

(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
2. Dezember 2010 (02.12.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/136279 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 77/46 (2006.01) *C09J 101/10* (2006.01)
C08L 101/10 (2006.01) *C08L 83/12* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/055495

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. April 2010 (26.04.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 022 630.3 25. Mai 2009 (25.05.2009) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **EVONIK GOLDSCHMIDT GMBH**
[DE/DE]; Goldschmidtstrasse 100, 45127 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DE GANS, Berend-Jan** [NL/DE]; Lierberg 2b, 45478 Mülheim an der Ruhr (DE). **SCHUBERT, Frank** [DE/DE]; Wiesfurthstraße 2a, 47506 Neukirchen-Vluyn (DE). **NAUMANN, Matthias** [DE/US]; Weston Drive 5901, Greensboro, North Carolina 27407 (US). **KNOTT, Wilfried** [DE/DE]; Rechtstr. 9-11, 45355 Essen (DE). **SILBER, Stefan** [DE/DE]; Meisenweg 37, 47804 Krefeld (DE).

(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, LR, 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)

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: EMULSIONS BASED ON HYDROXYL COMPOUNDS BEARING SILYL GROUPS

(54) Bezeichnung : EMULSIONEN AUF BASIS SILYLGRUPPEN TRAGENDER HYDROXYLVERBINDUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to emulsions containing hydroxyl compounds bearing silyl groups, to the production and to the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Silylgruppen tragende Hydroxylverbindungen enthaltende Emulsionen, deren Herstellung und Verwendung.

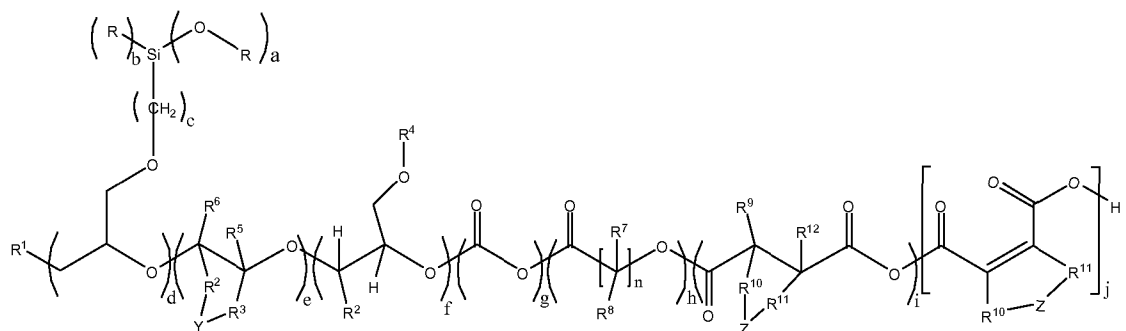


WO 2010/136279 A1

Emulsionen auf Basis Silylgruppen tragender Hydroxylverbindungen

Die Erfindung betrifft Silylgruppen tragende Hydroxylverbindungen enthaltende Emulsionen, deren Herstellung und Verwendung.

5 Als Silylgruppen tragende Hydroxylverbindungen, die im Sinne dieser Erfindung Verwendung finden, werden alle Reaktionprodukte verstanden, die durch Alkoxylierung von epoxyfunktionellen Silanen an Doppelmetallcyanid-
 10 Katalysatoren gemäß dem in der noch nicht vorveröffentlichten Schrift DE 10 2008 000360.3 beschriebenen Verfahren hergestellt werden können; insbesondere können diese Verbindungen auch Siloxangruppen tragen. Diese Produkte werden im Weiteren als Silylpolyether der Formel 1 bezeichnet. Eine
 15 Silylgruppe im Rahmen dieser Erfindung ist durch unterschiedliche oder gleiche organische oder oxyorganische Reste gekennzeichnet



20 Formel 1 - siehe auch Figur 1

Präpolymersysteme, die über - endständige - reaktive Alkoxysilylgruppen verfügen, beispielsweise Alkoxysilan-
 25 terminierte, feuchtigkeitshärtende Einkomponenten-Polyurethane, werden vielfach zur Herstellung von

Beschichtungen sowie elastischen Dicht- und Klebstoffen im Industrie- und Baubereich und in der Automobilindustrie verwendet. Kommerziell verfügbare Beispiele von solchen Präpolymeren sind die MS Polymere der Firma Kaneka, oder die Geniosile der Firma Wacker. So sind alkoxy-silanfunktionelle Polyurethane, die über eine Silanpolykondensation vernetzen, lange bekannt. Ein Übersichtsartikel zu dieser Thematik findet sich z.B. in "Adhesives Age" 4/1995, Seite 30 ff. (Autoren: Ta-Min Feng, B. A. Waldmann).

Solche endständig alkoxy-silanfunktionalisierten Polyurethane können gemäß US 3,627,722 oder US 3,632,557 hergestellt werden, indem z.B. Polyetherpolyole mit einem Überschuss Polyisocyanat zu einem NCO-haltigen Präpolymer umgesetzt werden, das dann wiederum mit einem aminofunktionellen Alkoxy-silan weiter umgesetzt wird. Das entstehende alkoxy-silanfunktionelle Präpolymer enthält Harnstoff- und Urethangruppen in hoher Konzentration, die zu einer hohen Viskosität der Produkte führen. Neben Polyethern kann das organische Rückgrat beispielsweise aus Polyurethanen, Polyestern, Polyacrylaten, Polyvinylestern, Ethylen-Olefincopolymeren, Styrol-Butadiencopolymeren oder Polyolefinen bestehen. Beschrieben werden derartige Präpolymere u.a. in EP 0 372 561, WO 00/37533 oder US 6,207,766. Daneben sind aber auch Systeme weit verbreitet, deren Rückgrat ganz oder zumindest zum Teil aus Organosiloxanen besteht, beschrieben u.a. in WO 96/34030. Nachteilig an all den beschriebenen Präpolymeren ist die geringe Funktionalisierungsdichte der nur in α,ω -Position mit Silylgruppen terminierten Präpolymeren.

Dieser Nachteil kann überwunden werden durch den Einsatz von, in der noch nicht offengelegten Schrift DE 10 2008 000360.3 beschriebenen, neuen Silylgruppen

tragenden Hydroxylverbindungen oder auch Alkoxysilylgruppen tragenden Polyetheralkoholen, die durch Alkoxylierung epoxidfunktioneller Alkoxysilane an Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren zugänglich sind.

5 Die in der noch nicht offengelegten Schrift DE 10 2008 044373.5 beschriebene Alkoxysilylgruppen tragende Polyethersiloxanen können ebenfalls durch Doppelmetallcyanidkatalyse hergestellt werden. Die beiden

10 Schriften werden hiermit vollumfänglich als Teil und Gegenstand dieser Offenbarung eingeführt. Diese neuen Polyether(siloxan)strukturen, die sowohl Alkoxysilanfunktionen innerhalb der Sequenz der Oxyalkyleneinheiten der Polyetherkette als auch neue

15 Multialkoxysilanfunktionen in ihren Termini aufweisen können, erlauben es, die Ankergruppendichte in dem angestrebten Präpolymer nach Belieben, d.h. angepasst auf die jeweilige anwendungstechnische Fragestellung einzustellen. Zudem weisen sie noch freie Hydroxylgruppen

20 auf, die zur weitergehenden Funktionalisierung zur Verfügung stehen.

Insofern die Präpolymere wasserunlöslich sind können zur Erniedrigung der Viskosität der Präpolymeren flüchtige organische Lösungsmittel eingesetzt werden. Solche Lösungsmittel werden oft mit dem Kürzel VOC (Volatile

25 Organic Compounds) bezeichnet. Bei einer Vielzahl von organischen Lösungsmitteln konnte eine gesundheitsschädliche Wirkung festgestellt werden oder aber wird zumindest vermutet. Infolgedessen wurden eine Reihe von Gesetze und Regulierungen zum Schutz von Umwelt

30 und Gesundheit erlassen mit dem Ziel, die VOC-Emissionen zu reduzieren. Die europäische VOC-Richtlinie von 1999 zum Beispiel schreibt gesetzliche Anforderungen zur Minderung von VOC-Emissionen vor (Richtlinie 1999/13/EG beziehungsweise 2004/42/EG).

35 Als Alternative zu den organischen Lösungsmitteln bietet es sich an, die wasserunlösliche Präpolymere in der Form

einer wässrigen Emulsion zu verwenden. Die Verwendung von Wasser ist umwelttechnisch unbedenklich. Aus anwendungstechnischer Sicht ist der Verwendung von Wasser die Verwendung von organischen Lösemitteln sogar vorzuziehen, weil die Entfernung, eventuelle Korrekturen oder Nachbesserungen beim Auftragen des Materials vor dem Aushärten mit Wasser beziehungsweise einer wässrigen Tensidlösung gemacht werden können. Allerdings kommt den beschriebenen Präpolymeren die Eigenschaft einer strukturbedingten Hydrolyselabilität zu. Es fällt daher nicht einfach, die Präpolymere in Form einer wässrigen Emulsion einzusetzen. Zur Emulgierung werden die Substanzen unter Verwendung sogenannter Emulgatoren und Einsatz von Scherkräften in Wasser emulgiert. Die Viskosität beziehungsweise das rheologische Profil einer derartigen Emulsion wird in erster Linie durch die Rheologie der kontinuierlichen, wässrigen Phase bestimmt. Je nach Anwendungsbereich kann das rheologische Profil mit Hilfe von Additiven variiert werden, von einer sehr niedrigviskosen Emulsion bis hin zu einer hochviskosen Paste.

Generell kommen als Emulgatoren sowohl amphiphile Moleküle als auch Partikel in Betracht. Durch Partikel stabilisierte Emulsionen werden auch als 'Pickering'-Emulsionen bezeichnet (S. U. Pickering: „Emulsions“, J. Chem. Soc. 1907, Vol. 91, pp. 2001-2021). Durch Anlagerung an die Grenzfläche Wasser-Präpolymer verhindern solche Emulgatoren die Koaleszenz der Emulsionstropfen und damit das Brechen der Emulsion. Wenn die Präpolymere selber amphiphilen Charakter haben, kann es sein, dass sich die Zugabe von zusätzlichen Emulgatoren erübrigt. In diesem Fall spricht der Fachmann von einem selbst-emulgierenden System.

Die erfinderische Aufgabe ist es daher, stabile und hydrolysebeständige Emulsionen von in den Schriften DE 10 2008 000360.3 und DE 10 2008 044373.5

beschriebenen, silylgruppenhaltigen Präpolymeren in Wasser herzustellen.

Emulsionen von silylierten Präpolymeren sind Gegenstand einer Vielzahl von Schriften. In der Schrift DE 2558653
5 beschreibt Chang Emulsionen aus selbstemulgierenden, Silylgruppen tragende Polyurethane und deren Anwendung für die Beschichtung von Oberflächen. Die Polyurethane werden hergestellt durch Reaktion von einem Polyol mit einem Überschuss an Polyisocyanat. In einem zweiten
10 Schritt wird das überschüssige Isocyanat teilweise mit einem reaktionsfähigen Silan umgesetzt. Eine stabile Emulsion wird erhalten, wenn dieses Polymerisat unter Scherung in Wasser eingearbeitet wird. In der Schrift US 4,376,149 beschreibt Martin emulgierte Gemische aus
15 silylierten Polyethern und OH-Siloxanen sowie deren Einsatz bei der Beschichtung von Textilien. Shimizu und Yoshida beschreiben in der Schrift JP 1318066 wässrige Emulsionen aus silylierten Polyethern, die zusätzlich kolloidale Kieselsäure enthalten können. Die silylierten
20 Polyether werden hergestellt durch die Verknüpfung von einem Polypropylenglykoldiglycidylether mit einem Trialkoxysilylglycidylether durch ein cyclisches oder aromatisches Diamin. Klauck, Maier und Berthauer beschreiben in der Schrift DE 4215648 lagerstabile
25 Kontaktklebstoffe auf Basis von Lösungen, beziehungsweise Emulsionen von kationisch modifizierten, alkoxyilanterminierten Polyurethanen. In der Schrift DE 19955825 beschreiben Majolo, Klauck, Klein, Ernst, Schilling und Loth Emulsionen von silylfunktionalisierten
30 Polymeren mit einem Massenanteil Polymer von mindestens 60%. Ebenfalls beschrieben sind Emulsionen von Gemischen aus mindestens zwei verschiedenen Polymeren, eines mit und eines ohne Silylgruppen. Es wird beansprucht, dass die beschriebenen Emulsionen silylfunktionalisierte
35 Polymere im Vergleich zu nicht-emulgierten Polymeren eine verbesserte Lagerstabilität aufweisen. Altes et al.

beschreiben in den Schriften US 6,713,558 und US 6,831,128 wasserverdünnbare Emulsionen silylierter Elastomere und deren Herstellung. Die Emulsionen haben einen Massenanteil an Elastomer von mindestens 75% bei einer Tropfengröße von kleiner als 5 µm. Hattemer, Unger, Ferencz, Bachon, Bathelt und Schmidt beschreiben in der Schrift WO 2006/122684 Emulsionen aus α-silylterminierten Präpolymeren, deren Herstellung und Anwendung. Wu, You und Huang beschreiben in der Schrift WO 2007/072189 Emulsionen aus Silylgruppen tragenden Präpolymeren. Die Emulsionen werden stabilisiert durch die Zugabe von Nanosilica. Die Zugabe von konventionellen Emulgatoren ist optional und soll in manchen Fällen eine zusätzliche Verbesserung der Emulsionsstabilität bewirken. In der Schrift WO 2008/090458 beschreiben Wu, You und Huang Emulsionen aus Silylgruppen tragenden Präpolymeren. Die Emulsionen werden stabilisiert durch die Zugabe von monomeren Silanen. Die Zugabe von sowohl Nanosilica als auch von konventionellen Emulgatoren ist wiederum optional, und soll in manchen Fällen zu einer zusätzlichen Verbesserung der Emulsionsstabilität führen. Die Auswahl von geeigneten Emulgatoren, beziehungsweise die Herstellung von stabilen, für die jeweilige Anwendung geeigneten Emulsionen ist keineswegs trivial und stellt auch für den Fachmann eine große Herausforderung da. Insbesondere die Hydrolyselabilität der silylgruppenhaltigen Präpolymeren lässt an der Voraussagbarkeit von stabilen Emulsionsystemen Zweifel aufkommen.

