

(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  
26. August 2010 (26.08.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2010/094725 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*C08G 18/10* (2006.01)    *C09J 175/02* (2006.01)  
*C08G 18/48* (2006.01)    *C07F 7/18* (2006.01)  
*C08G 18/75* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/052011

(22) Internationales Anmeldedatum:  
18. Februar 2010 (18.02.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
09153120.2    18. Februar 2009 (18.02.2009)    EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **SIKA TECHNOLOGY AG** [CH/CH]; Zugerstrasse 50, CH-6340 Baar (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **CHOFFAT, Fabien** [CH/CH]; Hallwilstrasse 10, CH-5600 Lenzburg (CH).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2010/094725 A1

(54) Title: SILANE-TERMINATED POLYURETHANE POLYMERS

(54) Bezeichnung : SILANTERMINIERTE POLYURETHANPOLYMERE

(57) Abstract: The invention relates to novel polymers that are suitable for use in moisture-curing compositions based on silane functional polyurethane polymers. Said compositions are used in particular as adhesives, sealing materials or coatings.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige Polymere, welche sich für den Einsatz in feuchtigkeitshärtenden Zusammensetzungen basierend auf silanfunktionellen Polyurethanpolymeren eignen. Derartige Zusammensetzungen werden insbesondere als Klebstoffe, Dichtstoffe oder Beschichtungen eingesetzt.

## SILANTERMINIERTE POLYURETHANPOLYMERE

### Technisches Gebiet

Die vorliegende Erfindung betrifft das Gebiet der silanterminierten  
5 Polyurethanpolymere, wie sie in elastischen Klebstoffen, Dichtstoffen und  
Beschichtungen eingesetzt werden.

### Stand der Technik

Feuchtigkeitshärtende Zusammensetzungen auf der Basis silanfunktio-  
10 neller Polymere werden seit geraumer Zeit als elastische Klebstoffe, Dicht-  
stoffe und Beschichtungen eingesetzt. Da sie frei sind von Isocyanatgruppen,  
stellen sie aus toxikologischer Sicht eine bevorzugte Alternative zu isocyanat-  
haltigen Polyurethanzusammensetzungen dar.

Als feuchtigkeitsreaktive Polymere werden dabei oftmals silan-  
15 terminierte Polyurethanpolymere eingesetzt, wie sie erhältlich sind aus der  
Umsetzung eines Isocyanatgruppen aufweisenden Polyurethanpolymers mit  
einem Silan, welches mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive  
organische Gruppe aufweist. Meistens handelt es sich bei den Silanen um  
Amino- oder Mercaptosilane. Derartige silanterminierte Polyurethanpolymere,  
20 deren Verwendung als Klebstoffe, Dichtstoffe und Beschichtungen sowie  
Zusammensetzungen umfassend solche Polyurethanpolymere sind weit-  
gehend bekannt und im Stand der Technik beschrieben.

Dabei weisen die silanfunktionalen Polyurethanpolymere, welche mit  
Hilfe von Mercaptosilanen hergestellt werden, den Nachteil auf, dass sie einen  
25 sehr unangenehmen Geruch aufweisen. Silanfunktionelle Polyurethanpoly-  
mere, welche mit Hilfe von Aminosilanen hergestellt werden, weisen oftmals  
den Nachteil auf, dass sie eine eher niedrige Dehnung und eine ungenügende  
Lagerstabilität, insbesondere nach thermischer Lagerung, aufweisen. Weiterhin  
weisen sie oftmals ungünstig hohe Viskositäten auf.

30

### Darstellung der Erfindung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, silanfunktionelle  
Polyurethanpolymere für den Einsatz in Klebstoffen, Dichtstoffen und

Beschichtungen zur Verfügung zu stellen, welche gegenüber dem Stand der Technik verbesserte oder zumindest gleichwertige Eigenschaften aufweisen.

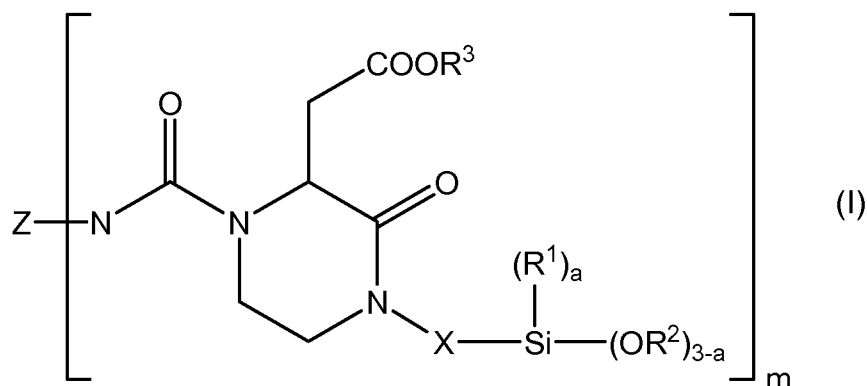
Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Polymere gemäss  
5 Anspruch 1 diese Aufgabe lösen.

Derartige Polymere eignen sich bestens für den Einsatz als silan-terminierte Polyurethanpolymere in feuchtigkeitshärtenden Zusammensetzungen. Ein Vorteil des Einsatzes von neuen silanterminierten Polyurethanpolymeren ist, dass sie es erlauben, für deren Herstellung eine breitere  
10 Auswahl an Rohstoffen und Ausgangsmaterialien einzusetzen. Hinzu kommt, dass die erfindungsgemässen Zusammensetzungen geruchsneutral sind und eine gute Lagerstabilität aufweisen.

Weitere Aspekte der Erfindung sind Gegenstand weiterer unabhängiger Ansprüche. Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind  
15 Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

### Wege zur Ausführung der Erfindung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist in einem ersten Aspekt ein Polymer der Formel (I).



20 Der Rest  $R^1$  steht dabei für einen linearen oder verzweigten, einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 C-Atomen, welcher gegebenenfalls eine oder mehrere C-C-Mehrfachbindungen und/oder gegebenenfalls cycloaliphatische und/oder aromatische Anteile aufweist.

Der Rest  $R^2$  steht für einen Acylrest oder für einen linearen oder  
25 verzweigten, einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 C-Atomen,

welcher gegebenenfalls eine oder mehrere C–C-Mehrfachbindungen und/oder gegebenenfalls cycloaliphatische und/oder aromatische Anteile aufweist.

Der Index a steht für einen Wert von 0, 1 oder 2.

Insbesondere steht der Rest  $R^2$  unabhängig voneinander für eine  
5 Methyl- oder Ethyl- oder Isopropylgruppe und der Index a für einen Wert von 0 oder 1, insbesondere von 0.

Weiterhin steht der Rest  $R^3$  für einen linearen oder verzweigten, einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 C-Atomen. Insbesondere steht der Rest  $R^3$  für eine Methyl- oder Ethylgruppe.

10 X steht für einen linearen oder verzweigten, zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen, welcher gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome und gegebenenfalls eine oder mehrere C–C-Mehrfachbindungen und/oder gegebenenfalls cycloaliphatische und/oder aromatische Anteile aufweist. Insbesondere steht X für eine Methylen-, n-Propylen-, 3-Aza-n-  
15 hexylen-, oder 3-Aza-n-pentylengruppe.

Z steht für einen m-wertigen Rest eines Isocyanatgruppen aufweisenden Polyurethanpolymers **PUR** nach Entfernung von m Isocyanatgruppen.

Der Index m steht für einen Wert von 1 bis 4. Insbesondere steht der Index m für einen Wert von 1 oder 2.

20

Innerhalb einer Silangruppe im Polymer der Formel (I) stehen  $R^1$  und  $R^2$  jeweils unabhängig voneinander für die beschriebenen Reste. So sind beispielsweise auch Polymere der Formel (I) mit Endgruppen möglich, welche Ethoxydimethoxysilan-Endgruppen ( $R^2 = \text{Methyl}$ ,  $R^2 = \text{Methyl}$ ,  $R^2 = \text{Ethyl}$ ) sind.

25

Mit „Poly“ beginnende Substanznamen wie Polyol oder Polyisocyanat bezeichnen im vorliegenden Dokument Substanzen, die formal zwei oder mehr der in ihrem Namen vorkommenden funktionellen Gruppen pro Molekül enthalten.

