zu den Batch-Ansätzen ein deutlich reproduzierbarere Umsetzung des NCO-Silans auf. In allen Fällen bleibt ein Restgehalt von ca. 0,1 % übrig, der deutlich weniger variiert als im Falle der Vergleichsbeispiele. Die Produkte zeigen tendenziell höhere Reißfestigkeiten und deutlich höhere Shore A-Härten. Letztere haben sich als ein sehr gutes Maß für die Vernetzungsreaktion der Polymere erwiesen.

Bestimmung der Eigenschaften der Polymere an fünf zeitlich aufeinanderfolgenden Proben bei kontinuierlicher Fahrweise:

2a 2b 2c 2d 2e

NCO-Titration Silan

NCO-Gehalt Silan [%]	24,8	24,6	23,6	25,3	25,3
----------------------	------	------	------	------	------

NCO-Bestimmung Polymer IR-Methode

NCO-Restgehalt vor Methanol [%]	0,115	0,112	0,105	0,089	0,149
NCO-Gehalt nach Methanol [%]	<0,0016	<0,002	<0,002	<0,002	<0,0016

GPC (Polystyrolstandard)

Mw [g/mol]	20400	20000	19900	21200	21300
Mn [g/mol]	16800	17600	17400	18800	18900
Polydispersität	1,2	1,1	1,1	1,1	1,1

Mechanische Prüfung nach DIN 53504

Polymer + 1% Aminopropyltrimethoxysilan - ausgehärtet 14 Tage bei 23°C / 50 %rh

Shore A	41	41	41	41	40
Modul 50% [N/mm ²]	0,59	0,58	0,61	0,63	0,60
Modul 100%	-	-	-	-	-
Reißfestigkeit N/mm ²	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Reißdehnung	70%	75%	68%	70%	76%

Patentansprüche

1. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Polymeren (A) mit Endgruppen der allgemeinen Formel (1)



durch polymeranaloge kontinuierliche Umsetzung von linearen verzweigten oder vernetzten Verbindungen die Einheiten der allgemeinen Formel (2) enthalten,



mit Verbindungen der allgemeinen Formel (3),



wobei

- X** eine zweibindige, gegebenenfalls mit Fluor-, Chlor-, Brom-, C₂ - C₆-Alkoxyalkyl- oder Cyanogruppen substituierte Alkylengruppe mit 1 - 10 Kohlenstoffatomen, die durch Ether, Ester- oder Amingruppen unterbrochen sein kann, oder eine chemische Bindung,
- A** eine zweibindige Bindegruppe ausgewählt aus -O-, -S-, -(R³)N-, -(R³)N-CO-N(R³)-, -O-CO-(R³)N-, -(R³)N-CO-O-, -S-CO-(R³)N-, -(R³)N-CO-S-,
- α)**
- B** Wasserstoff, wenn X eine chemische Bindung ist und
- Y** eine gegebenenfalls substituierte Alkenyl-, oder Alkynylgruppe, oder
- β)**
- B** eine Gruppe -N=C=O und

- Y** eine Gruppe ausgewählt aus HO-, HS-, H(R³)N-, oder
γ)
- B** eine Gruppe ausgewählt aus -OH, -SH, -(R³)NH, und
- Y** eine Gruppe O=C=N- oder eine gegebenenfalls substituierte Epoxidgruppe,
- R¹** einen gegebenenfalls halogensubstituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen,
- R²** einen Alkoxyrest -OR³, Acetoxyrest -O-CO-R³, Oximrest -O-N=C(R³)₂ oder Aminrest -NH-R³,
- R³** Wasserstoff, einen linearen, cyclischen oder verzweigten gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen, einen mit nicht benachbarten Sauerstoffatomen unterbrochenen Alkylrest mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen, einen Alkoxyrest -OR⁵ oder einen Acetoxyrest -O-CO-R⁵,
- R⁴** ein linearer, verzweigter oder vernetzter Polymerrest,
- R⁵** Wasserstoff oder einen linearen, cyclischen oder verzweigten gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen;
- a** die Werte 0, 1, 2 oder 3 und
- n** ganzzahlige Werte von mindestens 1 bedeuten.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem **R⁴** ein mittleres Molekulargewicht M_g von 100 bis 100000 aufweist.
 3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, bei dem **n** Werte von 2 bis 1000 bedeutet.
 4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, bei dem lineare Polymere der allgemeinen Formel (2) eingesetzt werden, bei denen **Y** die Gruppe HO- und **R⁴** einen Polyether-, Polyester- oder Polyurethanrest bedeutet.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, bei dem Isocyanatosilane der allgemeinen Formel (3) eingesetzt werden, bei denen **B** die Gruppe $-N=C=O$ bedeutet.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, bei dem **R¹** einen Alkyl oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen bedeutet.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, bei dem **R²** eine Methoxy- oder Ethoxygruppe bedeutet.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, bei dem **R³** einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, bei dem Polymere (A) mit Endgruppen der allgemeinen Formel (1) hergestellt werden, bei denen **A** die Gruppe $-NH-CO-O-$ bedeutet, durch Umsetzung von linearen Polymeren der allgemeinen Formel (2), bei denen **Y** die Gruppe $HO-$ bedeutet, mit Isocyanatosilanen der allgemeinen Formel (3), bei denen **B** die Gruppe $-N=C=O$ bedeutet, und in einem zweiten Syntheseschritt Verbindungen der allgemeinen Formel (4)