Trotz der vermuteten und strukturell bedingten Hydrolyseempfindlichkeit der in den Schriften DE 10 2008 000360.3 und DE 10 2008 044373.5 beschriebenen Präpolymere wurde jetzt überraschenderweise gefunden dass die Präpolymere in stabile Emulsionen überführt werden können.

Gegenstand der Erfindung sind daher stabile,

hydrolysebeständige wässrige Emulsionen auf Basis von
entweder Silylgruppen tragenden Hydroxylverbindungen, wie
in der Schrift DE 10 2008 000360.3 beschrieben und/oder
silylfunktionalisierten Polyethersiloxanen, auch
5 alkoxy-silylfunktionelle Siliconpolyether oder
alkoxy-silylfunktionelle Polyether-Siloxan-Copolymere
genannt, wie in der Schrift DE 10 2008 044373.5
beschrieben.

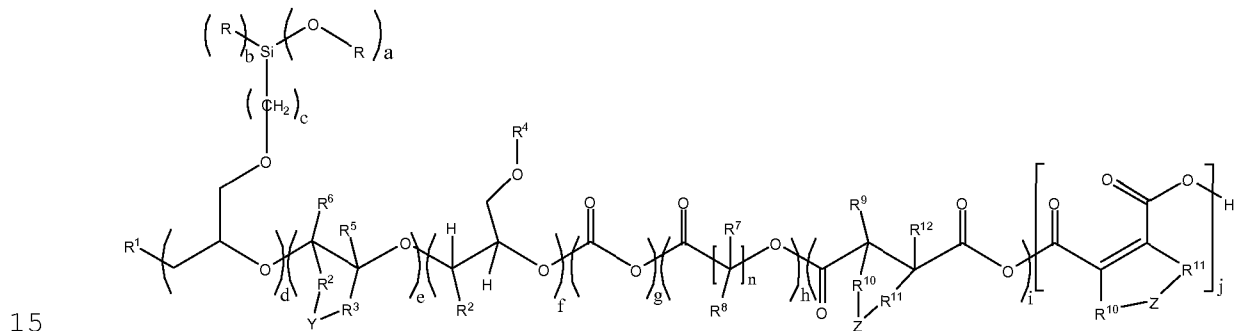
Ein Gegenstand der Erfindung sind daher stabile,
10 hydrolysebeständige wässrige Emulsionen enthaltend
silylfunktionalisierte Polyether mit mindestens einer
nicht-terminalen Silylfunktion, bevorzugt mehr als einer
nicht-terminalen und besonders bevorzugt mehr als einer
nicht-terminalen sowie gleichzeitig mindestens einer
15 terminalen Silylfunktion im Molekül. Insbesondere
enthalten sie mehr als eine (1) Alkoxy-silylfunktion pro
gegenüber Epoxidgruppen reaktives Kettenende.

Eine Emulsion wird als stabil bezeichnet wenn die
Emulsion bevorzugt nach einem Monat Lagerung bei
20 Raumtemperatur, mindestens aber nach einer Woche Lagerung
bei Raumtemperatur keine mit dem Auge sichtbaren
Anzeichen des Brechens zeigt. Das Brechen einer Emulsion
ist hier definiert als die Separation in eine
makroskopische Öl- beziehungsweise Wasserphase. Eine
25 Emulsion wird als hydrolysestabil bezeichnet wenn nach
einem Monat Lagerung bei Raumtemperatur, mindestens aber
nach einer Woche Lagerung bei Raumtemperatur der Gehalt
an freiem Alkohol in der Emulsion einer Spaltung von
maximal 10 Gew.-% der emulgierten Alkoxygruppen
30 entspricht.

Der optimale Massenanteil Wasser beziehungsweise
Polyether(siloxan) ist abhängig von der Anwendung. Es
bleibt dem Fachmann überlassen, für einen bestimmten
Anwendungsbereich den optimalen Massenanteil
35 Polyether(siloxan) zu finden. Dem Fachmann ist es
allerdings geläufig, dass der bevorzugte Anteil an Wasser

in solchen Emulsionen zwischen 10 Gew.-% bis 97 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 20 Gew.-% und 90 Gew.-% und insbesondere größer als 30 Gew.-% liegt.

5 Die silylfunktionalisierten Polyether, wie in der Schrift DE 10 2008 000360.3 beschrieben, bestehen aus mit Alkoxysilylgruppen substituierten Ketten, die durch die Wahl der Fragmente d bis j der Formel (1), entsprechend der durch die Reaktion unter Ringöffnung der
 10 Reaktionskomponenten in die Polymerkette eingefügten Fragmente, gezielt hochfunktionalisiert sind und damit für verschiedenartige Anwendungsgebiete maßgeschneidert werden können



(1) - siehe auch Figur 1

wobei

- a eine ganze Zahl von 1 bis 3, vorzugsweise 3 ist,
- 20 b eine ganze Zahl von 0 bis 2, vorzugsweise 0 bis 1, besonders bevorzugt 0 ist, die Summe von a und b gleich 3 ist,
- c eine ganze Zahl von 0 bis 22, bevorzugt von 0 bis 6, besonders bevorzugt gleich 1 oder 3 ist,
- 25 d eine ganze Zahl von 1 bis 1.000, bevorzugt größer 1 bis 100, besonders bevorzugt größer 1 bis 20 und insbesondere größer 1 bis 10 ist, oder größer 10 bis 100 ist,

- e eine ganze Zahl von 0 bis 10.000, bevorzugt 0 bis 1000, besonders bevorzugt 0 bis 300 und insbesondere 0 bis 100 ist,
- f eine ganze Zahl von 0 bis 1.000, bevorzugt 0 bis 100, besonders bevorzugt 0 bis 50 und insbesondere 0 bis 30 ist,
- g eine ganze Zahl von 0 bis 1.000, bevorzugt 0 bis 200, besonders bevorzugt 0 bis 100 und insbesondere 0 bis 70 ist,
- h, i und j ganze Zahlen von 0 bis 500, bevorzugt 0 bis 300, besonders bevorzugt 0 bis 200 und insbesondere 0 bis 100 ist,
und mit der Maßgabe, dass die Fragmente mit den Indices d bis j untereinander frei permutierbar, d.h. in der Sequenz innerhalb der Polyetherkette gegeneinander austauschbar sind,
- n eine ganze Zahl zwischen 2 und 8 ist und
- R einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt aus linearen oder verzweigten, gesättigten, einfach oder mehrfach ungesättigten Alkylresten mit 1 bis 20, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Halogenalkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellt. Bevorzugt entspricht R Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl- und sek.-Butylgruppen, und insbesondere Ethyl- oder Methylgruppen, mit
- R¹ gleich einem gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls verzweigten Rest, der vorzugsweise über ein Sauerstoffatom angebunden ist, oder stellt einen Polyetherrest vom Typ einer Alkoxy-, Arylalkoxy- oder Alkylarylalkoxygruppe dar, bei der die Kohlenstoffkette durch Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, oder R¹ eine ggf. einfach oder mehrfach annelierte aromatische Aryloxy-Gruppe, oder eine siliciumhaltige Verbindung, insbesondere ein Siloxanrest oder Poly(siloxan)rest ist, der

alkyl- und/oder arylgruppen- und/oder polyethersubstituiert sein kann,
R² oder R³, sowie R⁵ oder R⁶ gleich oder auch unabhängig voneinander H oder ein gesättigter oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach ungesättigter, auch weiter substituierter, gegebenenfalls ein- oder mehrwertiger Kohlenwasserstoffrest, wobei für die Reste R⁵ oder R⁶ gilt, dass sie gleich einem einwertigen Kohlenwasserstoffrest sind. Der Kohlenwasserstoffrest kann cycloaliphatisch über das Fragment Y verbrückt sein; Y kann nicht vorhanden sein, oder aber eine Methylenbrücke mit 1 oder 2 Methylenheiten sein, ist Y nicht vorhanden, so sind R² oder R³ unabhängig voneinander gleich ein linearer oder verzweigter Rest mit 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt ein Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butyl-, Vinyl-, Allylrest oder Phenylrest. Vorzugsweise ist zumindest einer der beiden Reste R² oder R³ Wasserstoff. R²-R³ kann eine -CH₂CH₂CH₂CH₂-Gruppe, Y damit eine -(CH₂CH₂-)-Gruppe sein. Die Kohlenwasserstoffreste R² und R³ können ihrerseits weiter substituiert sein und funktionelle Gruppen wie Halogene, Hydroxylgruppen oder Glycidyl- oxypropylgruppen tragen,
R⁴ entspricht einem linearen oder verzweigten Alkylrest von 1 bis 24 Kohlenstoffatomen oder einem aromatischen oder cycloaliphatischen Rest, der gegebenenfalls seinerseits Alkylgruppen tragen kann.
R⁷ und R⁸ sind unabhängig voneinander entweder Wasserstoff, Alkyl-, Alkoxy-, Aryl- oder Alkylgruppen, die unter Ringöffnungspolymerisation zu vernetzbaren, Alkoxysilangruppen enthaltenden Polyetherestern copolymerisiert werden,
R⁹, R¹⁰, R¹¹ und R¹² sind unabhängig voneinander entweder Wasserstoff, Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy-, Aryl- oder

Aralkylgruppen. Der Kohlenwasserstoffrest kann cycloaliphatisch oder aromatisch über das Fragment Z verbrückt sein, wobei Z sowohl einen divalenten Alkylen- als auch Alkenylenrest darstellen kann.

5

Die verschiedenen Monomereinheiten sowohl der Fragmente mit den Indexzahlen d bis j als auch der eventuell vorhandenen Polyoxyalkylenkette des Substituenten R¹ können untereinander blockweise aufgebaut sein oder aber auch einer statistischen Verteilung unterliegen. Die in den hier angeführten Formeln wiedergegebenen Indexzahlen und die Wertbereiche der angegebenen Indizes verstehen sich daher als die Mittelwerte der möglichen statistischen Verteilung der tatsächlichen vorhandenen Strukturen und/oder deren Mischungen. Dies gilt auch für als solche an sich exakt wiedergegebene Strukturformeln, wie beispielsweise für Formel (1).

10

15

Wie ²⁹Si-NMR- und GPC-Untersuchungen ergeben, bedingt das verfahrensbedingte Vorhandensein von kettenendständigen OH-Gruppen die Möglichkeit zu Umesterungsreaktionen am Siliziumatom sowohl während der DMC-katalysierten Herstellung als auch z.B. in einem nachgeschalteten Prozessschritt. Dabei wird formal der über ein Sauerstoffatom an das Silizium gebundene Alkylrest R gegen einen langkettigen modifizierten Alkoxysilylpolymerrrest ausgetauscht. Bimodale wie auch multimodale GPC Kurven belegen, dass die Alkoxylierungsprodukte neben den nicht umgeesterten Spezies, wie sie in Formel (1) wiedergegeben sind, solche mit der doppelten, zum Teil dreifachen oder gar vielfachen Molmasse enthalten. Formel (1) gibt mithin die komplexe chemische Realität nur vereinfacht wieder.