30

Der Begriff „Polymer“ umfasst im vorliegenden Dokument einerseits ein Kollektiv von chemisch einheitlichen, sich aber in Bezug auf Polymerisationsgrad, Molmasse und Kettenlänge unterscheidenden Makromolekülen, das durch eine Polyreaktion (Polymerisation, Polyaddition, Polykondensation)

hergestellt wurde. Der Begriff umfasst andererseits auch Derivate eines solchen Kollektivs von Makromolekülen aus Polyreaktionen, Verbindungen also, die durch Umsetzungen, wie beispielsweise Additionen oder Substitutionen, von funktionellen Gruppen an vorgegebenen Makromolekülen erhalten wurden und die chemisch einheitlich oder chemisch uneinheitlich sein können. Der Begriff umfasst weiterhin auch so genannte Prepolymere, das heisst reaktive oligomere Voraddukte, deren funktionelle Gruppen am Aufbau von Makromolekülen beteiligt sind.

Der Begriff „Polyurethanpolymer“ umfasst sämtliche Polymere, welche nach dem so genannten Diisocyanat-Polyadditions-Verfahren hergestellt werden. Dies schliesst auch solche Polymere ein, die nahezu oder gänzlich frei sind von Urethangruppen. Beispiele für Polyurethanpolymere sind Polyether-Polyurethane, Polyester-Polyurethane, Polyether-Polyharnstoffe, Polyharnstoffe, Polyester-Polyharnstoffe, Polyisocyanurate und Polycarbodiimide.

Im vorliegenden Dokument bezeichnen die Terme „Silan“ bzw. „Organosilan“ Verbindungen, welche einerseits mindestens eine, üblicherweise zwei oder drei, über Si-O-Bindungen, direkt an das Siliciumatom gebundene Alkoxygruppen oder Acyloxygruppen aufweisen, und andererseits mindestens einen, über eine Si-C-Bindung, direkt an das Siliciumatom gebundenen organischen Rest aufweisen. Derartige Silane sind dem Fachmann auch als Organoalkoxysilane bzw. Organoacyloxysilane bekannt.

Entsprechend bezeichnet der Begriff „Silangruppe“ die an den, über die Si-C-Bindung gebundenen, organischen Rest des Silans gebundene siliciumhaltige Gruppe. Die Silane, beziehungsweise deren Silangruppen, haben die Eigenschaft, bei Kontakt mit Feuchtigkeit zu hydrolysieren. Dabei bilden sich Organosilanole, das heisst siliciumorganische Verbindungen enthaltend eine oder mehrere Silanolgruppen (Si-OH-Gruppen) und, durch nachfolgende Kondensationsreaktionen, Organosiloxane, das heisst siliciumorganische Verbindungen enthaltend eine oder mehrere Siloxangruppen (Si-O-Si-Gruppen).

Der Begriff „silanfunktional“ bezeichnet Verbindungen, die Silangruppen aufweisen. „Silanfunktionelle Polymere“ sind demnach Polymere, welche mindestens eine Silangruppe aufweisen.

Als „Aminosilane“ bzw. „Mercaptosilane“ werden Organosilane bezeichnet, deren organischer Rest eine Aminogruppe bzw. eine Mercaptogruppe aufweist. Als „primäre Aminosilane“ werden Aminosilane bezeichnet, welche eine primäre Aminogruppe aufweisen, also eine  $\text{NH}_2$ -Gruppe, die an  
5 einen organischen Rest gebunden ist. Als „sekundäre Aminosilane“ werden Aminosilane bezeichnet, welche eine sekundäre Aminogruppe aufweisen, also eine NH-Gruppe, die an zwei organische Reste gebunden ist.

Unter „Molekulargewicht“ versteht man im vorliegenden Dokument stets das Molekulargewichtsmittel  $M_n$  (Zahlenmittel).

10

Das Isocyanatgruppen aufweisende Polyurethanpolymer **PUR** ist insbesondere erhältlich aus mindestens einem Polyol und mindestens einem Polyisocyanat.

Diese Umsetzung kann dadurch erfolgen, dass das Polyol und das  
15 Polyisocyanat mit üblichen Verfahren, beispielsweise bei Temperaturen von  $50\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , gegebenenfalls unter Mitverwendung geeigneter Katalysatoren, zur Reaktion gebracht werden. Insbesondere ist dabei das Polyisocyanat so dosiert, dass dessen Isocyanatgruppen im Verhältnis zu den Hydroxylgruppen des Polyols im stöchiometrischen Überschuss vorhanden sind.

Insbesondere wird der Überschuss an Polyisocyanat so gewählt, dass  
20 im resultierenden Polyurethanpolymer nach der Umsetzung aller Hydroxylgruppen des Polyols ein Gehalt an freien Isocyanatgruppen von 0.1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0.1 bis 2.5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0.2 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Polymer, verbleibt.

Gegebenenfalls kann das Polyurethanpolymer **PUR** unter Mitverwendung von Weichmachern hergestellt werden, wobei die verwendeten Weichmacher keine gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen enthalten.

Bevorzugt sind Polyurethanpolymere **PUR** mit dem genannten Gehalt an freien Isocyanatgruppen, welche aus der Umsetzung von Diisocyanaten mit  
30 hochmolekularen Diolen in einem NCO:OH-Verhältnis von 1.5:1 bis 2.2:1 erhalten werden.

Geeignete Polyole für die Herstellung des Isocyanatgruppen aufweisenden Polyurethanpolymers **PUR** sind insbesondere Polyetherpolyole, Polyesterpolyole und Polycarbonatpolyole sowie Mischungen dieser Polyole.

Bevorzugt ist das Polyol ein Polyetherpolyol oder ein Polyesterpolyol.

5

Als Polyetherpolyole, auch Polyoxyalkylenpolyole oder Oligoetherole genannt, sind insbesondere jene geeignet, welche Polymerisationsprodukte von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2- oder 2,3-Butylenoxid, Oxetan, Tetrahydrofuran oder Mischungen davon sind, gegebenenfalls polymerisiert mit Hilfe eines Startermoleküls mit zwei oder mehreren aktiven Wasserstoffatomen wie beispielsweise Wasser, Ammoniak oder Verbindungen mit mehreren OH- oder NH-Gruppen wie beispielsweise 1,2-Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, die isomeren Dipropylenglykole und Tripropylenglykole, die isomeren Butandiole, Pentandiole, Hexandiole, Heptandiole, Octandiole, Nonandiole, Decandiole, Undecandiole, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A, 1,1,1-Trimethylol-ethan, 1,1,1-Trimethylolpropan, Glycerin, Anilin, sowie Mischungen der genannten Verbindungen. Eingesetzt werden können sowohl Polyoxyalkylenpolyole, die einen niedrigen Ungesättigtheitsgrad aufweisen (gemessen nach 10 ASTM D-2849-69 und angegeben in Milliäquivalent Ungesättigtheit pro Gramm Polyol (mEq/g)), hergestellt beispielsweise mit Hilfe von so genannten Double Metal Cyanide Komplex-Katalysatoren (DMC-Katalysatoren), als auch Polyoxyalkylenpolyole mit einem höheren Ungesättigtheitsgrad, hergestellt beispielsweise mit Hilfe von anionischen Katalysatoren wie NaOH, KOH, CsOH oder 15 Alkalialkoholaten.

Besonders geeignet sind Polyoxyethylenpolyole und Polyoxypropylenpolyole, insbesondere Polyoxyethylendiole, Polyoxypropylendiole, Polyoxyethylentriole und Polyoxypropylentriole.

Insbesondere geeignet sind Polyoxyalkylendiole oder Polyoxyalkylen- 30 triole mit einem Ungesättigtheitsgrad tiefer als 0.02 mEq/g und mit einem Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 30'000 g/mol, sowie Polyoxyethylendiole, Polyoxyethylentriole, Polyoxypropylendiole und Polyoxypropylentriole mit einem Molekulargewicht von 400 bis 20'000 g/mol.

Ebenfalls besonders geeignet sind so genannte Ethylenoxid-terminierte („EO-endcapped“, ethylene oxide-endcapped) Polyoxypropylenpolyole. Letztere sind spezielle Polyoxypropylenpolyoxyethylenpolyole, die beispielsweise dadurch erhalten werden, dass reine Polyoxypropylenpolyole, insbesondere Polyoxypropylen-diole und -triole, nach Abschluss der Polypropoxylierungsreaktion mit Ethylenoxid weiter alkoxyliert werden und dadurch primäre Hydroxylgruppen aufweisen. Bevorzugt sind in diesem Fall Polyoxypropylenpolyoxyethylen-diole und Polyoxypropylenpolyoxyethylen-triole.

Weiterhin geeignet sind Hydroxylgruppen terminierte Polybutadienpolyole, wie beispielsweise solche, die durch Polymerisation von 1,3-Butadien und Allylalkohol oder durch Oxidation von Polybutadien hergestellt werden, sowie deren Hydrierungsprodukte.