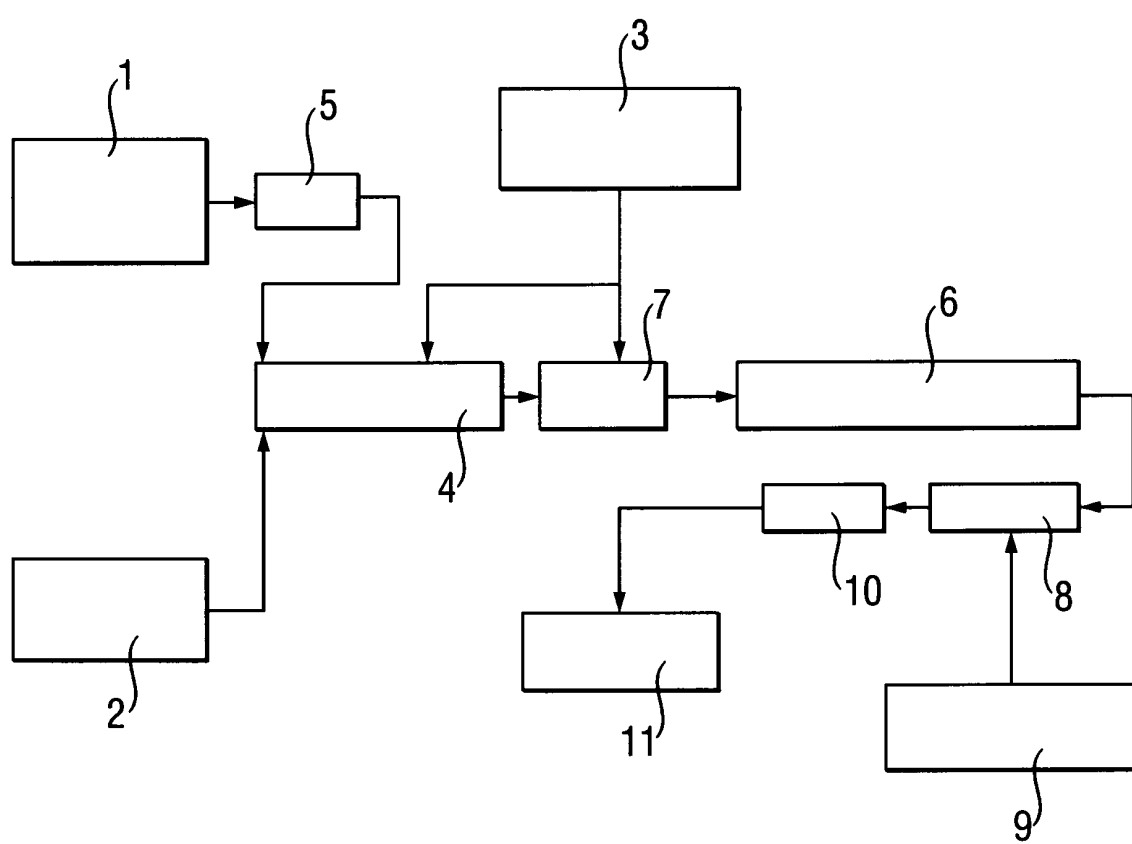


(4)

zur Desaktivierung der Silanmonomere der allgemeinen Formel (3) zugesetzt werden, wobei

Z eine funktionelle Gruppe $HO-$, $HS-$ oder $H(R^8)N-$ bedeutet und **R⁷**, **R⁸** die Bedeutungen von **R⁵** aufweisen.

Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/004963

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G77/38 C08G77/50 C08G18/71 C08G18/83 C08G18/10
C08G63/695 C08G65/336 C08F8/00 C08G85/00 C08G59/14

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 C08F

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 6 350 824 B1 (BAUMANN FRANK ET AL) 26 February 2002 (2002-02-26) cited in the application	1-3, 6, 7
Y	column 1, lines 11-19 column 2, lines 27-34 column 4, line 60 - column 6, line 4 claims; example 1	1-9
Y	EP 1 535 940 A (WACKER CHEMIE AG) 1 June 2005 (2005-06-01) paragraphs [0048], [0049], [0051]; claims; examples 1-4	1-9
Y	US 6 162 862 A (GRUENBAUER ET AL) 19 December 2000 (2000-12-19) column 7, lines 1-11; claims; example 2	1-9
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

7 September 2006

15/09/2006

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

Hein, Friedrich

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/004963

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 03/018658 A (CONSORTIUM FUER ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH; SCHINDLER, WOLFRAM; S) 6 March 2003 (2003-03-06) cited in the application claims; examples 3-5,7,9-11 -----	1-9
Y	DE 12 43 807 B (UNION CARBIDE CORPORATION) 6 July 1967 (1967-07-06) claims; table A -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/004963