20

25

30

35

Somit enthalten die Zusammensetzungen auch Verbindungen, in denen die Summe der Indices (a) plus (b) in Formel (1)

im statistischen Mittel kleiner als 3 ist, da ein Teil der OR-Gruppen durch Silylpolyethergruppen ersetzt werden kann. Die Zusammensetzungen enthalten somit Spezies, die am Siliziumatom unter Abspaltung von R-OH und Kondensationsreaktion mit der reaktiven OH-Gruppe eines weiteren Moleküls der Formel (1) ausgebildet werden. Diese Reaktion kann mehrfach ablaufen bis z.B. alle RO-Gruppen am Silizium gegen weitere Moleküle der Formel (1) ausgetauscht sind. Das Vorhandensein von mehr als einem Signal in typischen ^{29}Si -NMR-Spektren dieser Verbindungen untermauert das Auftreten von Silylgruppen mit unterschiedlichem Substitutionsmuster. Die angegebenen Werte und Vorzugsbereiche für die Indizes a bis j sind somit auch nur als Mittelwerte über die verschiedenen, einzeln nicht fassbaren Spezies zu verstehen.

Wie dem Fachmann bekannt, geschieht die Vernetzung oder Härtung von Alkoxysilylgruppen in einem zweistufigen chemischen Prozess, bei dem in einem ersten Schritt in Gegenwart von Wasser, wobei auch Luftfeuchtigkeit ausreichen kann, die am Silizium gebundenen Alkoxygruppen als korrespondierende Alkohole abgespalten und SiOH-Gruppen ausgebildet werden. Letztere kondensieren im Falle der Selbstkondensation anschließend unter Ausbildung von Si-O-Si-Brücken miteinander und bilden polymere Werkstoffe. Alternativ reagieren die SiOH-funktionellen Intermediate mit reaktive Gruppen aufweisenden Substraten, z.B. besonders gut mit OH-Funktionen tragenden oxidischen und/oder silikatischen Oberflächen (beispielsweise Mullit, Aluminiumoxid oder auch Magnesiumoxid), und führen zu einer exzellenten chemischen Verankerung auf dem jeweiligen Untergrund. Die Härtungsgeschwindigkeit lässt sich auf vielfältige Weise durch Zusatz von Katalysatoren oder Temperaturvariation beeinflussen.

Bevorzugt ist die Verwendung härthbarer Silylpolyether 1 mit mehr als 1 Alkoxysilylfunktion, ganz besonders bevorzugt solche mit im Mittelwert mehr als einer derartigen Silylgruppe pro terminaler Hydroxylgruppe in Emulsionszusammensetzungen.

Die bevorzugt eingesetzten Polyethersiloxane der DE 10 2008 044373.5 tragen mindestens eine Alkoxysilylgruppe in der Copolymerstruktur. Die erfindungsgemäß verwendbaren alkoxysilylmodifizierten Polyether der Formel (1) können durch die Alkoxylierung von silylgruppenmodifizierten Epoxiden und einem Startalkohol unterschiedlichster Provenienz gewonnen werden.

Die Herstellung und die einsetzbaren Epoxid-Strukturtypen sind ausführlich in der nicht vorveröffentlichten europäischen Patentanmeldung mit der Anmeldenummer EP 09152883.6 beschrieben. Der Inhalt der Beschreibung und der Ansprüche der EP 09152883.6 und der entsprechenden korrespondierenden nicht vorveröffentlichten Prioritätsanmeldung DE 10 2008 00360.3 ist hiermit vollumfänglich als Bestandteil diese Offenbarung anzusehen.

Die Silylpolyether 1 gewähren die synthetische Freiheit, zwischen Alkoxysilylgruppen aufweisenden Polyoxyalkylenverbindungen zu wählen, die die hydrolysierend vernetzbaren Alkoxysilylfunktionen sowohl terminal, als auch isoliert, blockartig kumuliert als aber auch statistisch eingestreut in die Polyoxyalkylenkette enthalten. Derartige Silylpolyether 1 der Formel (1), zeichnen sich dadurch aus, dass sie hinsichtlich Strukturaufbau und Molmasse gezielt und reproduzierbar hergestellt werden können. Die Sequenz der Monomereinheiten kann in weiten Grenzen variabel ge-

staltet werden. Epoxidmonomere können beliebig blockartig aneinander gereiht oder statistisch in die Polymerkette eingebaut sein. Die durch die Reaktion unter Ringöffnung der Reaktionskomponenten in die entstehende Polymerkette eingefügten Fragmente sind in ihrer Sequenz untereinander frei permutierbar, mit der Einschränkung, dass cyclische Anhydride sowie Kohlendioxid statistisch insertiert, also nicht in homologen Blöcken, in der Polyetherstruktur vorliegen.

10

Werden als Silylpolyether 1 solche eingesetzt, die am Siliziumatom mehr als 1 der hochfunktionalisierten Polyalkylenetherfragmente gebunden enthalten, so liegen hochfunktionalisierte Verbindungen vor, bei denen Polyetherketten, die jeweils von einem Startalkohol der Formel R^1-H (2) abgeleitet sind und die in ihrer Abfolge die frei permutierbaren Fragmente enthalten, die durch die Reaktion unter Ringöffnung der Reaktionskomponenten in die entstehende Polymerkette eingefügt wurden, über $-CH_2-O-(CH_2)_c-Si-(CH_2)_c-O-CH_2-$ Brücken miteinander verknüpft sind. Es handelt sich um hochkomplexe, hochfunktionalisierte Strukturen. Auch hier lassen sich die Funktionalitäten gezielt auf ein gewünschtes Anwendungsgebiet einstellen. Der Verzweigungsgrad und die Komplexität der erhaltenen Polymerstrukturen steigen mit zunehmender Epoxyfunktionalität der Silylmonomere. Die Kettenlänge der als Startverbindung einsetzbaren Alkoxy-, Arylalkoxy- oder Alkylarylalkoxygruppen aufweisenden Polyetherreste ist beliebig. Vorzugsweise enthält die Polyether-, Alkoxy-, Arylalkoxy- oder Alkylarylalkoxygruppe 1 bis 1.500 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt 2 bis 300 Kohlenstoffatome, insbesondere 2 bis 100 Kohlenstoffatome.

35

Die Gruppe R^1 entstammt entweder einem Startalkohol R^1-H (2), der bei der DMC-katalysierten Alkoxylierung

eingesetzt wird, beispielhaft für Verbindungen der Formel
(2) seien Allylalkohol, Butanol, Octanol, Dodecanol,
Stearylalkohol, 2-Ethylhexanol, Cyclohexanol,
Benzylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Di-, Tri-
5 und Polyethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, Di- und
Polypropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol,
Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit,
Cellulosezucker, Lignin oder auch weitere auf
Naturstoffen basierende, Hydroxylgruppen tragende
10 Verbindungen, genannt. Soll allerdings eine
Siloxangruppierung als R^1 in den Silylpolyether
eingeführt werden, so werden beispielsweise α,ω -
Dihydroxypolysiloxane, Wasserstoffsiloxane oder
hydroxylfunktionelle Polyethersiloxane als
15 Ausgangsverbindungen verwendet.

Dabei können die Fragmente, die durch die Reaktion unter
Ringöffnung in die entstehende Polymerkette eingefügt
wurden, im Rahmen der vorhergehenden Definitionen
20 blockartig oder statistisch verteilt, nicht nur in der
Kette einer Polyether-Struktureinheit vorkommen, sondern
auch statistisch verteilt über die Vielzahl der
gebildeten und über $-\text{CH}_2\text{-O-(CH}_2\text{)}_c\text{-Si-(CH}_2\text{)}_c\text{-O-CH}_2\text{-}$ Brücken
miteinander verbundenen Polyetherstruktureinheiten,
25 vorkommen. Die Mannigfaltigkeit der Strukturvariationen
der Verfahrensprodukte gestattet damit keine eindeutige
formelmäßige Beschreibung.

Die verschiedenen Monomereinheiten sowohl der Fragmente
30 mit den Indexzahlen d bis j als auch der eventuell vor-
handenen Polyoxyalkylenkette des Substituenten R^1 können
untereinander blockweise aufgebaut sein oder aber auch
einer statistischen Verteilung unterliegen. Die in den
hier angeführten Formeln wiedergegebenen Indexzahlen und
35 die Wertbereiche der angegebenen Indizes verstehen sich
daher als die Mittelwerte der möglichen statistischen

Verteilung der tatsächlichen vorhandenen Strukturen und/oder deren Mischungen. Dies gilt auch für als solche an sich exakt wiedergegebene Strukturformeln, wie beispielsweise für Formel (1).

5

Ganz besonders bevorzugt werden 3-Glycidyoxyalkyltri-alkoxysilane oder 3-Glycidyoxyalkyldialkooxyalkylsilane als Monomere eingesetzt.

10

Je nach verwendetem epoxidfunktionellem Alkoxysilan und evtl. eingesetzten weiteren Monomeren, sowie evtl. auch Kohlendioxid können Alkoxysilylgruppen-modifizierte Polyetheralkohole (1) hergestellt werden, sowie deren beliebig aufgebaute Gemische.

15

Wird als R¹ damit ein (Poly-)Siloxanrest in das Molekül eingeführt, so werden alkoxy-silylfunktionelle Polyethersiloxane erfindungsgemäß verwendet.

20

Diese alkoxy-silylfunktionellen Polyethersiloxane und deren Mischungen lassen sich nach zwei verschiedenen Verfahren herstellen, wie in DE 2008 0044373.5 dargestellt:

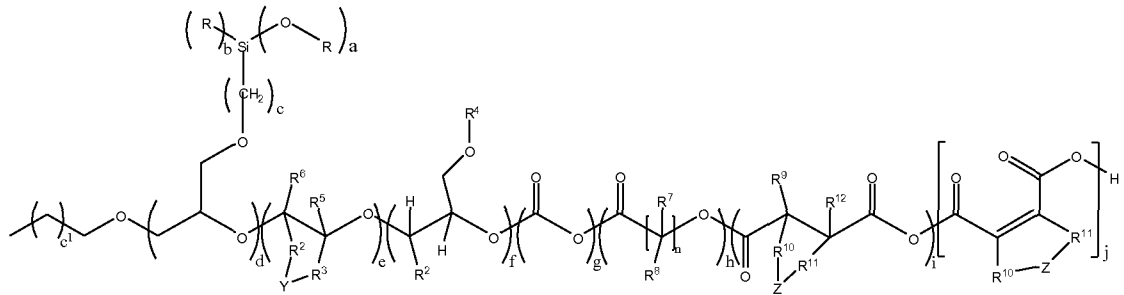
25

1) Alkoxylierung von Siliconpolyethercopolymeren bzw. Polysiloxanen mit epoxyfunktionellen Alkoxysilanen an Doppelmetallcyanid-Katalysatoren und/oder

30

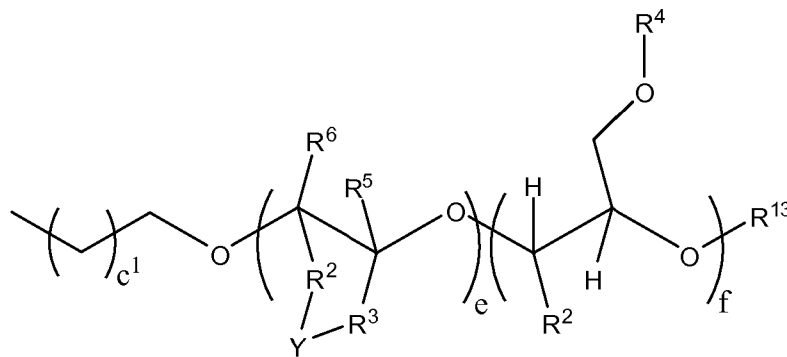
2) Hydrosilylierende Verknüpfung von ungesättigten Alkoxy-silylgruppen tragenden Polyethern, die zuvor durch eine Alkoxylierung der entsprechenden ungesättigten Startverbindungen mit epoxyfunktionellen Alkoxysilanen an DMC-Katalysatoren gewonnen wurden.