Weiterhin geeignet sind Styrol-Acrylnitril gepfropfte Polyetherpolyole, wie sie beispielsweise unter dem Handelsnamen Lupranol<sup>®</sup> kommerziell erhältlich sind von der Firma Elastogran GmbH, Deutschland.

Als Polyesterpolyole sind insbesondere Polyester geeignet, welche mindestens zwei Hydroxylgruppen tragen und nach bekannten Verfahren, insbesondere der Polykondensation von Hydroxycarbonsäuren oder der Polykondensation von aliphatischen und/oder aromatischen Polycarbonsäuren mit zwei- oder mehrwertigen Alkoholen, hergestellt werden.

Insbesondere geeignet sind Polyesterpolyole, welche hergestellt sind aus zwei- bis dreiwertigen Alkoholen wie beispielsweise 1,2-Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2-Propandiol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan oder Mischungen der vorgenannten Alkohole mit organischen Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden oder Estern wie beispielsweise Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Trimethyladipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Dimerfettsäure, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Dimethylterephthalat, Hexahydrophthalsäure, Trimellithsäure und Trimellithsäureanhydrid oder Mischungen der vorgenannten Säuren, sowie Polyesterpolyole aus Lactonen wie beispielsweise  $\epsilon$ -Caprolacton.



Besonders geeignet sind Polyesterdiole, insbesondere solche, die hergestellt sind aus Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandicarbonsäure, Dimerfettsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure als Dicarbonsäure oder aus Lactonen wie beispielsweise  $\epsilon$ -Caprolacton und aus  
5 Ethylenglykol, Diethylenglykol, Neopentylglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Dimerfettsäurediol und 1,4-Cyclohexandimethanol als zweiwertigem Alkohol.

Als Polycarbonatpolyole sind insbesondere jene geeignet, wie sie durch Umsetzung beispielsweise der oben genannten, zum Aufbau der Polyesterpolyole eingesetzten, Alkohole mit Dialkylcarbonaten wie Dimethylcarbonat,  
10 Diarylcarbonaten wie Diphenylcarbonat oder Phosgen zugänglich sind. Besonders geeignet sind Polycarbonatdiole, insbesondere amorphe Polycarbonatdiole.

15 Weitere geeignete Polyole sind Poly(meth)acrylatpolyole.

Weiterhin geeignet sind polyhydroxyfunktionelle Fette und Öle, beispielsweise natürliche Fette und Öle, insbesondere Ricinusöl, oder durch chemische Modifizierung von natürlichen Fetten und Ölen gewonnene, so  
20 genannte oleochemische, Polyole, die beispielsweise durch Epoxidierung ungesättigter Öle und anschließender Ringöffnung mit Carbonsäuren bzw. Alkoholen erhaltenen Epoxy polyester bzw. Epoxy polyether, oder durch Hydroformylierung und Hydrierung ungesättigter Öle erhaltene Polyole. Weiterhin  
geeignet sind Polyole, welche aus natürlichen Fetten und Ölen durch Abbauprozesse wie Alkoholyse oder Ozonolyse und anschließender chemischer  
25 Verknüpfung, beispielsweise durch Umesterung oder Dimerisierung, der so gewonnenen Abbauprodukte oder Derivate davon, erhalten werden. Geeignete Abbauprodukte von natürlichen Fetten und Ölen sind insbesondere Fettsäuren und Fettalkohole sowie Fettsäureester, insbesondere die Methylester (FAME),  
30 welche beispielsweise durch Hydroformylierung und Hydrierung zu Hydroxyfettsäureestern derivatisiert werden können.

Ebenfalls geeignet sind weiterhin Polykohlenwasserstoffpolyole, auch Oligohydrocarbonole genannt, beispielsweise polyhydroxyfunktionelle Ethylen-Propylen-, Ethylen-Butylen- oder Ethylen-Propylen-Dien-Copolymere, wie sie beispielsweise von der Firma Kraton Polymers, USA, hergestellt werden, oder  
5 polyhydroxyfunktionelle Copolymere aus Dienen wie 1,3-Butadien oder Dien-  
gemischen und Vinylmonomeren wie Styrol, Acrylnitril oder Isobutylen, oder  
polyhydroxyfunktionelle Polybutadienpolyole, beispielsweise solche, die durch  
Copolymerisation von 1,3-Butadien und Allylalkohol hergestellt werden und  
auch hydriert sein können.

10 Weiterhin geeignet sind polyhydroxyfunktionelle Acrylnitril/Butadien-  
Copolymere, wie sie beispielsweise aus Epoxiden oder Aminoalkoholen und  
carboxylterminierten Acrylnitril/Butadien-Copolymeren, welche kommerziell  
erhältlich sind unter dem Namen Hypro<sup>®</sup> (früher Hycar<sup>®</sup>) CTBN von der Firma  
Emerald Performance Materials, LLC, USA, hergestellt werden können.

15

Diese genannten Polyole weisen bevorzugt ein mittleres Molekulargewicht von 250 bis 30'000 g/mol, insbesondere von 1000 bis 30'000 g/mol, und eine mittlere OH-Funktionalität im Bereich von 1.6 bis 3 auf.

20 Besonders geeignete Polyole sind Polyesterpolyole und Polyether-  
polyole, insbesondere Polyoxyethylenpolyol, Polyoxypropylenpolyol und Poly-  
oxypropylenpolyoxyethylenpolyol, bevorzugt Polyoxyethylendiol, Polyoxy-  
propylendiol, Polyoxyethylentriol, Polyoxypropylentriol, Polyoxypropylenpoly-  
oxyethylendiol und Polyoxypropylenpolyoxyethylentriol.

25

Zusätzlich zu diesen genannten Polyolen können kleine Mengen von  
niedrigmolekularen zwei- oder mehrwertigen Alkoholen wie beispielsweise 1,2-  
Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Tri-  
ethylenglykol, die isomeren Dipropylenglykole und Tripropylenglykole, die  
30 isomeren Butandiole, Pentandiole, Hexandiole, Heptandiole, Octandiole,  
Nonandiole, Decandiole, Undecandiole, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol,  
hydriertes Bisphenol A, dimere Fettalkohole, 1,1,1-Trimethylolethan, 1,1,1-Tri-  
methylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Zuckeralkohole wie Xylit, Sorbit oder

Mannit, Zucker wie Saccharose, andere höherwertige Alkohole, niedrigmolekulare Alkoxylierungsprodukte der vorgenannten zwei- und mehrwertigen Alkohole, sowie Mischungen der vorgenannten Alkohole bei der Herstellung des endständige Isocyanatgruppen aufweisenden Polyurethanpolymers  
5 mitverwendet werden.

Als Polyisocyanate für die Herstellung des Polyurethanpolymers können handelsübliche aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Polyisocyanate, insbesondere Diisocyanate, verwendet werden.

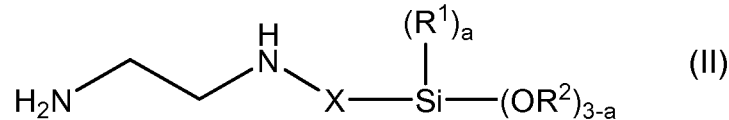
10 Beispielsweise sind das Diisocyanate, deren Isocyanatgruppen an jeweils ein aliphatisches, cycloaliphatisches oder arylaliphatisches C-Atom gebunden sind, auch „aliphatische Diisocyanate“ genannt, wie 1,6-Hexamethyldiisocyanat (HDI), 1,4-Tetramethyldiisocyanat, 2-Methylpentamethylen-1,5-diisocyanat, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethyldiisocyanat (TMDI), 1,12-Dodecamethyldiisocyanat, Lysin- und Lysinesterdiisocyanat, Cyclohexan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (= Isophorondiisocyanat oder IPDI), Perhydro-2,4'-diphenylmethandiisocyanat und Perhydro-4,4'-diphenylmethandiisocyanat, 1,4-Diisocyanato-2,2,6-trimethylcyclohexan (TMCDI), 1,3-  
15 und 1,4-Bis-(isocyanatomethyl)-cyclohexan, m- und p-Xylyldiisocyanat (m- und p-XDI), m- und p-Tetramethyl-1,3-xylyldiisocyanat, m- und p-Tetramethyl-1,4-xylyldiisocyanat, Bis-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-naphthalin; sowie Diisocyanate mit an jeweils ein aromatisches C-Atom gebundenen Isocyanatgruppen, auch „aromatische Diisocyanate“ genannt, wie 2,4- und 2,6-  
20 Toluyldiisocyanat (TDI), 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 1,3- und 1,4-Phenyldiisocyanat, 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-diisocyanatobenzol, Naphthalin-1,5-diisocyanat (NDI), 3,3'-Dimethyl-4,4'-diisocyanatodiphenyl (TODI); Oligomere und Polymere der vorgenannten Isocyanate, sowie beliebige Mischungen der vorgenannten Isocyanate.