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6350824	B1	26-02-2002	BR 9902045 A	01-02-2000
			DE 19816921 A1	21-10-1999
			EP 0950680 A1	20-10-1999
			JP 11322943 A	26-11-1999
EP 1535940	A	01-06-2005	CN 1637043 A	13-07-2005
			DE 10355318 A1	23-06-2005
			JP 2005154779 A	16-06-2005
			US 2005119436 A1	02-06-2005
US 6162862	A	19-12-2000	AT 240980 T	15-06-2003
			AU 730790 B2	15-03-2001
			AU 5166098 A	29-05-1998
			BR 9712570 A	19-10-1999
			CA 2268522 A1	14-05-1998
			CN 1235619 A	17-11-1999
			CZ 9901552 A3	11-08-1999
			DE 69722233 D1	26-06-2003
			DE 69722233 T2	12-02-2004
			EP 0935627 A1	18-08-1999
			ES 2197371 T3	01-01-2004
			HU 9904216 A2	28-04-2000
			ID 21492 A	17-06-1999
			JP 2001504148 T	27-03-2001
			KR 2000052925 A	25-08-2000
			NO 992105 A	30-04-1999
			PL 333203 A1	22-11-1999
			TR 9900948 T2	21-07-1999
			WO 9820060 A1	14-05-1998
			ZA 9709815 A	30-04-1999
WO 03018658	A	06-03-2003	CN 1639219 A	13-07-2005
			EP 1421129 A1	26-05-2004
			JP 2005501146 T	13-01-2005
			PL 366789 A1	07-02-2005
			US 2004204539 A1	14-10-2004
DE 1243807	B	06-07-1967	FR 1211847 A	18-03-1960

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/004963

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
INV.	C08G77/38	C08G77/50	C08G18/71	C08G18/83	C08G18/10
	C08G63/695	C08G65/336	C08F8/00	C08G85/00	C08G59/14

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08G C08F

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 6 350 824 B1 (BAUMANN FRANK ET AL) 26. Februar 2002 (2002-02-26) in der Anmeldung erwähnt	1-3, 6, 7
Y	Spalte 1, Zeilen 11-19 Spalte 2, Zeilen 27-34 Spalte 4, Zeile 60 - Spalte 6, Zeile 4 Ansprüche; Beispiel 1	1-9
Y	EP 1 535 940 A (WACKER CHEMIE AG) 1. Juni 2005 (2005-06-01) Absätze [0048], [0049], [0051]; Ansprüche; Beispiele 1-4	1-9
Y	US 6 162 862 A (GRUENBAUER ET AL) 19. Dezember 2000 (2000-12-19) Spalte 7, Zeilen 1-11; Ansprüche; Beispiel 2	1-9
	----- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	"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
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"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)	"G" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
"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	

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
7. September 2006	15/09/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Hein, Friedrich
---	--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/004963

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 03/018658 A (CONSORTIUM FUER ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH; SCHINDLER, WOLFRAM; S) 6. März 2003 (2003-03-06) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele 3-5,7,9-11 -----	1-9
Y	DE 12 43 807 B (UNION CARBIDE CORPORATION) 6. Juli 1967 (1967-07-06) Ansprüche; Tabelle A -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/004963

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 6350824	B1	26-02-2002	BR	9902045 A	01-02-2000
			DE	19816921 A1	21-10-1999
			EP	0950680 A1	20-10-1999
			JP	11322943 A	26-11-1999
EP 1535940	A	01-06-2005	CN	1637043 A	13-07-2005
			DE	10355318 A1	23-06-2005
			JP	2005154779 A	16-06-2005
			US	2005119436 A1	02-06-2005
US 6162862	A	19-12-2000	AT	240980 T	15-06-2003
			AU	730790 B2	15-03-2001
			AU	5166098 A	29-05-1998
			BR	9712570 A	19-10-1999
			CA	2268522 A1	14-05-1998
			CN	1235619 A	17-11-1999
			CZ	9901552 A3	11-08-1999
			DE	69722233 D1	26-06-2003
			DE	69722233 T2	12-02-2004
			EP	0935627 A1	18-08-1999
			ES	2197371 T3	01-01-2004
			HU	9904216 A2	28-04-2000
			ID	21492 A	17-06-1999
			JP	2001504148 T	27-03-2001
			KR	2000052925 A	25-08-2000
			NO	992105 A	30-04-1999
			PL	333203 A1	22-11-1999
			TR	9900948 T2	21-07-1999
			WO	9820060 A1	14-05-1998
			ZA	9709815 A	30-04-1999
WO 03018658	A	06-03-2003	CN	1639219 A	13-07-2005
			EP	1421129 A1	26-05-2004
			JP	2005501146 T	13-01-2005
			PL	366789 A1	07-02-2005
			US	2004204539 A1	14-10-2004
DE 1243807	B	06-07-1967	FR	1211847 A	18-03-1960