35



(3a) - siehe auch Figur 2

5 X^3 ein endständig veretherter Polyoxyalkylenrest der Formel (3b) ist,



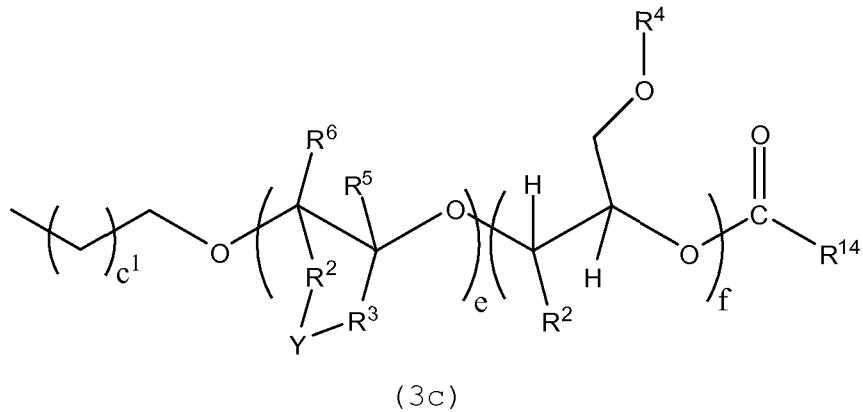
(3b)

10 wobei

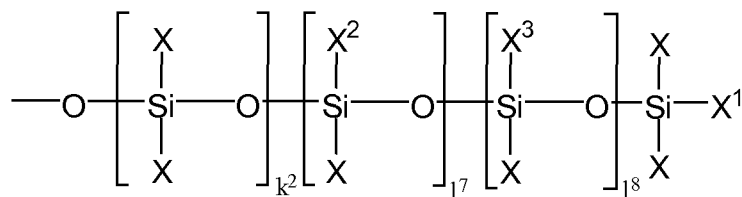
R^{13} wahlweise eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen, vorzugsweise Methyl ist,

oder ein mit einer monofunktionellen Carbonsäure endständig veresterter Polyoxyalkylenrest der Formel

15 (3c) ist,



5 wobei
 R^{14} ein gesättigter oder ein ein- oder mehrfach
 ungesättigter, entweder linearer oder verzweigter,
 aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest
 mit 1-30 Kohlenstoffatomen ist, der seinerseits OH-
 10 Gruppen tragen kann, vorzugsweise ein Methylrest ist,
 X^4 entweder X^1 oder dem Fragment der Formel (3d)
 entspricht



15
 wobei
 k , k^1 und k^2 unabhängig voneinander ganze Zahlen von 0
 bis 500, vorzugsweise von 10 bis 200, insbesondere 15
 20 bis 100 sind,
 l^3 , l^4 , l^5 , l^6 , l^7 und l^8 unabhängig voneinander ganze
 Zahlen von 0 bis 60, vorzugsweise von 0 bis 30,
 insbesondere von 0 bis 25 sind,
 o eine ganze Zahl von 0 bis 10, vorzugsweise von 0 bis
 25 3 ist,

- mit der Maßgabe, dass
- X^1 mindestens einmal gleich X^2 ist, falls die Summe aus l^3 , l^5 und l^7 Null ist,
- und dass die Summe aus l^3 , l^5 und l^7 mindestens 1 ist,
- 5 wenn X^1 ungleich X^2 ist,
- wobei
- a eine ganze Zahl von 1 bis 3, vorzugsweise 3 ist,
- b eine ganze Zahl von 0 bis 2, vorzugsweise 0 bis 1, besonders bevorzugt 0 ist,
- 10 die Summe von a und b gleich 3 ist,
- c eine ganze Zahl von 0 bis 22, bevorzugt von 0 bis 6, besonders bevorzugt gleich 1 oder 3 ist,
- c^1 eine ganze Zahl von 0 bis 24, vorzugsweise von 0 bis 12, besonders bevorzugt von 0 bis 8, ganz besonders bevorzugt von 0 bis 4 ist,
- 15 d eine ganze Zahl von größer 1 bis 1.000, bevorzugt größer 1 bis 100, besonders bevorzugt größer 1 bis 20 und insbesondere größer 1 bis 10 ist, oder größer 10 bis 100 ist,
- 20 e eine ganze Zahl von 0 bis 10.000, bevorzugt 0 bis 1000, besonders bevorzugt 0 bis 300 und insbesondere 0 bis 100 ist,
- n eine ganze Zahl von 2 bis 8 ist und
- f, g, h, i und j jeweils ganze Zahlen von 0 bis 500, besonders bevorzugt 0 bis 300, besonders bevorzugt 0 bis 200, insbesondere 0 bis 100 sind,
- 25 mit der Maßgabe, dass die Fragmente mit den Indices d bis j untereinander frei permutierbar, d.h. in der Sequenz innerhalb der Polyetherkette gegeneinander austauschbar sind und wobei die verschiedenen Monomereinheiten der Fragmente mit den Indexzahlen d bis j untereinander blockweise aufgebaut sein oder aber auch einer statistischen Verteilung unterliegen können und mit der Maßgabe, dass die Fragmente mit den Indices k, k^1 , k^2 , l^3 , l^4 , l^5 , l^6 , l^7 , l^8 und o untereinander frei permutierbar, d.h. innerhalb der Siloxankette gegeneinander
- 30
- 35

austauschbar sind und wahlweise statistisch verteilt oder blockartig aneinandergereiht vorliegen können.

R stellt einen oder mehrere gleiche oder verschiedene
5 Reste, ausgewählt aus linearen oder verzweigten, gesättigten, einfach oder mehrfach ungesättigten Alkylresten mit 1 bis 20, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Halogenalkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen dar, bevorzugt eine Methyl-, Ethyl-,
10 Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl- oder sek.-Butylgruppe.

R^2 oder R^3 , sowie R^5 oder R^6 sind gleich oder unabhängig voneinander H oder ein gesättigter oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach ungesättigter, auch weiter
15 substituiertes, gegebenenfalls ein- oder mehrwertiger Kohlenwasserstoffrest, wobei für die Reste R^5 oder R^6 gilt, dass sie gleich einem einwertigen Kohlenwasserstoffrest sind. Der Kohlenwasserstoffrest kann cycloaliphatisch über das Fragment Y verbrückt sein;
20 Y kann nicht vorhanden sein, oder aber eine Methylenbrücke mit 1 oder 2 Methyleneinheiten sein; ist Y gleich 0, so sind R^2 oder R^3 unabhängig voneinander gleich ein linearer oder verzweigter Rest mit 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt
25 ein Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butyl-, Vinyl-, Allylrest oder Phenylrest. Vorzugsweise ist zumindest einer der beiden Reste in R^2 oder R^3 Wasserstoff. Die Kohlenwasserstoffreste R^2 und R^3 können ihrerseits weiter substituiert sein und funktionelle Gruppen wie Halogene,
30 Hydroxylgruppen oder Glycidylpropylgruppen tragen.

R^4 ist ein linearer oder verzweigter Alkylrest von 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, der an einen aromatischen oder cycloaliphatischen Rest gebunden sein kann.

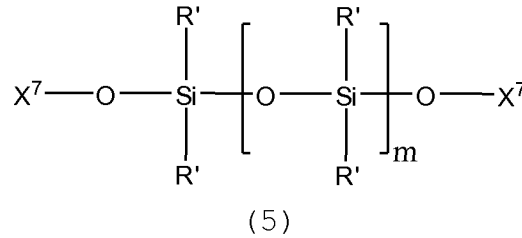
35 R^7 und R^8 sind unabhängig voneinander entweder Wasserstoff, Alkyl-, Alkoxy-, Aryl- oder Aralkylgruppen.

R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} sind unabhängig voneinander entweder Wasserstoff, Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy-, Aryl- oder Aralkylgruppen, wobei der Kohlenwasserstoffrest
5 cycloaliphatisch oder aromatisch über das Fragment Z verbrückt sein, wobei Z sowohl einen divalenten Alkylen- als auch Alkenylenrest darstellen kann.

Die durch Formel (3) beschriebenen Polyethersiloxane
10 schließen die gegebenenfalls prozessbedingt enthaltenen Nebenprodukte wie freie Überschusspolyether oder Umlagerungsprodukte mit ein.

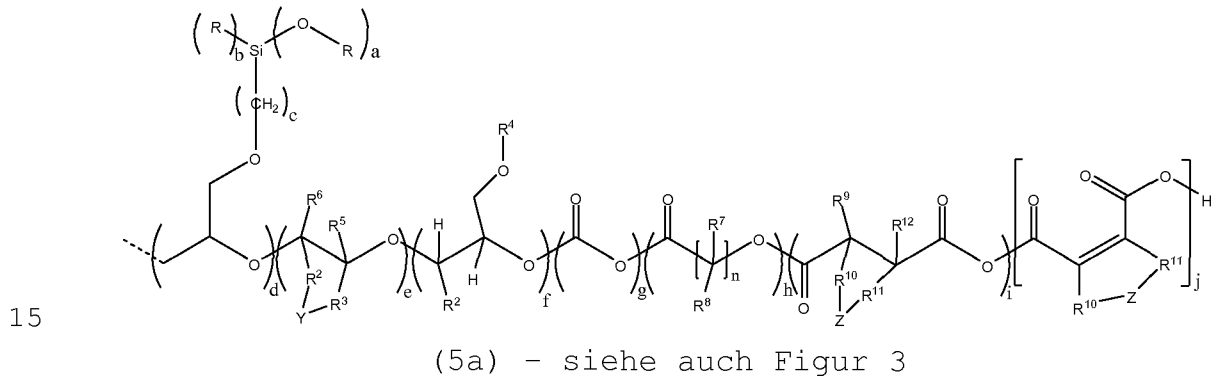
Die verschiedenen Monomereinheiten innerhalb der
15 Siloxankette bzw. innerhalb der damit verknüpften Polyetherkette können untereinander wahlweise blockweise oder statistisch aufgebaut sein. Die in den hier angeführten Formeln wiedergegebenen Indexzahlen und die Wertebereiche der angegebenen Indizes verstehen sich als
20 die Mittelwerte der möglichen statistischen Verteilung der tatsächlichen isolierten Strukturen und/oder deren Mischungen. Dies gilt auch für als solche an sich exakt wiedergegebenen Strukturformeln. Die Polyethersiloxane mit Alkoxysilylfunktionalisierung der Formel (3) stellen
25 zumeist kammartig verzweigte Copolymere dar, in denen die Polyetherketten jeweils über SiC-Bindungen an das Polysiloxangrundgerüst gebunden sind.

Ebenfalls erfindungsgemäß verwendbar sind lineare
30 Polyether-Siloxan-Polyether-Triblockcopolymere der Formel (5), bei denen die mit Alkoxysilylgruppen ausgestatteten Polyetherketten über eine Si-O-C-Verknüpfung an den Siloxankörper gebunden sind,



wobei

- 5 R' einem oder mehreren gleichen oder verschiedenen linearen oder verzweigten, gesättigten, einfach oder mehrfach ungesättigten Alkylresten mit 1 bis 20, insbesondere 1 bis 10 Kohlenstoffatomen entspricht, und
- 10 m eine ganze Zahl von 0 bis 5000, bevorzugt 2 bis 5000, besonders bevorzugt von 5 bis 4000 ist und insbesondere 9 bis 3000 ist, und
- X⁷ dem Polyetherfragment der Formel (5a) entspricht.



Die Substituenten R, R²-R¹², die Reste Y und Z sowie die Indizes a, b, c, d, e, f, g, h, i, j und n entsprechen den zuvor für die Verbindungen der Formel (3a) genannten Definitionen.

20

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Emulsionen in denen die Verbindungen der Formeln (1), (3) und/oder (5) jeweils alleine oder in beliebigen Mischungen miteinander eingesetzt werden.

25

Die in den Formeln (3) bis (3d) und (5) sowie (5a) wiedergegebenen Indexzahlen und die Wertbereiche der angegebenen Indizes verstehen sich als die Mittelwerte der möglichen statistischen Verteilung der tatsächlichen
5 vorhandenen Strukturen und/oder deren Mischungen.

Als konventionelle Emulgatoren für die erfindungsgemäßen Präpolymer-Emulsionen kommen prinzipiell sämtliche anionische, nicht-ionische, kationische und amphotere
10 Emulgatoren sowie Emulgatormischungen in Betracht.

Der oder die Mischung der anionische(n) Emulgator(en) kann/können ausgewählt sein aus der Gruppe umfassend Alkylsulfate, Arylsulfonate, Fettalkoholsulfate,
15 Alkylsulfonate, Paraffinsulfonate, Alkylethersulfate, Alkylpolyglykoethersulfate, Fettalkolhoethersulfate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyl-naphthylsulfonaten, Alkylphenolethersulfate, Alkylphosphate, Phosphorsäuremono-, di-, tri-Ester, Alkyletherphosphate, ethoxylierte
20 Fettalkoholphosphorsäureester, Alkylphenoletherphosphate, Phosphonsäureester, Sulfobernsteinsäurediester, Sulfobernsteinsäuremonoester, ethoxylierte Sulfobernsteinsäuremonoester, Sulfosuccinamide, α -Olefin-sulfonate, Alkylcarboxylate,
25 Alkylethercarboxylate, Alkylpolyglykolcarboxylate, Fettsäureisethionat, Fettsäuremethyлтаurid, Fettsäuresarkosid, Arylsulfonate, Naphthalinsulfonate, Alkylglycerylethersulfonate, sulfatierte Öle, Polyacrylate und/oder α -Sulfofettsäureester. Der
30 anionische Emulgator kann zum Beispiel Natrium, Kalium, Ammonium, Monoethanolammonium, Triethanolammonium oder sonstige organisch substituierte Ammoniumkationen als Gegenion enthalten.

Bevorzugte, anionische Emulgatoren sind Natriumdodecylbenzolsulfonat, Natriumlaurylsulfat und Natriumlaurylethersulfat.