30

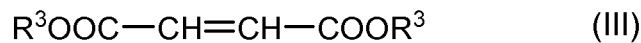
Bevorzugt handelt es sich beim Diisocyanat um Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Toluyldiisocyanat (TDI), 1,6-Hexamethyldiisocyanat (HDI) oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (IPDI).

In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Polymers der Formel (I) gemäss vorhergehender Beschreibung umfassend die Schritte

- 5 i) Umsetzung eines Aminosilans **AS** der Formel (II)



mit einem Malein- oder Fumarsäurediester der Formel (III);



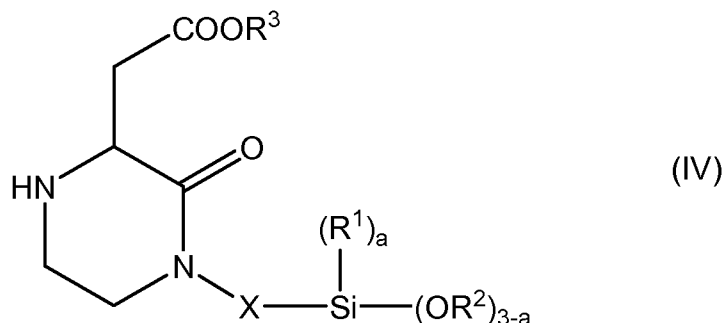
- 10 ii) Umsetzung des Reaktionsprodukts aus Schritt i) mit einem Isocyanatgruppen aufweisenden Polyurethanpolymer mit m Isocyanatgruppen.

Die Reste  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ , X sowie die Indices a und m sind bereits vorhergehend beschrieben worden.

- 15 Die Umsetzung des Aminosilans **AS** der Formel (II) mit dem Malein- oder Fumarsäurediester der Formel (III) im Schritt i) des Verfahrens zur Herstellung eines Polymers der Formel (I) erfolgt vorzugsweise innerhalb eines Temperaturbereichs von 0 bis 140 °C, vorzugsweise von 40 bis 100 °C. Die Mengenverhältnisse sind in der Regel so gewählt, dass die Ausgangs-
- 20 verbindungen im stöchiometrischen Verhältnis von etwa 1:1 eingesetzt werden.

- Bei der Umsetzung kommt es zunächst zu einer Addition des Malein- oder Fumarsäurediesters der Formel (III) an die  $\text{NH}_2$ -Gruppe des Aminosilans **AS**. Derartige Umsetzungen von primären Aminosilanen mit Malein- oder Fumarsäurediester werden auch als Michael-artige Additionsreaktionen
- 25 bezeichnet und sind dem Fachmann bekannt. Beispielsweise sind sie beschrieben in US 5,364,955, dessen gesamte Offenbarung hiermit durch Bezugnahme eingeschlossen wird.

Im Anschluss an die Additionsreaktion kommt es zu einer intramolekularen Kondensationsreaktion unter Abspaltung des Alkohols  $R^3-OH$ . Dabei entsteht ein Piperazinonderivat der Formel (IV).



- 5            Derartige Piperazinonderivate sind dem Fachmann ebenfalls bekannt und beispielsweise beschrieben in US 6,599,354 B1, dessen gesamte Offenbarung hiermit durch Bezugnahme eingeschlossen wird.

Die Umsetzung des Aminosilans **AS** der Formel (II) mit dem Malein-  
 10 oder Fumarsäurediester der Formel (III) kann in Substanz oder auch in Gegenwart von Lösungsmitteln wie z.B. Dioxan durchgeführt werden. Die Mitverwendung von Lösungsmitteln ist jedoch weniger bevorzugt.

Selbstverständlich können auch Mischungen verschiedener Amino-  
 silane **AS** der Formel (II) mit Mischungen von Fumar- und/oder Malein-  
 15 säureestern umgesetzt werden.

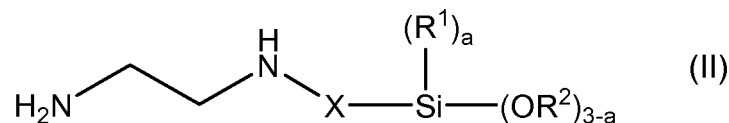
Der bei der Cyclokondensationsreaktion entstehende Alkohol  $R^3-OH$   
 kann bei Bedarf destillativ aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Die  
 erhaltenen silanfunktionellen Piperazinonderivate der Formel (IV) sind farblose  
 Flüssigkeiten, die nach Abdestillieren des Alkohols  $R^3-OH$  in so hoher Reinheit  
 20 anfallen, dass eine destillative Aufarbeitung in der Regel nicht notwendig ist.

Die Umsetzung des Reaktionsprodukts aus Schritt i) mit dem  
 Isocyanatgruppen aufweisenden Polyurethanpolymer **PUR** mit m Isocyanat-  
 gruppen erfolgt in einem dem Fachmann bestens bekannten Verfahren,  
 25 vorzugsweise in einem stöchiometrischen Verhältnis der gegenüber Isocyanat-  
 gruppen reaktiven sekundären Aminogruppe des Piperazinonderivats zu den  
 Isocyanatgruppen des Polyurethanpolymers **PUR** von 1:1 oder mit einem

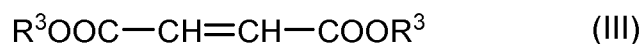
leichten Überschuss an gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Aminogruppen, so dass das resultierende silanfunktionelle Polymer der Formel (I) gänzlich frei von Isocyanatgruppen ist.

Beispielsweise erfolgt die Umsetzung des Polyurethanpolymers **PUR** mit dem Reaktionsprodukt aus Schritt i) in einem Temperaturbereich von 0 bis 150 °C, insbesondere von 20 bis 80 °C. Die Reaktionsdauer ist unter anderem abhängig von den eingesetzten Ausgangsstoffen sowie von der gewählten Reaktionstemperatur, sodass der Reaktionsverlauf typischerweise mittels IR-Spektroskopie verfolgt wird um das Ende der Reaktion zu bestimmen. Bevorzugt wird die Reaktion abgebrochen, sobald im Reaktionsgemisch keine freien Isocyanatgruppen mehr nachgewiesen werden können. In einer bevorzugten Ausführungsform wird für diese Reaktion kein Katalysator eingesetzt.

In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung die Verwendung eines Reaktionsprodukts aus der Umsetzung eines Aminosilans **AS** der Formel (II)



mit einem Malein- oder Fumarsäurediester der Formel (III)



als Reaktionspartner für Isocyanatgruppen aufweisende Polyurethanpolymere oder für Polyisocyanate bei der Herstellung von silanfunktionellen Polymeren.

Die Reste  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ , X sowie der Index a sind bereits vorhergehend beschrieben worden.

Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung eine Zusammensetzung zur Herstellung von Klebstoffen, Dichtstoffen oder Beschichtungen umfassend mindestens ein Polymer der Formel (I) gemäss vorhergehender Beschreibung.

Üblicherweise ist das silanfunktionelle Polymer in einer Menge von 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge von 15 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, vorhanden.

5           Vorzugsweise enthält die Zusammensetzung weiterhin mindestens einen Füllstoff. Der Füllstoff beeinflusst sowohl die rheologischen Eigenschaften der nicht ausgehärteten Zusammensetzung als auch die mechanischen Eigenschaften und die Oberflächenbeschaffenheit der ausgehärteten Zusammensetzung. Geeignete Füllstoffe sind anorganische und organische Füllstoffe,  
10 zum Beispiel natürliche, gemahlene oder gefällte Calciumcarbonate, welche gegebenenfalls mit Fettsäuren, insbesondere Stearinsäure, beschichtet sind, Bariumsulfat ( $\text{BaSO}_4$ , auch Baryt oder Schwerspat genannt), calcinierte Kaoline, Aluminiumoxide, Aluminiumhydroxide, Kieselsäuren, insbesondere hochdisperse Kieselsäuren aus Pyrolyseprozessen, Russ, insbesondere  
15 industriell hergestellter Russ (Carbon Black; im Folgenden als „Russ“ bezeichnet), PVC-Pulver oder Hohlkugeln. Bevorzugte Füllstoffe sind Calciumcarbonate, calcinierte Kaoline, Russ, hochdisperse Kieselsäuren sowie flammhemmende Füllstoffe, wie Hydroxide oder Hydrate, insbesondere Hydroxide oder Hydrate von Aluminium, bevorzugt Aluminiumhydroxid.

20           Es ist durchaus möglich und kann sogar von Vorteil sein, eine Mischung verschiedener Füllstoffe einzusetzen.