5 Der oder die kationische(n) Emulgator(en) kann/können ausgewählt sein aus der Gruppe umfassend sowohl primäre, sekundäre als auch tertiäre Amine und deren Salze, Alkyltrimethylammoniumsalze, Dialkyldimethylammoniumsalze, Trialkylmethylammoniumsalze, Tetraalkylammoniumsalze, 10 alkoxylierte Alkylammoniumsalze, Esterquats, Diamidoaminquats, Alkyloxyalkylquats, quarternäre Alkylphosphoniumsalze, ternäre Alkylsulfoniumsalze, Alkylimidazoliumsalze, Alkyloxazoliniumsalze, Alkylpyridiumsalze oder N,N-Dialkylmorpholiniumsalze. Der 15 kationische Emulgator kann zum Beispiel Chlorid, Bromid, Methylsulfat, Sulfat oder dergleichen als Gegenion enthalten.

Der oder die nichtionische(n) Emulgator(en) kann/können ausgewählt sein aus der Gruppe umfassend Alkohole, 20 Fettsäuren, Alkoholethoxylate, Polyoxyethylen-Polyoxypropylenalkylether, Aminalkoxylate, Fettalkoholpolyglykolether, Fettaminpolyglykolether, Fettsäureethoxylate, Fettsäurepolyglykolester, Glyceridmonoalkoxylate, Alkanolamide, 25 Fettsäurealkylolamide, ethoxylierte Alkanolamide, ethoxylierte Ester, beispielsweise Rizinusölethoxylate, Fettsäurealkylolamido-ethoxylate, Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymere, Alkylphenoethoxylate, Alkylglucoside, partielle Ester aliphatischer 30 Carbonsäuren mit polyfunktionellen Alkoholen, beispielsweise Sorbitanester, Glycerinester oder Polyglycerinester, ethoxylierte partielle Ester aliphatischer Carbonsäuren mit polyfunktionellen Alkoholen, beispielsweise ethoxylierte Sorbitanester, 35 ethoxylierte Glycerinester oder ethoxylierte Polyglycerinester, polyethoxylierte Polystyrolphenyl-

ethern, Amide aliphatischer Carbonsäuren mit Alkanolaminen, ethoxylierte Amide aliphatischer Carbonsäuren mit Alkanolaminen und/oder polyalkoxylierten Organopolysiloxanen.

- 5 Bevorzugte nichtionische Emulgatoren sind Rizinusölethoxylate, Isotridecylalkoholpolyglykoether, Sorbitanester, Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymere, Stearylalkoholethoxylate und Stearinsäureethoxylate.
- 10 Weitere bevorzugte Emulgatoren sind Alkoxysilylgruppen tragende Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymere welche nach der Lehre der nicht vorveröffentlichten Schrift DE 10 2008 000360.3 hergestellt werden können.
- 15 Der/die amphotere(n) Emulgator(en) kann/können ausgewählt sein aus der Gruppe umfassend Amphoacetate, Amphodiacetate, Glycinate, Amphopropionate, Amphodipropionate, Hydroxysultaine, Aminoxide, Sulfobetaine und/oder Betaine.
- 20 Bevorzugte amphotere Emulgatoren sind Betaine und Aminoxide.
- Die wässrige Phase der erfindungsgemäßen Emulsionen kann
- 25 hydrophile Füllstoffe zur Modifizierung der (mechanischen) Eigenschaften von Beschichtungen auf Basis der erfindungsgemäßen Emulsionen enthalten. Vorteilhaft kann es sein, wenn die Oberfläche der eingesetzten Füllstoffe mindestens eine funktionelle Gruppe aufweist,
- 30 so dass es nach Eintrocknen beziehungsweise Brechen der Emulsion zu chemischen Reaktionen zwischen reaktiven funktionellen Gruppen des erfindungsgemäß verwendbaren Präpolymers mit den funktionellen Gruppen auf der Partikeloberfläche kommt. Beispiele solcher Füllstoffe
- 35 sind pyrogene und gefällte Kieselsäure, anorganische Oxide und Mischoxide wie Aluminiumoxid, Titandioxid und

Zirkondioxid, Glas und Quarz, Hydroxide wie Aluminium- und Magnesiumhydroxid, Silicate wie Wollastonit, Glimmer, Kaolin und Talk, Calciumcarbonat und andere Carbonate, Metalle wie Kupfer, Zink und Nickel und Metalllegierungen, Nitride wie Bornitrid, Carbide wie Siliziumcarbid, Graphit und Ruß. Weitere Beispiele solcher Füllstoffe sind organische Partikel, wie zum Beispiel solche auf Basis von Zellulose, Lignin, oxydiertes Polyethylen oder ausgehärtetes Epoxidharz. Die Füllstoffe können entweder als Pulver oder als wässrige Dispersion während oder nach der Herstellung der Emulsion eingerührt werden. Kommerziell erhältliche Beispiele von solchen Dispersionen sind Aerodisp (Evonik Degussa), Ludox (W. R. Grace), Dispercoll (Bayer Materials Science) oder Klebosol (Clariant).

Des Weiteren kann die wässrige Phase Additive zur Modifizierung der rheologischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Emulsionen enthalten. Bevorzugte Beispiele solcher Additive sind Polyurethanverdicker, Xanthangummi, Guarkernmehl, Carboxymethylzellulose, Polyacrylate, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Carboxyvinylpolymere, Hydroxyethylzellulose und Polyethylenimine.

Zur Unterstützung und/oder Beschleunigung der Kondensationsreaktion können die erfindungsgemäßen Emulsionen Katalysatoren enthalten. Der Katalysator kann je nach Anwendungsbereich und physikalischen Eigenschaften gelöst beziehungsweise dispergiert entweder in der wässrigen Phase oder in dem Präpolymer eingesetzt werden. Insofern es sich um einen wasserunlöslichen Katalysator oder wasserunlösliche, Katalysator enthaltende Lösung handelt, kann der Katalysator oder die Katalysator enthaltende Lösung als separate Dispersion, Emulsion oder Mikroemulsion sowie als separater Feststoff oder Flüssigkeit zu der erfindungsgemäßen Emulsion gegeben werden. Insofern es sich um einen wasserlöslichen

Katalysator oder wässrige, Katalysator enthaltende Lösung handelt kann der Katalysator oder die Katalysator enthaltende Lösung, gegebenenfalls mit Hilfe von entsprechenden Emulgatoren, in die Präpolymerphase eingearbeitet werden. Als Katalysatoren für die Aushärtung der erfindungsgemäßen alkoxy-silyl-gruppentragenden Polyether(siloxane) können die bekannten Polyurethanisierungs-, Allophanatisierungs- oder Biuretisierungskatalysatoren verwendet werden, die dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt sind. Hierzu zählen Verbindungen wie beispielsweise die Zinksalze Zinkoctoat, Zinkacetylacetonat und Zink-2-ethylcaproat, oder Tetraalkylammoniumverbindungen, wie N,N,N-Trimethyl-N-2-hydroxypropylammoniumhydroxid, N,N,N-Trimethyl-N-2-hydroxypropylammonium-2-ethylhexanoat oder Cholin-2-ethylhexanoat verwendet werden. Bevorzugt ist die Verwendung von Zinkoctoat (Zink-2-ethylhexanoat) und der Tetraalkylammoniumverbindungen, besonders bevorzugt diejenige von Zinkoctoat. Weiterhin können als Katalysatoren die üblicherweise verwendeten organischen Zinnverbindungen, wie z.B. Dibutylzinndilaurat, Dioctylzinndilaurat, Dibutylzinndiacetylacetonat, Dibutylzinndiacetat oder Dibutylzinndioctoat etc., verwendet werden. Des Weiteren können auch Bismutkatalysatoren, z.B. der Borchhi-Katalysator, Titanate, z.B. Titan(IV)isopropylat, Eisen(III)-Verbindungen, z.B. Eisen(III)acetylacetonat, Aluminiumverbindungen, z.B. Aluminiumacetylacetonat, Calciumverbindungen, z.B. Calciummethyldiamintetraacetat, Magnesiumverbindungen, z.B. Magnesiummethyldiamintetraacetat oder auch Amine, 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, N-Ethylmorpholin etc., eingesetzt

werden. Auch organische oder anorganische Brönstedsäuren wie Methansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure, 1-Naphthalinsulfonsäure, Camphersulfonsäure, Essigsäure, Trifluoressigsäure oder Benzoylchlorid, Salzsäure, Phosphorsäure, deren Mono- und/oder Diester, wie z.B. Butylphosphat, (Iso-)Propylphosphat, Dibutylphosphat etc., sind als Katalysatoren geeignet. Auch anorganische und organische Brönstedbasen wie z.B. Natriumhydroxid, Tetramethylammoniumhydroxid, Kaliumhydroxid, oder Tetrabutylammoniumhydroxid sind als Katalysatoren geeignet. Selbstverständlich können auch Kombinationen mehrerer Katalysatoren eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen härtbaren Modifizierungsmittel können auch sogenannte photolatente Basen als Katalysatoren enthalten, wie sie in der WO 2005/100482 beschrieben sind. Unter photolatenten Basen sind vorzugsweise organische Basen mit einem oder mehreren basischen Stickstoffatomen zu verstehen, die zunächst in einer blockierten Form vorliegen und erst nach Bestrahlung mit UV-Licht, sichtbarem Licht oder IR-Strahlung durch Spaltung des Moleküls die basische Form freisetzen. Der Katalysator bzw. die photolatente Base wird in Mengen von 0,001 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 1,0 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gew.-% bezogen auf die alkoxy-silylfunktionellen Präpolymere eingesetzt. Der Katalysator bzw. die photolatente Base kann in einer Portion oder aber auch portionsweise oder auch kontinuierlich zugegeben werden. Bevorzugt ist die Zugabe der gesamten Menge in einer Portion. Des Weiteren kann die Präpolymerphase organofunktionelle und (teilweise) wasserunlösliche Silane zur weiteren Erhöhung der Vernetzungsdichte enthalten. Die Silane können gegebenenfalls die Rolle eines Reaktivverdünners übernehmen. Solche organofunktionellen Silane sind zum Beispiel Tetraethoxysilan, Methyltriethoxysilan,

N-Cyclohexylaminomethyltrimethoxysilan, N-Cyclohexyl-3-aminopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltrimethoxymethylsilan, 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltriethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Octyltrimethoxysilan, Octyltriethoxysilan, und Hexadecyltrimethoxysilan.

10

Des Weiteren kann die Präpolymerphase organofunktionelle und (teilweise) wasserunlösliche Siloxane enthalten. Solche organofunktionellen Siloxane sind zum Beispiel α,ω -Dihydroxypolydimethylsiloxane, α,ω -Bis-(Trimethoxysilyl)polydimethylsiloxane und α,ω -Bis-(Triethoxysilyl)polydimethylsiloxane.

15

Des Weiteren können die Emulsionen auch aus der Literatur und dem Stand der Technik bekannte Hilfsstoffe zugesetzt werden. Dazu zählen beispielsweise filmbildende Poly(meth-)acrylate, Silikon/(Meth-)Acrylat-Copolymere, Poly-N-Acylalkylenimine, Poly-N-Methylpyrrolidone und Silikonharze mit fluorierten organischen Gruppen, Amino- oder Silanolgruppen. Weitere Beispiele sind antimikrobielle und konservierende Stoffe (z.B. Triclosan, Triclocarban, Hexachlorophen), Antioxidantien (z.B. BHA, BHT, Ascorbinsäure und γ -Orizanol), Dispergiermittel, Entschäumer und Entlüfter, Farbstoffe, Färbemittel und Pigmente, Frostschutzmittel (z.B. Ethanol, Ethylenglykol, 1,3-Butylenglykol, Propylenglykol, Glycerin oder Isopropanol), Fungizide, Haftvermittler und/oder Reaktivverdünner sowie Weichmacher (z.B. Phthalate, Benzoate, Phosphatweichmacher) und Komplexbildner (z.B. EDTA, Zitronensäure und Etidronsäure sowie deren Salze). Auch Sprühhilfsmittel, Netzmittel,

30

35

Vitamine, Wuchsstoffe, Hormone sowie Duftstoffe, Lichtschutzmittel, Radikalfänger, UV-Absorber (z.B. Benzophenonderivate, Benzotriazolderivate, Zimtsäureester oder partikuläre UV-Absorber wie beispielsweise ZnO oder
5 TiO₂, sowie weitere Stabilisatoren können den Mischungen zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Präpolymeremulsionen können als Rohstoff für Lacke, Tinten, Trennmittel, Klebstoffe, kosmetische Produkte, kratzfeste Beschichtungen,
10 Bautenschutzmittel, Korrosionsschutzmittel und/oder Dichtungsmassen eingesetzt werden, zur Beschichtung von Papier, Partikeln, Textil- und Glasfasern, zur Beschichtung von Füllstoffen für Papier, zur Erzeugung von Antistatiko-oberflächen und/oder als Ausgangsmaterial
15 für die Herstellung von Gummitteilen z.B. auf der Basis von Polypropylenoxid-Kautschuk.