Eine geeignete Menge Füllstoff liegt beispielsweise im Bereich von 20 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung.

25           Weiterhin enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung insbesondere mindestens einen Katalysator für die Vernetzung der Polymere der Formel (I) mittels Feuchtigkeit. Derartige Katalysatoren sind insbesondere Metallkatalysatoren in Form von Organozinnverbindungen wie Dibutylzinn-dilaurat und Dibutylzinn-diacetylacetonat, Titankatalysatoren, Aminogruppenhaltige  
30 Verbindungen, beispielsweise 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan und 2,2'-Dimorpholinodiethylether, Aminosilane sowie Mischungen der genannten Katalysatoren.

Weiterhin kann die erfindungsgemässe Zusammensetzung zusätzlich weitere Bestandteile enthalten. Beispielsweise sind derartige Bestandteile Weichmacher wie Ester organischer Carbonsäuren oder deren Anhydride, wie Phthalate, beispielsweise Dioctylphthalat, Diisononylphthalat oder Diisodecylphthalat, Adipate, beispielsweise Dioctyladipat, Azelate und Sebacate, Polyole, beispielsweise Polyoxyalkylenpolyole oder Polyesterpolyole, organische Phosphor- und Sulfonsäureester oder Polybutene; Lösungsmittel; Fasern, beispielsweise aus Polyethylen; Farbstoffe; Pigmente; Rheologie-Modifizierer wie Verdickungsmittel oder Thixotropierungsmittel, beispielsweise Harnstoffverbindungen der Art, wie sie als Thixotropierungsmittel („Thixotropy endowing agent“) in WO 02/48228 A2 auf den Seiten 9 bis 11 beschrieben sind, Polyamidwachse, Bentonite oder pyrogene Kieselsäuren; Haftvermittler, beispielsweise Epoxysilane, (Meth)acrylsilane, Anhydridosilane oder Addukte der vorgenannten Silane mit primären Aminosilanen, sowie Aminosilane oder Harnstoffsilane; Vernetzer, beispielsweise silanfunktionelle Oligo- und Polymere; Trocknungsmittel, zum Beispiel Vinyltrimethoxysilan,  $\alpha$ -funktionelle Silane wie N-(Silylmethyl)-O-methyl-carbamate, insbesondere N-(Methyldimethoxysilylmethyl)-O-methyl-carbamate, (Methacryloxymethyl)silane, Methoxymethylsilane, N-Phenyl-, N-Cyclohexyl- und N-Alkylsilane, Orthoameisensäureester, Calciumoxid oder Molekularsiebe; Stabilisatoren, beispielsweise gegen Wärme, Licht- und UV-Strahlung; flammhemmende Substanzen; oberflächenaktive Substanzen wie Netzmittel, Verlaufsmittel, Enlüftungsmittel oder Entschäumer; Biozide wie Algizide, Fungizide oder das Pilzwachstum hemmende Substanzen; sowie weitere üblicherweise in feuchtigkeitshärtenden Zusammensetzungen eingesetzte Substanzen.

Weiterhin können gegebenenfalls so genannte Reaktivverdünner eingesetzt werden, welche bei der Aushärtung der Zusammensetzung, insbesondere durch Reaktion mit den Silangruppen, in die Polymermatrix eingebunden werden.

Es ist vorteilhaft, alle genannten, in der Zusammensetzung gegebenenfalls vorhandenen Bestandteile, insbesondere Füllstoff und Katalysator,



so auszuwählen, dass die Lagerstabilität der Zusammensetzung durch die Anwesenheit eines solchen Bestandteils nicht negativ beeinflusst wird, das heisst, dass sich die Zusammensetzung in ihren Eigenschaften, insbesondere den Applikations- und Aushärtungseigenschaften, bei der Lagerung nicht oder  
5 nur wenig verändert. Dies bedingt, dass zur chemischen Aushärtung der beschriebenen Zusammensetzung führende Reaktionen, insbesondere der Silangruppen, während der Lagerung nicht in signifikantem Ausmass auftreten. Es ist deshalb insbesondere von Vorteil, dass die genannten Bestandteile kein oder höchstens Spuren von Wasser enthalten oder beim Lagern freisetzen.  
10 Deshalb kann es sinnvoll sein, gewisse Bestandteile vor dem Einmischen in die Zusammensetzung chemisch oder physikalisch zu trocknen.

Die vorhergehend beschriebene Zusammensetzung wird vorzugsweise unter Ausschluss von Feuchtigkeit hergestellt und aufbewahrt. Typischerweise  
15 ist die Zusammensetzung lagerstabil, das heisst, sie kann unter Ausschluss von Feuchtigkeit in einer geeigneten Verpackung oder Anordnung, wie beispielsweise einem Fass, einem Beutel oder einer Kartusche, über einen Zeitraum von mehreren Monaten bis zu einem Jahr und länger aufbewahrt werden, ohne dass sie sich in ihren Anwendungseigenschaften oder in ihren  
20 Eigenschaften nach der Aushärtung in einem für ihren Gebrauch relevanten Ausmass verändert.

Die Lagerstabilität der Zusammensetzungen kann einerseits über die Auspresskraft und andererseits über die Hautbildungszeit abgeschätzt werden.  
25 Eine signifikante Zunahme der Auspresskraft und/oder der Hautbildungszeit nach Lagerung der Zusammensetzungen deutet auf eine schlechte Lagerstabilität hin.

Ebenfalls kann die Lagerstabilität über die Viskosität der Zusammensetzung oder über die Viskosität des in der Zusammensetzung eingesetzten  
30 reaktiven Polymers der Formel (I) bestimmt werden.

Bei der Applikation der beschriebenen Zusammensetzung auf mindestens einen Festkörper oder Artikel kommen die Silangruppen des Polymers in

Kontakt mit Feuchtigkeit. Die Silangruppen haben die Eigenschaft, bei Kontakt mit Feuchtigkeit zu hydrolysieren. Dabei bilden sich Organosilanole und, durch nachfolgende Kondensationsreaktionen, Organosiloxane. Als Ergebnis dieser Reaktionen, welche durch den Einsatz von Katalysatoren beschleunigt werden  
5 können, härtet die Zusammensetzung schliesslich aus. Dieser Prozess wird auch als Vernetzung bezeichnet.

Das für die Aushärtung benötigte Wasser kann entweder aus der Luft stammen (Luftfeuchtigkeit), oder aber die vorgängig beschriebene Zusammensetzung kann mit einer Wasser enthaltenden Komponente in Kontakt gebracht  
10 werden, zum Beispiel durch Bestreichen, beispielsweise mit einem Abglättmittel, oder durch Besprühen, oder es kann der Zusammensetzung bei der Applikation eine Wasser enthaltende Komponente zugesetzt werden, zum Beispiel in Form einer wasserhaltigen Paste, die, beispielsweise über einen Statikmischer, eingemischt wird. Bei der Aushärtung mittels Luftfeuchtigkeit  
15 härtet die Zusammensetzung von aussen nach innen durch. Die Geschwindigkeit der Aushärtung wird dabei von verschiedenen Faktoren, wie beispielsweise der Diffusionsrate des Wassers, der Temperatur, der Umgebungfeuchte und der Klebegeometrie, bestimmt und verlangsamt sich in der Regel mit dem Fortschreiten der Aushärtung.

20

Weiterhin umfasst die vorliegende Erfindung die Verwendung einer vorhergehend beschriebenen Zusammensetzung als Klebstoff, Dichtstoff oder als Beschichtung.

25 Die erfindungsgemässe Zusammensetzung wird insbesondere verwendet in einem Verfahren des Verklebens zweier Substrate **S1** und **S2** umfassend die Schritte

- i') Applikation einer Zusammensetzung gemäss vorhergehender Beschreibung auf ein Substrat **S1** und/oder ein Substrat **S2**;
- 30 ii') Kontaktieren der Substrate **S1** und **S2** über die applizierte Zusammensetzung innerhalb der Offenzeit der Zusammensetzung;
- iii') Aushärtung der Zusammensetzung mittels Wasser, insbesondere in der Form von Luftfeuchtigkeit;

wobei die Substrate **S1** und **S2** gleich oder verschieden voneinander sind.

Bevorzugt wird die erfindungsgemässe Zusammensetzung auch verwendet in einem Verfahren der Abdichtung oder des Beschichtens  
5 umfassend die Schritte

- i") Applikation einer Zusammensetzung gemäss vorhergehender Beschreibung auf ein Substrat **S1** und/oder zwischen zwei Substrate **S1** und **S2**;
- ii") Aushärtung der Zusammensetzung mittels Wasser, insbesondere in der Form von Luftfeuchtigkeit;

10 wobei die Substrate **S1** und **S2** gleich oder verschieden voneinander sind.