Die erfindungsgemäßen Emulsionen werden nachfolgend beispielhaft beschrieben, ohne dass die Erfindung auf diese
20 beispielhaften Ausführungsformen beschränkt sein soll. Sind nachfolgend Bereiche, allgemeine Formeln oder Verbindungsklassen angegeben, so sollen diese nicht nur die entsprechenden Bereiche oder Gruppen von Verbindungen umfassen, die explizit erwähnt sind, sondern auch alle
25 Teilbereiche und Teilgruppen von Verbindungen, die durch Herausnahmen von einzelnen Werten (Bereichen) oder Verbindungen erhalten werden können. Werden im Rahmen der vorliegenden Beschreibung Dokumente zitiert, so soll deren Inhalt vollständig zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden
30 Erfindung gehören.

Beispiele:

In den nachfolgenden Beispielen wird die Herstellung von Emulsionen auf Basis von silylfunktionalisierten
35 Polyether(siloxane)n beschrieben. Diese silylfunktionalisierten Polyether(siloxane) sind gemäß

dem in den noch nicht offengelegten Schriften DE 10 2008 000360.3 und DE 10 2008 044373.5 nach dem Verfahrensprinzip der DMC-katalysierten Alkoxylierung mit Propylenoxid (PO) und 3-Glycidyloxypropyltriethoxysilan (GlyEO) hergestellt worden. Die Viskosität der Präpolymeren bei 25,0 °C wurde gemessen bei 100 s⁻¹ mit einem Rotationsviskosimeter (Physica MCR301) und Kegel-Platte Geometrie.

Die Stabilität der Emulsionen wurde wie folgt beurteilt. Die Emulsion wurde bei Raumtemperatur gelagert und gilt als stabil gegen Aufrahmung und/oder Koaleszenz wenn innerhalb von einer Woche keine deutlichen Anzeichen von Instabilität vorhanden sind. Solche Anzeichen sind zum Beispiel die Bildung von mehreren Schichten oder deutlich sichtbare Fettaggen. Die Stabilität gegen Hydrolyse wurde beurteilt in dem der Alkanolgehalt der Emulsion sowohl direkt nach der Herstellung als auch nach einer Woche Lagerung mittels Gaschromatografie bestimmt wurde. Die Emulsion gilt als hydrolysestabil wenn der Alkanolgehalt unter 0,1% liegt, was gleichzeitig der Detektionsgrenze für den verwendeten Gaschromatograf (Model 6890, Firma Agilent) entspricht.

Triethoxysilylpolyether I:

Polypropylenglykol-gestarteter und fast farbloser, weitgehend statistisch aufgebauter Polyether der mittleren Molmasse von ca. 9000 g/mol und vierfacher Trialkoxysilanfunktionalität.

Chemischer Aufbau gemäß Monomerendosage: PPG500 + 128,5 mol PO + 4 mol GLYEO

Triethoxysilylpolyether II:

Polypropylenglykol-gestarteter und fast farbloser, weitgehend statistisch aufgebauter Polyether der

mittleren Molmasse von ca. 16,000 g/mol und vierfacher Trialkoxysilanfunktionalität.

Chemischer Aufbau gemäß Monomerendosage:

5 PPG700 + 123 mol PO + 2 mol GLYEO + 123 mol PO + 2 mol GLYEO

Triethoxysilylpolyethersiloxan III:

10 Polyethersiloxan-gestarteter und fast farbloser, weitgehend statistisch aufgebauter Polyether der mittleren Molmasse von ca. 9000 g/mol und vierfacher Trialkoxysilanfunktionalität. Das Polyethersiloxan wurde durch Hydrosilylierung von Heptamethyltrisiloxan (HMDS) an einem Poly(Ethylenoxid-stat-Propylenoxid)-Allylether
15 mit einem Verhältnis Ethylenoxid zu Propylenoxid von 20 zu 80 hergestellt. Das Molekulargewicht des Polyethers betrug 880 Gramm pro Mol.

Chemischer Aufbau gemäß Monomerendosage:

20 Polyethersiloxan + 1,5 mol PO + 2 mol GLYEO + 1,5 mol PO

Triethoxysilylpolyether IV:

25 Polypropylenglykol-gestarteter und fast farbloser, weitgehend statistisch aufgebauter Polyether der mittleren Molmasse von ca. 20000 g/mol und vierfacher Trialkoxysilanfunktionalität.

Chemischer Aufbau gemäß Monomerendosage: PPG700 + 212 mol PO + 4 mol GLYEO und 101,5 mol PO.

Beispiel 1:

12,0 Gramm TEGO® Alkanol S100P (Stearylalkohol, Polyoxyethylen (100) Ether, Evonik Goldschmidt GmbH), 3,0
5 Gramm TEGO® Alkanol TD6 (Isotridecanol, Polyoxyethylen (6) Ether, Evonik Goldschmidt GmbH) und 15,0 Gramm Wasser wurden in einem Glasdoppelwandgefäß auf 60 °C aufgeheizt und mit einer Mizerscheibe bei 1000 U/Min gerührt, bis eine homogene, viskose Paste entstand. Unter Zuhilfenahme
10 eines Tropftrichters wurde innerhalb von 30 Minuten 100,0 Gramm des Triethoxysilylpolyether IV tropfenweise in die Paste unter Rühren eingearbeitet. Die fertige Paste wurde 10 Minuten bei 1000 U/Min gerührt. Danach wurde die Paste mit den restlichen 200,0 Gramm Wasser verdünnt. Es
15 entstand die Emulsion.

Die Tropfengrößenverteilung wurde mittels dynamischer Lichtstreuung (Malvern HPPS mit 633 nm HeNe-Laser) gemessen. Die Auswertung der Korrelationsfunktion mit dem
20 CONTIN-Algorithmus ergab eine monomodale Tropfengrößenverteilung mit einem durchschnittlichen Radius von 154 nm.

Der Ethanolgehalt wurde mittels Gaschromatografie bestimmt. Sowohl direkt nach der Herstellung als nach 7
25 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur lag der Gehalt unterhalb der Detektionsgrenze (0,1%). Die Emulsion zeigt nach einer Woche Lagerung bei Raumtemperatur keinerlei visuellen Anzeichen der Instabilität.

30

Beispiel 2:

9,0 Gramm TEGO® Alkanol TD12 (Isotridecylalkohol, Polyoxyethylen (12) Ether), 6,0 Gramm Rewopal® LA3
35 (Laurylalkohol, Polyoxyethylen (3) Ether) und 20,0 Gramm Wasser wurden in einem Glasdoppelwandgefäß auf 60 °C

aufgeheizt und mit einer Mizerscheibe bei 1000 U/Min gerührt, bis eine homogene, viskose Paste entstand. Unter Zuhilfenahme eines Tropftrichters wurde innerhalb von 30 Minuten eine homogene Lösung aus 20,0 Gramm
5 Octyltriethoxysilan in 80,0 Gramm des Triethoxysilylpolyether I tropfenweise in die Paste unter Rühren eingearbeitet. Die fertige Paste wurde 10 Minuten bei 1000 U/Min gerührt. Danach wurde die Paste mit den restlichen 80,0 Gramm Wasser unter Rühren verdünnt. Es
10 entstand die Emulsion. Die Tropfengrößenverteilung wurde gemessen mit dynamischer Lichtstreuung (Malvern HPPS). Der durchschnittliche Tropfenradius lag bei 116 nm.

Mit einem Rotationsviskosimeter (Physica MCR301),
15 ausgestattet mit Kegel-Platte Geometrie, wurde die Fließkurve der Emulsion gemessen. Die Fließkurve der Emulsion aus Beispiel 2 ist in Figur 4 dargestellt. Die Emulsion ist scherverdünnend. Die Viskosität bei 100 s^{-1} liegt bei 0,18 Pa·s, d.h. deutlich unterhalb der
20 Viskosität des verwendeten Präpolymers.

Beispiel 3:

12,0 Gramm TEGO® Alkanol S100P (Stearylalkohol,
25 Polyoxyethylen (100) Ether, Evonik Goldschmidt GmbH), 3,0 Gramm TEGO® Alkanol TD6 (Isotridecanol, Polyoxyethylen (6) Ether, Evonik Goldschmidt GmbH) und 15,0 Gramm Wasser wurden in einem Glasdoppelwandgefäß auf 60 °C aufgeheizt und mit einer Mizerscheibe bei 1000 U/Min gerührt, bis
30 eine homogene, viskose Paste entstand. Unter Zuhilfenahme eines Tropftrichters wurde innerhalb von 30 Minuten 100,0 Gramm des Triethoxysilylpolyether III tropfenweise in die Paste unter Rühren eingearbeitet. Die fertige Paste wurde 10 Minuten bei 1000 U/Min gerührt. Danach wurde die Paste
35 mit den restlichen 85,0 Gramm Wasser unter Rühren

verdünnt. Es entstand die Emulsion. Die Tropfengrößenverteilung wurde gemessen mit dynamischer Lichtstreuung (Malvern HPPS). Der durchschnittliche Tropfenradius lag bei 122 nm. Anschließend wurde 10,0
5 Gramm Aerosil A200 zu der fertigen Emulsion gegeben und eindispersiert durch Rühren bei 2000 U/Min während 10 Minuten.

Beispiel 4:

10

10,0 Gramm Marlon® A315 (Dodecylbenzolsulfonat, Na-Salz, Sasol Germany GmbH), 15,0 Gr TEGO® Betain F50 (Cocamidopropylbetain, Evonik Goldschmidt GmbH), 7,5 Gramm TEGO® Alkanol TD6 (Isotridecanol, Polyoxyethylen
15 (6) Ether, Evonik Goldschmidt GmbH) wurden bei Raumtemperatur in einem Kunststoffbecher mit einer Mizerscheibe bei 1000 U/Min gerührt, bis eine homogene, viskose Paste entstand. Unter Zuhilfenahme eines Tropftrichters wurde innerhalb von 30 Minuten 100,0 Gramm
20 des Triethoxysilylpolyether III tropfenweise in die Paste unter Rühren eingearbeitet. Die fertige Paste wurde 10 Minuten bei 1000 U/Min gerührt. Danach wurde die Paste mit 100,0 Gramm Wasser unter Rühren verdünnt. Es entstand die Emulsion. Die Tropfengrößenverteilung wurde gemessen
25 mit dynamischer Lichtstreuung (Malvern HPPS). Der durchschnittliche Tropfenradius lag bei 144 nm.

Beispiel 5:

30

30,0 Gramm Synperonic® PE/F108 (25%ige wässrige Lösung eines EO-PO-EO Triblockcopolymer, Croda) und 7,5 Gramm Pluronic® PE10300 (EO-PO-EO Triblockcopolymer, BASF) wurden bei Raumtemperatur in einem Kunststoffbecher mit einer Mizerscheibe bei 1000 U/Min gerührt, bis eine
35 homogene, viskose Paste entstand. Unter Zuhilfenahme

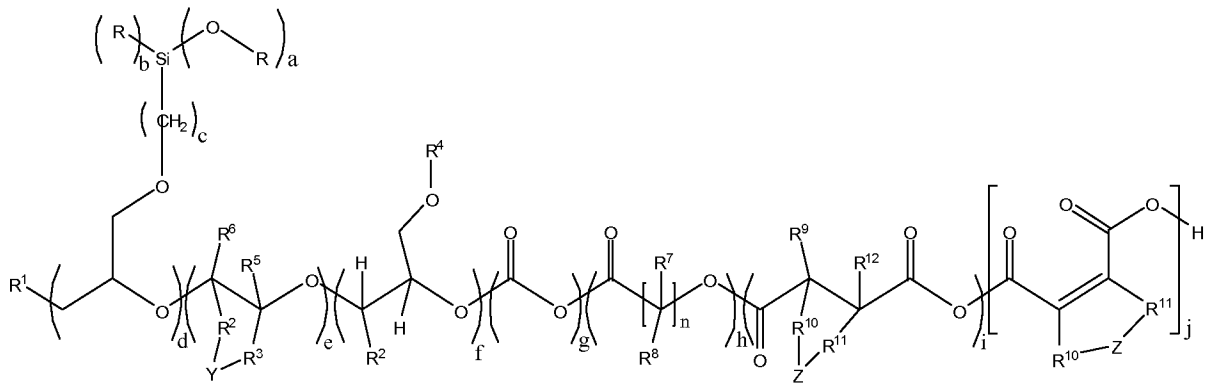
eines Tropftrichters wurde innerhalb von 30 Minuten 100,0 Gramm des Triethoxysilylpolyether IV tropfenweise in die Paste unter Rühren eingearbeitet. Die fertige Paste wurde 10 Minuten bei 1000 U/Min gerührt. Danach wurde die Paste mit 162,5 Gramm Wasser unter Rühren verdünnt. Es entstand die Emulsion. Die Tropfengrößenverteilung wurde gemessen mit dynamischer Lichtstreuung (Malvern HPPS). Der durchschnittliche Tropfenradius lag bei 251 nm, wobei ein gewisser Grobanteil (Tropfenradius > 1 Mikrometer) erkennbar war.

Der Ethanolgehalt wurde mittels Gaschromatografie bestimmt. Sowohl direkt nach der Herstellung als nach 7 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur lag der Gehalt unterhalb der Detektionsgrenze (0,1%). Die Emulsion zeigt nach einer Woche Lagerung bei Raumtemperatur trotz Grobanteil keine visuellen Anzeichen der Instabilität.

Patentansprüche:

1. Stabile, hydrolysebeständige wässrige Emulsionen
 enthaltend silylfunktionalisierte Polyether und/oder
 5 silylfunktionalisierte Polyethersiloxane mit jeweils
 mindestens einer nicht-terminalen Silylfunktion im
 Molekül.

2. Emulsionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
 10 dass als silylfunktionalisierte Polyether
 Verbindungen der Formel (1)



Formel (1)

15

wobei

a eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist,

b eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist,

und die Summe von a und b gleich 3 ist,

20

c eine ganze Zahl von 0 bis 22 ist,

d eine ganze Zahl von 1 bis 1.000 ist,

e eine ganze Zahl von 0 bis 10.000 ist,

f eine ganze Zahl von 0 bis 1.000 ist,

g eine ganze Zahl von 0 bis 1.000 ist,

25

h, i und j ganze Zahlen von 0 bis 500 ist,

und mit der Maßgabe, dass die Fragmente mit den Indices d bis j untereinander frei permutierbar, d.h. in der Sequenz innerhalb der Polyetherkette gegeneinander austauschbar sind

n eine ganze Zahl zwischen 2 und 8 ist und
R einen oder mehrere gleiche oder verschiedene
Reste, ausgewählt aus linearen oder verzweigten,
gesättigten, einfach oder mehrfach ungesättigten
5 Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder
Halogenalkylgruppen mit 1 bis 20
Kohlenstoffatomen darstellt,
und
R¹ gleich einem gesättigten oder ungesättigten,
10 gegebenenfalls verzweigten Rest, oder einen
Polyetherrest vom Typ einer Alkoxy-, Arylalkoxy-
oder Alkylarylalkoxygruppe darstellt, bei der die
Kohlenstoffkette durch Sauerstoffatome
unterbrochen sein kann, oder eine ggf. einfach
15 oder mehrfach annelierte aromatische Aryloxy-
Gruppe ist, oder eine siliciumhaltige Verbindung
oder ein Siloxanrest oder (Poly)siloxanrest ist,
der alkyl- und/oder arylgruppensubstituiert sein
kann,
20 R² oder R³, sowie R⁵ oder R⁶ gleich oder auch
unabhängig voneinander H oder ein gesättigter
oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach
ungesättigter, auch weiter substituierter,
gegebenenfalls ein- oder mehrwertiger
25 Kohlenwasserstoffrest, wobei für die Reste R⁵
oder R⁶ gilt, dass sie gleich einem einwertigen
Kohlenwasserstoffrest sind, wobei der
Kohlenwasserstoffrest cycloaliphatisch über das
Fragment Y verbrückt sein kann; Y kann nicht
30 vorhanden sein, oder aber eine Methylenbrücke mit
1 oder 2 Methyleneinheiten sein, ist Y nicht
vorhanden, so sind R² oder R³ unabhängig
voneinander gleich ein linearer oder verzweigter
Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,
35 R⁴ entspricht einem linearen oder verzweigten
Alkylrest von 1 bis 24 Kohlenstoffatomen oder

einem aromatischen oder cycloaliphatischen Rest, der gegebenenfalls seinerseits Alkylgruppen tragen kann,

5 R^7 und R^8 sind unabhängig voneinander entweder Wasserstoff, Alkyl-, Alkoxy-, Aryl- oder Aralkylgruppen, die unter Ringöffnungspolymerisation zu vernetzbaren, Alkoxysilangruppen enthaltenden Polyetherestern copolymerisiert werden,

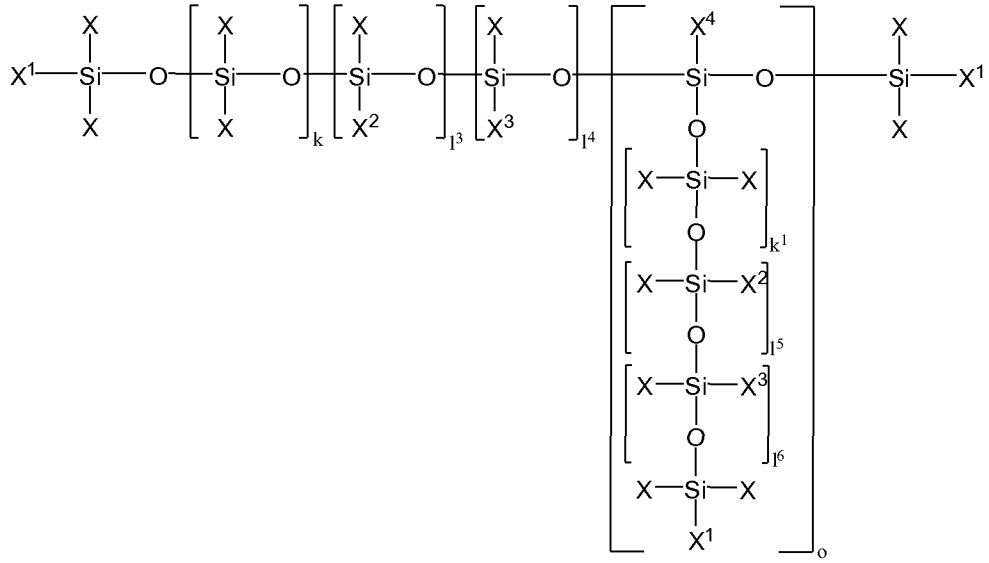
10 R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} sind unabhängig voneinander entweder Wasserstoff, Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy-, Aryl- oder Aralkylgruppen wobei der Kohlenwasserstoffrest cycloaliphatisch oder aromatisch über das Fragment Z verbrückt sein kann und Z sowohl einen divalenten Alkylen- als auch Alkenylenrest darstellen kann,

15 allein oder im Gemisch miteinander verwendet werden.

3. Emulsionen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass Zusammensetzungen enthalten sind, in denen die Summe der Indices (a) plus (b) in Formel (1) im statistischen Mittel kleiner als 3 ist, da durch Umesterungsreaktionen ein Teil der OR-Gruppen durch Silylpolyethergruppen ersetzt wird.

25 4. Emulsionen nach Anspruch 2 oder 3 dadurch gekennzeichnet, dass R^1 ein (Poly-)Siloxanrest ist.

30 5. Emulsionen nach Anspruch 4 dadurch gekennzeichnet, dass als (Poly-)Siloxanrest enthaltende Verbindung ein alkoxysilylfunktionelles Polyethersiloxan gemäß Formel (3) und deren Mischungen verwendet wird,



(3)

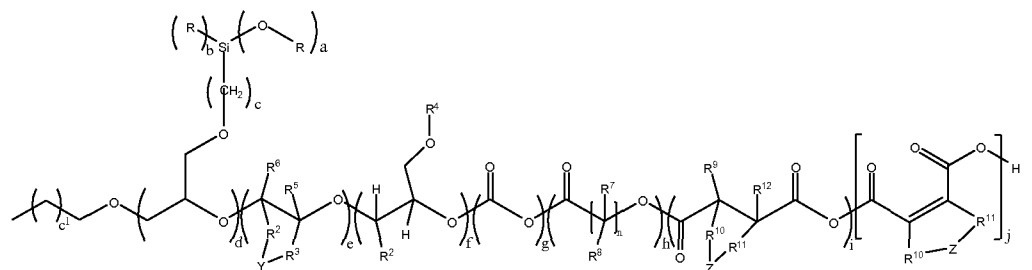
wobei

X ein linearer, cyclischer oder verzweigter, aliphatischer oder aromatischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen ist, der Heteroatome wie Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel enthalten kann,

X¹ wahlweise X, X² oder X³ ist,

X² ein Alkoxysilylgruppen tragender OH-funktionaler Polyoxyalkylenrest der Formel (3a) ist, der Ester- oder Carbonat-modifiziert sein kann,

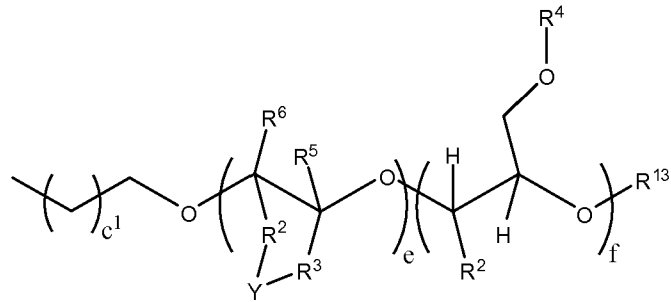
15



(3a)

20

X³ ein endständig veretherter Polyoxyalkylenrest der Formel (3b) ist,



(3b)

5 wobei

R einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt aus linearen oder verzweigten, gesättigten, einfach oder mehrfach ungesättigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Halogenalkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellt,

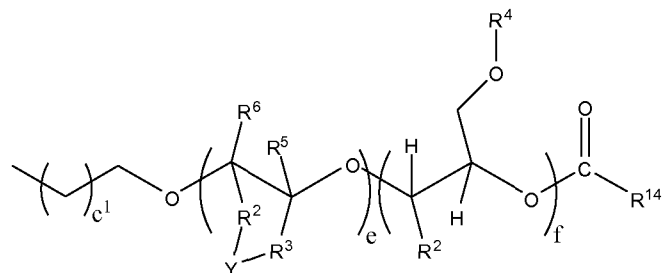
R² oder R³, sowie R⁵ oder R⁶ gleich oder unabhängig voneinander H oder ein gesättigter oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach ungesättigter, auch weiter substituierter, gegebenenfalls ein- oder mehrwertiger Kohlenwasserstoffrest sind, wobei für die Reste R⁵ oder R⁶ gilt, dass sie gleich einem einwertigen Kohlenwasserstoffrest sind und der Kohlenwasserstoffrest cycloaliphatisch über das Fragment Y verbrückt sein kann; Y kann nicht vorhanden sein, oder aber eine Methylenbrücke mit 1 oder 2 Methyleneinheiten sein; ist Y gleich 0, so sind R² oder R³ unabhängig voneinander gleich ein linearer oder verzweigter Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen; die Kohlenwasserstoffreste R² und R³ können ihrerseits weiter substituiert sein und funktionelle Gruppen wie Halogene, Hydroxylgruppen oder Glycidylpropylgruppen tragen; R⁴ ist ein linearer oder verzweigter

Alkylrest von 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, der an einen aromatischen oder cycloaliphatischen Rest gebunden sein kann,

R^7 und R^8 sind unabhängig voneinander entweder Wasserstoff, Alkyl-, Alkoxy-, Aryl- oder Aralkylgruppen,

R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} sind unabhängig voneinander entweder Wasserstoff, Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy-, Aryl- oder Aralkylgruppen, wobei der Kohlenwasserstoffrest cycloaliphatisch oder aromatisch über das Fragment Z verbrückt sein kann, wobei Z sowohl einen divalenten Alkylen- als auch Alkenylenrest darstellen kann;

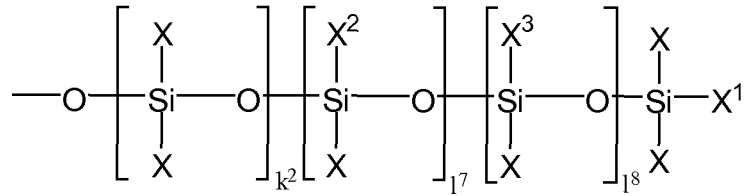
R^{13} ist wahlweise eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen, oder ein mit einer monofunktionellen Carbonsäure endständig veresteter Polyoxyalkylenrest der Formel (3c),



(3c)

wobei

R^{14} ein gesättigter oder ein ein- oder mehrfach ungesättigter, entweder linearer oder verzweigter, aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1-30 Kohlenstoffatomen ist, der seinerseits OH-Gruppen tragen kann, und X^4 entweder X^1 oder dem Fragment der Formel (3d) entspricht,



(3d)

wobei

- 5 k, k^1 und k^2 unabhängig voneinander ganze Zahlen von 0 bis 500 sind,
- l^3, l^4, l^5, l^6, l^7 und l^8 unabhängig voneinander ganze Zahlen von 0 bis 60 sind,
- o eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist,
- 10 mit der Maßgabe, dass X^1 mindestens einmal gleich X^2 ist, falls die Summe aus l^3, l^5 und l^7 Null ist, und dass die Summe aus l^3, l^5 und l^7 mindestens 1 ist, wenn X^1 ungleich X^2 ist,

15 wobei

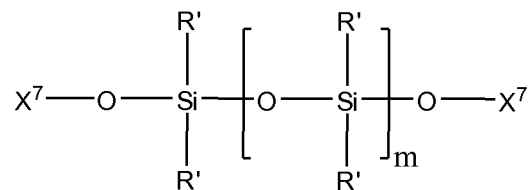
- a eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist,
- b eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist,
- die Summe von a und b gleich 3 ist,
- c eine ganze Zahl von 0 bis 22 ist,
- 20 c^1 eine ganze Zahl von 0 bis 24 ist,
- d eine ganze Zahl von 1 bis 500 ist,
- e eine ganze Zahl von 0 bis 5000 ist,
- n eine ganze Zahl von 2 bis 8 ist und
- f, g, h, i und j jeweils ganze Zahlen von 0 bis 500
- 25 sind,

mit der Maßgabe, dass die Fragmente mit den Indices d bis j untereinander frei permutierbar, in der Sequenz innerhalb der Polyetherkette gegeneinander austauschbar sind und wobei die verschiedenen Monomereinheiten der Fragmente mit den Indexzahlen d bis j untereinander blockweise aufgebaut sein oder

30

aber auch einer statistischen Verteilung unterliegen können und mit der Maßgabe, dass die Fragmente mit den Indices k , k^1 , k^2 , l^3 , l^4 , l^5 , l^6 , l^7 , l^8 und o untereinander frei permutierbar, innerhalb der Siloxankette gegeneinander austauschbar sind und wahlweise statistisch verteilt oder blockartig aneinandergereiht vorliegen können.