Als Substrate **S1** und/oder **S2** eignen sich insbesondere Substrate, welche ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Beton, Mörtel, Backstein, Ziegel, Gips, ein Naturstein wie Granit oder Marmor, Glas,  
15 Glaskeramik, Metall oder Metalllegierung, Holz, Kunststoff und Lack.

Die erfindungsgemässe Zusammensetzung weist bevorzugt eine pastöse Konsistenz mit strukturviskosen Eigenschaften auf. Eine solche Zusammensetzung wird mittels einer geeigneten Vorrichtung auf das Substrat  
20 aufgetragen, bevorzugt in Form einer Raupe, wobei diese vorteilhaft eine im Wesentlichen runde oder dreieckige Querschnittsfläche aufweist. Geeignete Methoden zum Auftragen der Zusammensetzung sind beispielsweise die Applikation aus handelsüblichen Kartuschen, welche manuell oder mittels Druckluft betrieben werden, oder aus einem Fass oder Hobbock mittels einer  
25 Förderpumpe oder eines Extruders, gegebenenfalls mittels eines Applikations-Roboters. Eine erfindungsgemässe Zusammensetzung mit guten Applikationseigenschaften weist eine hohe Standfestigkeit und einen kurzen Fadenzug auf. Das heisst, sie bleibt nach der Applikation in der applizierten Form stehen, fließt also nicht auseinander, und zieht nach dem Absetzen des  
30 Applikationsgerätes keinen oder nur einen sehr kurzen Faden, so dass das Substrat nicht verschmutzt wird.

Weiterhin betrifft die Erfindung eine ausgehärtete Zusammensetzung, welche durch die Reaktion einer vorhergehend beschriebenen Zusammensetzung mit Wasser, insbesondere in Form von Luftfeuchtigkeit erhältlich ist.

- 5 Bei den Artikeln, welche mit einer erfindungsgemässen Zusammensetzung verklebt, abgedichtet oder beschichtet werden, handelt es sich insbesondere um ein Gebäude oder ein Bauwerk des Hoch- oder Tiefbaus, ein industriell gefertigtes Gut oder ein Konsumgut, insbesondere ein Fenster, eine Haushaltsmaschine, oder ein Transportmittel, insbesondere ein Fahrzeug, oder  
10 ein Anbauteil eines Fahrzeugs.

### Beispiele

- Im Folgenden sind Ausführungsbeispiele aufgeführt, welche die beschriebene Erfindung näher erläutern sollen. Selbstverständlich ist die  
15 Erfindung nicht auf diese beschriebenen Ausführungsbeispiele beschränkt.

### Testverfahren

- Die **Zugfestigkeit**, die **Bruchdehnung**, und der **E-Modul** bei 0 bis 100% Dehnung wurden nach DIN EN 53504 (Zuggeschwindigkeit: 200  
20 mm/min) an Filmen mit einer Schichtdicke von 2 mm bestimmt, welche während 7 Tagen bei 23 °C (Raumtemperatur, „RT“) und 50% relativer Luftfeuchtigkeit aushärteten und zusätzlich während 4 Wochen bei den in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen gelagert wurden.

Die **Shore A-Härte** wurde bestimmt nach DIN 53505.

- 25 Die **Lagerstabilität** wurde über die Messung der **Viskositäten** der jeweiligen silanfunktionellen Polyurethanpolymere nach unterschiedlichen Lagerungen bestimmt. Dafür wurden die silanfunktionellen Polyurethanpolymere unter Luftausschluss in Aluminiumtuben abgefüllt. Nach eintägiger (1d RT), 7-tägiger (7d RT) und 14-tägiger (14d RT) Lagerung bei Raumtemperatur  
30 und nach 14-tägiger Lagerung in einem Ofen bei 60 °C (14d 60 °C) wurde die Viskosität bei 20 °C auf einem thermostatisierten Kegel-Platten-Rheometer RC30 von der Firma Rheotec GmbH, Deutschland (Kegeldurchmesser 20 mm,

Kegelwinkel 1°, Kegelspitze Plattenabstand 0.05 mm, Schergeschwindigkeit 50 s<sup>-1</sup>) gemessen.

#### Herstellung der Piperazinonderivate der Formel (IV)

5 Bei ca. 50 °C wurde 1 mol Aminosilan vorgelegt und anschliessend 1 mol Maleinsäurediester langsam zugegeben. Das Gemisch erwärmt sich bei der Zugabe auf ca. 60 °C. Bei dieser Temperatur wurde während 10 Stunden weitergerührt bis im sich im IR Spektrum die zwei C=O-Bandenverhältnisse nicht mehr veränderten (Bande bei ca. 1650 cm<sup>-1</sup> für die C=O-Schwingung im Piperazinonring und bei ca. 1750 cm<sup>-1</sup> für C=O Schwingung im Alkylesterrest).

Es wurden die folgenden Piperazinonderivate hergestellt:

**S-1** mit difunktionellem Aminosilan (erhältlich unter dem Handelsnamen Silquest<sup>®</sup> A-1120 von Momentive Performance Materials Inc., USA) und Maleinsäuredimethylester (erhältlich von Fluka Chemie GmbH, Schweiz);

15 **S-2** mit difunktionellem Aminosilan (Silquest<sup>®</sup> A-1120) und Maleinsäurediethylester (erhältlich von Fluka Chemie GmbH, Schweiz);

**S-3** mit trifunktionellem Aminosilan (erhältlich unter dem Handelsnamen Silquest<sup>®</sup> A-1130 von Momentive Performance Materials Inc., USA) und Maleinsäurediethylester (erhältlich von Fluka Chemie GmbH, Schweiz);

20

Als reaktive Silane wurden neben den oben beschriebenen Piperazinonderivaten **S-1**, **S-2** und **S-3** die folgenden Silane eingesetzt (Referenzbeispiele):

**S-4:** difunktionelles Aminosilan (Silquest<sup>®</sup> A-1120);

25 **S-5:** Aminosilan (Silquest<sup>®</sup> A-1110 von Momentive Performance Materials Inc., USA);

**S-6:** Mercaptosilan (Dynasytan<sup>®</sup> MTMO von Evonik Degussa GmbH, Deutschland).

#### 30 Herstellung der silanfunktionellen Polyurethanpolymere **PS-1** bis **PS-6**

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 700 g Polyol Acclaim<sup>®</sup> 12200 (Bayer MaterialScience AG, Deutschland; low monol Polyoxypropylendiol; OH-Zahl 11.0 mg KOH/g; Wassergehalt ca. 0.02 Gew.-%), 31.7 g Isophoron-

diisocyanat (IPDI; Vestanat<sup>®</sup> IPDI, Evonik Degussa GmbH, Deutschland), 85.4 g 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandioldiisobutyrat (Eastman TXIB; Eastman Chemical Company, USA) und 0.1 g Di-*n*-butyl-zinndilaurat (Metatin<sup>®</sup> K 712, Acima AG, Schweiz) unter stetigem Rühren auf 90 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur belassen. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurde mittels Titration ein freier Gehalt an Isocyanatgruppen von 0.70 Gew.-% erreicht. Anschliessend wurden 0.14 mol reaktives Silan beigelegt und für weitere 2 bis 3 Stunden bei 90 °C weitergerührt. Die Reaktion wurde abgebrochen, sobald kein freies Isocyanat mehr mittels IR-Spektroskopie (2275 - 2230 cm<sup>-1</sup>) nachzuweisen war. Das Produkt wurde auf Raumtemperatur (23 °C) abgekühlt und unter Ausschluss von Feuchtigkeit aufbewahrt (theoretischer Polymergehalt = 90%).

Im silanfunktionellen Polyurethanpolymer **PS-1** wurde das reaktive Silan **S-1** eingesetzt, im **PS-2** das reaktive Silan **S-2**, im **PS-3** das reaktive Silan **S-3**, im **PS-4** (Referenz) das reaktive Silan **S-4**, im **PS-5** (Referenz) das reaktive Silan **S-5** und im **PS-6** (Referenz) das reaktive Silan **S-6**.

		<b>PS-1</b>	<b>PS-2</b>	<b>PS-3</b>	<b>PS-4</b>	<b>PS-5</b>	<b>PS-6</b>
Viskosität [Pa·s]	1d RT	100	21	128	gel <sup>a)</sup>	50	30
	7d RT	140	49	130	gel <sup>a)</sup>	82	35
	14d RT	134	63	150	gel <sup>a)</sup>	gel <sup>a)</sup>	29
	14d 60 °C	117	69	200	gel <sup>a)</sup>	gel <sup>a)</sup>	50

Tabelle 1 Viskositäten der hergestellten Polymere **PS-1** bis **PS-6** nach unterschiedlichen Lagerungen;

<sup>a)</sup> gel = diese Polymere gelierten.

Das silanfunktionelle Polyurethanpolymer **PS-4** (Referenz) geliert bereits während der Herstellung, was die Verwendung eines solchen Polymers für Kleb- und Dichtstoffe verunmöglicht.

Das silanfunktionelle Polyurethanpolymer **PS-5** (Referenz) geliert bereits nach einer 14-tägigen Lagerung bei Raumtemperatur. Für einen Kleb- oder Dichtstoff ist eine derartig kurze Lagerstabilität ungünstig.

### Herstellung des Thixotropierungsmittels **TM**

In einem Vakuummischer wurden 1000 g Diisodecylphthalat (Palatinol<sup>®</sup> Z, BASF SE, Deutschland) und 160 g 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (Desmodur<sup>®</sup> 44 MC L, Bayer MaterialScience AG, Deutschland) vorgelegt und  
5 leicht aufgewärmt. Dann wurden unter starkem Rühren 90 g Monobutylamin langsam zugetropft. Die entstehende weisse Paste wurde unter Vakuum und Kühlung eine Stunde weitergerührt. Das Thixotropierungsmittel **TM** enthält 20 Gew.-% Thixotropierungsmittel in 80 Gew.-% Diisodecylphthalat.

### 10 Herstellung der Klebstoffe

In einem Vakuummischer wurden entsprechend der in Tabelle 2 angegebenen Gewichtsanteilen das silanfunktionelle Polyurethanpolymer (**PS-1** bis **PS-3**, sowie **PS-5** und **PS-6**), Thixotropierungsmittel **TM**, Vinyltrimethoxysilan (Dynasytan<sup>®</sup> VTMO, Evonik Degussa GmbH, Deutschland), UV-Stabilisator (Tinuvin<sup>®</sup> 292, Ciba SC, Schweiz), Antioxidant (Tinuvin<sup>®</sup> 1130, Ciba SC, Schweiz) und der Weichmacher Diisodecylphthalat (Jayflex DIDP, Exxon Mobil, USA) während 5 Minuten gut vermischt. Anschliessend wurden getrocknete gefällte Kreide (Socal<sup>®</sup> U1S2, Solvay SA, Belgien), getrocknete hydrophile pyrogene Kieselsäure (Aerosil 200, Evonik, Deutschland)  
15 land) und Weisspigment (Titandioxid, Kronos 2500, Kronos International, USA) während 15 Minuten bei 60 °C eingeknetet. Bei ausgeschalteter Heizung wurden anschliessend 8 g N-(2-Aminoethyl)-(3-aminopropyl)trimethoxysilan (Silquest<sup>®</sup> A-1120) und 1.6 g Di-*n*-butyl-zinndilaurat (Metatin<sup>®</sup> K712) unter Vakuum während 10 Minuten zu einer homogenen Paste verarbeitet. Diese  
20 wurde dann in innenlackierte Aluminium-Spreizkolbenkartuschen abgefüllt.

Mit dem silanfunktionellen Polyurethanpolymer **PS-4** (Referenz) wurde kein Klebstoff hergestellt, da **PS-4** schon bei der Herstellung gelierte, d.h. vernetzte (vgl. Tabelle 1).

		<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>Ref1</b>	<b>Ref2</b>
<b>PS-1</b>		30				
<b>PS-2</b>			30			
<b>PS-3</b>				30		
<b>PS-5</b>					30	
<b>PS-6</b>						30
Thixotropierungsmittel <b>TM</b>		4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
Dynasylan <sup>®</sup> VTMO		2	2	2	2	2
Tinuvin <sup>®</sup> 292		0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Tinuvin <sup>®</sup> 1130		0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Socal <sup>®</sup> U1S2		40	40	40	40	40
Aerosil <sup>®</sup> 200		2	2	2	2	2
Kronos <sup>®</sup> 2500		4	4	4	4	4
Dynasylan <sup>®</sup> DAMO-T		1	1	1	1	1
Metatin <sup>®</sup> K712		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
<b>Mechanische Eigenschaften</b>						
Zugfestigkeit [MPa]	7d RT + 4w RT	1.87	1.78	1.94	2.04	2.11
	7d RT + 4w 70 °C	1.99	1.65	1.79	1.77	1.74
	7d RT + 4w 80 °C	1.81	1.58	1.76	1.80	1.28
	7d RT + 4w 90 °C	1.65	1.52	1.65	1.61	0.76
Bruchdehnung [%]	7d RT + 4w RT	269	183	153	187	284
	7d RT + 4w 70 °C	279	210	160	178	260
	7d RT + 4w 80 °C	280	218	191	209	218
	7d RT + 4w 90 °C	282	234	204	208	161
E-Modul 0-100% [MPa]	7d RT + 4w RT	0.97	1.17	1.41	1.35	1.11
	7d RT + 4w 70 °C	1.00	0.98	1.25	1.17	0.88
	7d RT + 4w 80 °C	0.89	0.91	1.11	1.09	0.72
	7d RT + 4w 90 °C	0.80	0.81	0.97	0.97	0.49
Härte Shore A	14d RT	36	39	44	46	43

Tabelle 2 Zusammensetzung in Gewichtsanteilen und Resultate.

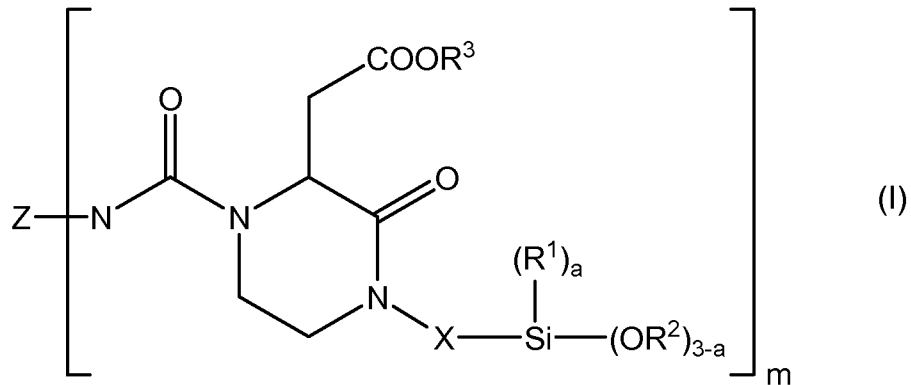
Das Beispiel **Ref1** weist gegenüber den erfindungsgemässen Beispielen den Nachteil auf, dass es neben der eher niedrigen Dehnung eine geringere Lagerstabilität (vgl. Tabelle 1) aufweist.

- 5 Das Beispiel **Ref2** weist gegenüber den erfindungsgemässen Beispielen den Nachteil auf, dass die Zusammensetzung einen sehr unangenehmen Geruch aufweist.



## Patentansprüche

### 1. Polymer der Formel (I)



wobei

5 der Rest  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten, einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 C-Atomen steht, welcher gegebenenfalls eine oder mehrere C–C-Mehrfachbindungen und/oder gegebenenfalls cycloaliphatische und/oder aromatische Anteile aufweist;

10 der Rest  $R^2$  für einen Acylrest oder für einen linearen oder verzweigten, einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 C-Atomen steht, welcher gegebenenfalls eine oder mehrere C–C-Mehrfachbindungen und/oder gegebenenfalls cycloaliphatische und/oder aromatische Anteile aufweist;

der Index  $a$  für einen Wert von 0, 1 oder 2 steht;

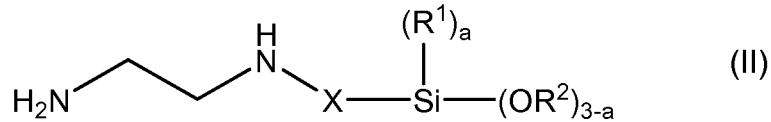
der Rest  $R^3$  für einen linearen oder verzweigten, einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 C-Atomen steht;

15 X für einen linearen oder verzweigten, zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen steht, welcher gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome und gegebenenfalls eine oder mehrere C–C-Mehrfachbindungen und/oder gegebenenfalls cycloaliphatische und/oder aromatische Anteile aufweist;

20 Z für einen  $m$ -wertigen Rest eines Isocyanatgruppen aufweisenden Polyurethanpolymers **PUR** nach Entfernung von  $m$  Isocyanatgruppen steht; und

der Index  $m$  für einen Wert von 1 bis 4 steht.

2. Polymer gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest  $R^2$  unabhängig voneinander für eine Methyl- oder Ethyl- oder Isopropylgruppe steht und der Index  $a$  für einen Wert von 0 oder 1, insbesondere von 0, steht.
- 5
3. Polymer gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest  $R^3$  für eine Methyl- oder Ethylgruppe steht.
4. Polymer gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass  $X$  für eine Methylen-,  $n$ -Propylen-, 3-Aza- $n$ -hexylen- oder 3-Aza- $n$ -pentylengruppe steht.
- 10
5. Polymer gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Index  $m$  für einen Wert von 1 oder 2 steht.
- 15
6. Polymer gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethanpolymer **PUR** aus mindestens einem Polyol und mindestens einem Polyisocyanat erhältlich ist, wobei das Polyisocyanat so dosiert ist, dass dessen Isocyanatgruppen im Verhältnis zu den Hydroxylgruppen des Polyols im stöchiometrischen Überschuss vorhanden sind.
- 20
7. Polymer gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyol ein Polyetherpolyol oder ein Polyesterpolyol ist.
- 25
8. Polymer gemäss Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Diisocyanat Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Toluylendiisocyanat (TDI), 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI) oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (IPDI) ist.
- 30
9. Verfahren zur Herstellung eines Polymers der Formel (I) gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8 umfassend die Schritte
- i) Umsetzung eines Aminosilans **AS** der Formel (II)

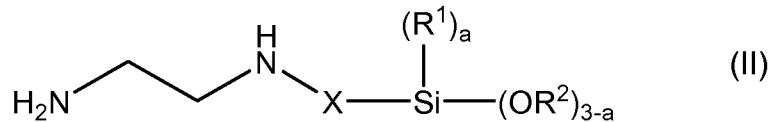


mit einem Malein- oder Fumarsäurediester der Formel (III)



- 5 ii) Umsetzung des Reaktionsprodukts aus Schritt i) mit einem Isocyanatgruppen aufweisenden Polyurethanpolymer mit m Isocyanatgruppen.

10. Verwendung eines Reaktionsprodukts aus der Umsetzung eines Aminosilans **AS** der Formel (II)



- 10 mit einem Malein- oder Fumarsäurediester der Formel (III)



wobei die Reste  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ , X sowie der Index a den Bezeichnungen aus Anspruch 1 entsprechen,

- 15 als Reaktionspartner für Isocyanatgruppen aufweisende Polyurethanpolymere oder für Polyisocyanate bei der Herstellung von silanfunktionellen Polymeren.

- 20 11. Zusammensetzung zur Herstellung von Klebstoffen, Dichtstoffen oder Beschichtungen umfassend mindestens ein Polymer der Formel (I) gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8.

- 25 12. Zusammensetzung gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Polymers der Formel (I) 5 bis 80 Gew.-%, insbesondere 7 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung beträgt.

13. Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung zusätzlich mindestens einen Füllstoff enthält.
- 5
14. Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung zusätzlich mindestens einen Katalysator für die Vernetzung der Polymere der Formel (I) mittels Feuchtigkeit enthält.
- 10
15. Verwendung einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 11 bis 14 als Klebstoff, Dichtstoff oder als Beschichtung.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2010/052011

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

INV. C08G18/10 C08G18/48 C08G18/75 C09J175/02 C07F7/18  
ADD.

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C08G C09J C07F

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.
A	DE 199 29 011 A1 (BAYER AG [DE]) 28 December 2000 (2000-12-28) page 2, lines 20-63 page 4, lines 14-29 pages 5-6; examples 1,2	1-15
A	US 6 599 354 B1 (SCHMALSTIEG LUTZ [DE] ET AL) 29 July 2003 (2003-07-29) cited in the application column 3, lines 20-42 examples 1,4	1-15
A	US 2004/122200 A1 (ROESLER RICHARD R [US] ET AL) 24 June 2004 (2004-06-24) paragraphs [0018] - [0033], [0091] - [0094]; example 1	1-15
	----- -/--	

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

17 May 2010

Date of mailing of the international search report

02/06/2010

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Neugebauer, Ute

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2010/052011

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 1 717 254 A (SIKA TECHNOLOGY AG [CH]) 2 November 2006 (2006-11-02) paragraphs [0007] - [0017], [59.69]; example K2; table 1 -----	1-15

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/052011

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19929011	A1	28-12-2000	NONE	
US 6599354	B1	29-07-2003	AT 253089 T	15-11-2003
			AT 248844 T	15-09-2003
			AU 5813800 A	31-01-2001
			AU 6263200 A	31-01-2001
			BR 0011899 A	09-04-2002
			BR 0011944 A	12-03-2002
			CA 2377193 A1	04-01-2001
			CA 2377197 A1	04-01-2001
			WO 0100700 A2	04-01-2001
			WO 0100632 A2	04-01-2001
			EP 1196469 A2	17-04-2002
			EP 1194433 A2	10-04-2002
			ES 2209914 T3	01-07-2004
			ES 2206278 T3	16-05-2004
			JP 2003503564 T	28-01-2003
			JP 2003503414 T	28-01-2003
			MX PA01013230 A	21-06-2002
			MX PA01013245 A	02-07-2002
			TW 572923 B	21-01-2004
			US 6703453 B1	09-03-2004
US 2004122200	A1	24-06-2004	AU 2003293374 A1	29-07-2004
			CA 2510978 A1	22-07-2004
			EP 1578829 A1	28-09-2005
			JP 2006511662 T	06-04-2006
			MX PA05006510 A	25-05-2006
			WO 2004060952 A1	22-07-2004
EP 1717254	A	02-11-2006	AT 446329 T	15-11-2009
			CA 2605517 A1	09-11-2006
			CN 101166773 A	23-04-2008
			DK 1877459 T3	04-01-2010
			WO 2006117338 A2	09-11-2006
			JP 2008539294 T	13-11-2008
			RU 2355724 C1	20-05-2009
			US 2009075086 A1	19-03-2009

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2010/052011

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 INV. C08G18/10 C08G18/48 C08G18/75 C09J175/02 C07F7/18  
 ADD.

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

**B. RECHERCHIERTER GEBIETE**  
 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 C08G C09J C07F

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.
A	DE 199 29 011 A1 (BAYER AG [DE]) 28. Dezember 2000 (2000-12-28) Seite 2, Zeilen 20-63 Seite 4, Zeilen 14-29 Seiten 5-6; Beispiele 1,2	1-15
A	US 6 599 354 B1 (SCHMALSTIEG LUTZ [DE] ET AL) 29. Juli 2003 (2003-07-29) in der Anmeldung erwähnt Spalte 3, Zeilen 20-42 Beispiele 1,4	1-15
A	US 2004/122200 A1 (ROESLER RICHARD R [US] ET AL) 24. Juni 2004 (2004-06-24) Absätze [0018] - [0033], [0091] - [0094]; Beispiel 1	1-15
	----- -/--	

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 erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren 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	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
17. Mai 2010	02/06/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Neugebauer, Ute
--	--



C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 717 254 A (SIKA TECHNOLOGY AG [CH]) 2. November 2006 (2006-11-02) Absätze [0007] - [0017], [59.69]; Beispiel K2; Tabelle 1 -----	1-15

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/052011

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19929011	A1	28-12-2000	KEINE
US 6599354	B1	29-07-2003	AT 253089 T 15-11-2003 AT 248844 T 15-09-2003 AU 5813800 A 31-01-2001 AU 6263200 A 31-01-2001 BR 0011899 A 09-04-2002 BR 0011944 A 12-03-2002 CA 2377193 A1 04-01-2001 CA 2377197 A1 04-01-2001 WO 0100700 A2 04-01-2001 WO 0100632 A2 04-01-2001 EP 1196469 A2 17-04-2002 EP 1194433 A2 10-04-2002 ES 2209914 T3 01-07-2004 ES 2206278 T3 16-05-2004 JP 2003503564 T 28-01-2003 JP 2003503414 T 28-01-2003 MX PA01013230 A 21-06-2002 MX PA01013245 A 02-07-2002 TW 572923 B 21-01-2004 US 6703453 B1 09-03-2004
US 2004122200	A1	24-06-2004	AU 2003293374 A1 29-07-2004 CA 2510978 A1 22-07-2004 EP 1578829 A1 28-09-2005 JP 2006511662 T 06-04-2006 MX PA05006510 A 25-05-2006 WO 2004060952 A1 22-07-2004
EP 1717254	A	02-11-2006	AT 446329 T 15-11-2009 CA 2605517 A1 09-11-2006 CN 101166773 A 23-04-2008 DK 1877459 T3 04-01-2010 WO 2006117338 A2 09-11-2006 JP 2008539294 T 13-11-2008 RU 2355724 C1 20-05-2009 US 2009075086 A1 19-03-2009