6. Emulsionen nach zumindest einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass lineare Polyether-Siloxan-Polyether-Triblockcopolymerer der Formel (5) enthalten sind, bei denen die mit Alkoxysilylgruppen ausgestatteten Polyetherketten über eine Si-O-C-Verknüpfung, an den Siloxankörper gebunden sind,



(5)

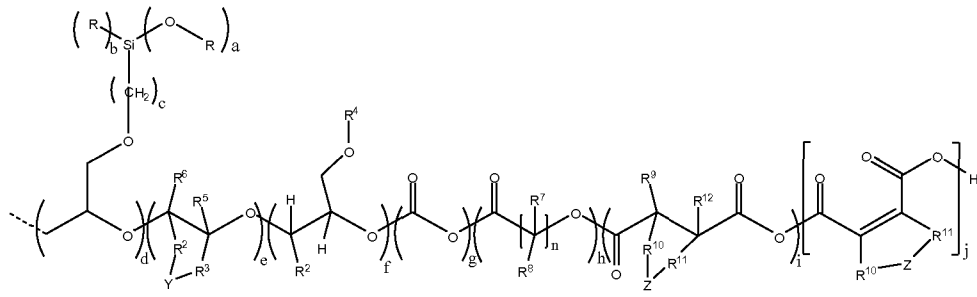
wobei

R' einem oder mehreren gleichen oder verschiedenen linearen oder verzweigten, gesättigten, einfach oder mehrfach ungesättigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen entspricht,

und

m eine ganze Zahl von 0 bis 5000 ist, und

X^7 dem Polyetherfragment der Formel (5a) entspricht,



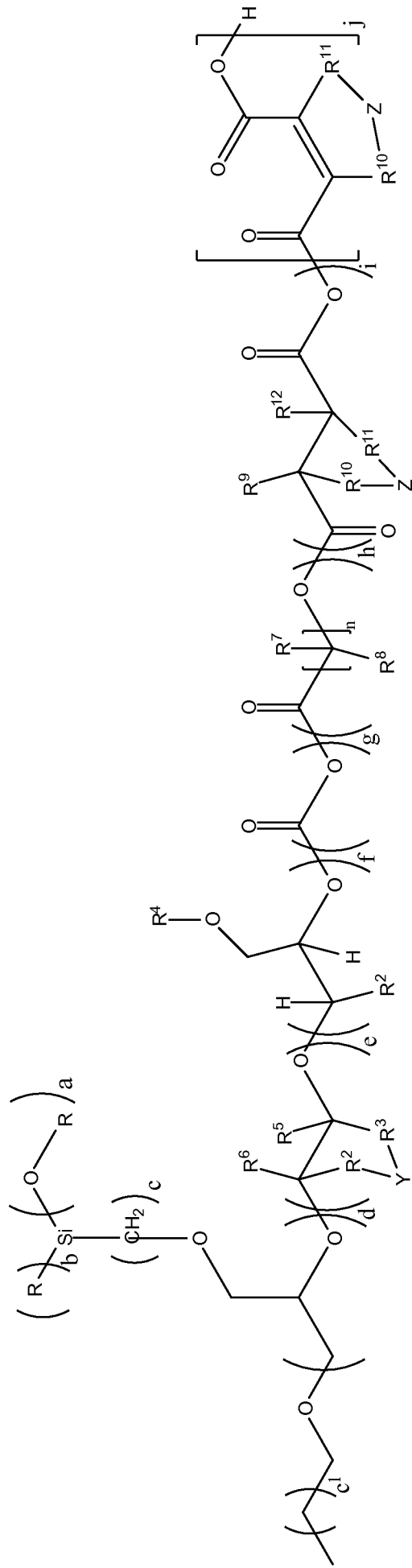
(5a)

- 5 wobei die Substituenten R, R²-R¹², die Reste Y und Z sowie die Indizes a, b, c, d, e, f, g, h, i, j und n den zuvor für die Verbindungen der Formel (3a) genannten Definitionen entsprechen und die durch Formel (3) beschriebenen Polyethersiloxane die
- 10 gegebenenfalls prozessbedingt enthaltenen Nebenprodukte wie freie Überschusspolyether oder Umlagerungsprodukte mit einschließen.
7. Emulsionen nach einem der Ansprüche 2, 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen der Formeln (1), (5) und/oder (6) allein oder im Gemisch miteinander verwendet werden.
- 15
8. Emulsionen nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Emulgatoren anionische, nicht-ionische, kationische und amphotere Emulgatoren sowie Emulgatormischungen verwendet werden.
- 20
9. Emulsionen nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Emulsionen Verbindungen ausgewählt aus den Gruppen der Katalysatoren, photolatente Basen, Additive zur Modifizierung der rheologischen Eigenschaften, hydrophile Füllstoffe, organofunktionelle und/oder
- 25
- 30 teillösliche und/oder wasserunlösliche Silane

und/oder Siloxane, Hilfsstoffe, filmbildende Stoffe, antimikrobielle und konservierende Stoffe, Dispergiermittel, Entschäumer und Entlüfter, Farbstoffe, Färbemittel und Pigmente, Frostschutzmittel Fungizide, Haftvermittler und/oder Reaktivverdünner, Weichmacher und Komplexbildner, Sprühhilfsmittel, Netzmittel, Vitamine, Wachsstoffe, Hormone und/oder Duftstoffe, Lichtschutzmittel, Radikalfänger, UV-Absorber, weitere Stabilisatoren enthalten.

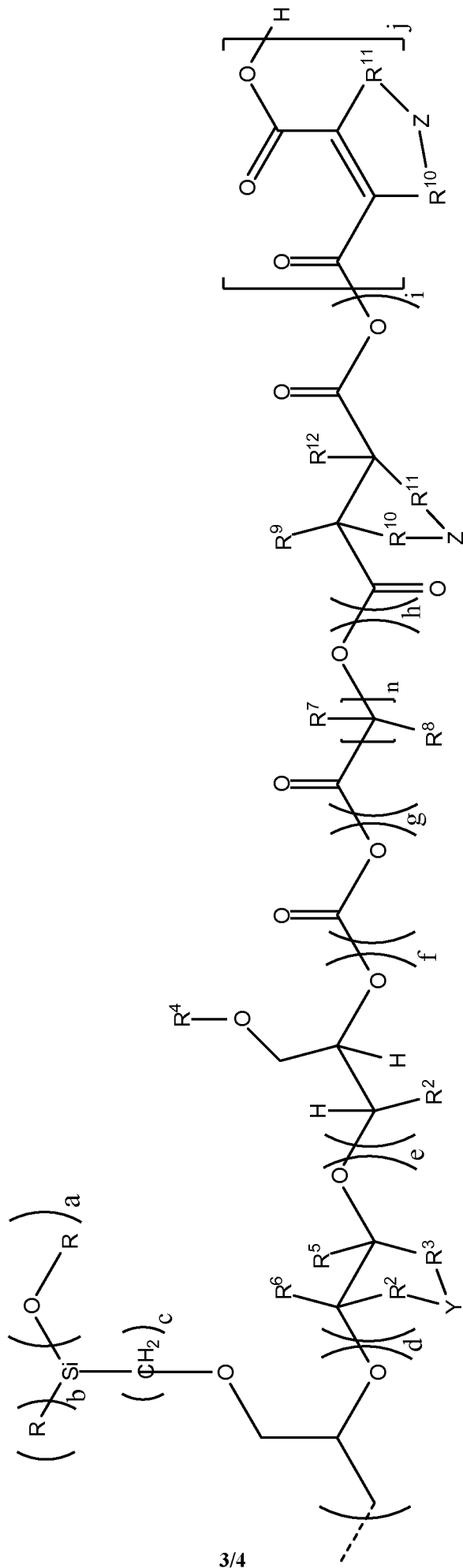
10. Verwendung der Emulsionen nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9 als Rohstoffe für Lacke, Tinten, Trennmittel, Klebstoffe, kosmetische Produkte, kratzfeste Beschichtungen, Bautenschutzmittel, Korrosionsschutzmittel und/oder Dichtungsmassen, zur Beschichtung von Papier, Partikeln, Textil- und Glasfasern, zur Beschichtung von Füllstoffen für Papier, zur Erzeugung von Antistatikoerflächen und/oder als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Gummiteilen auf der Basis von Polypropylenoxid.

Figur 2 - Formel (3a)



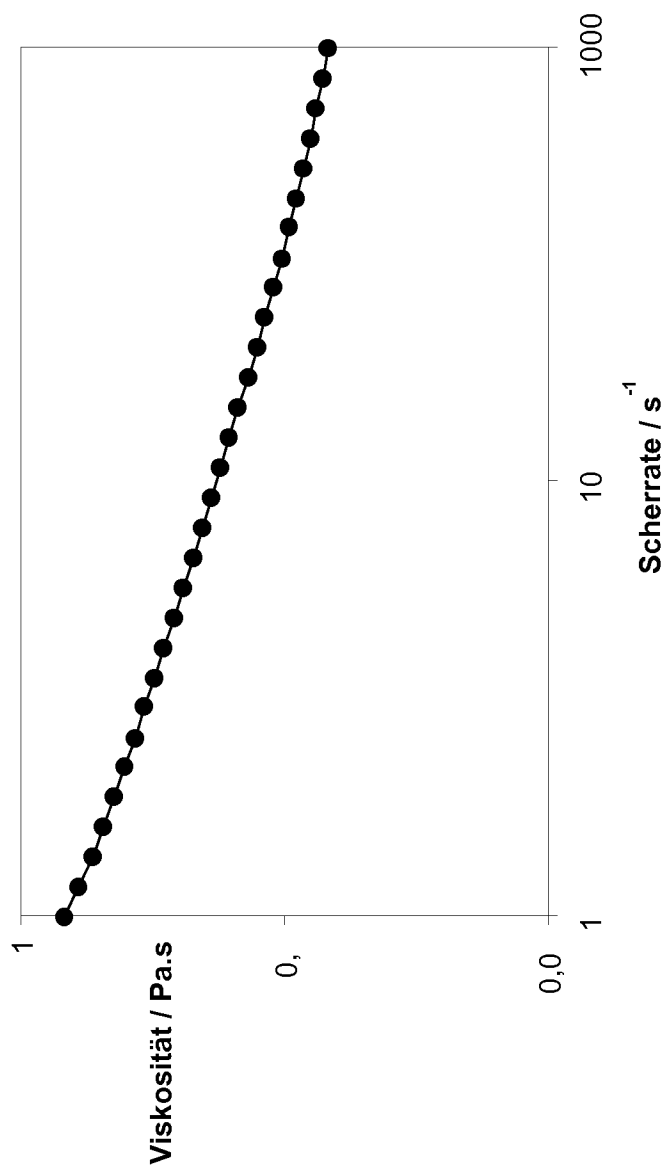
(3a)

Figur 3 - Formel (5a)



(5a)

Figur 4:
Fließkurve der Emulsion aus Beispiel 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/055495

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G77/46 C08L101/10 C09J101/10 C08L83/12 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 C08L C09J		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	EP 1 533 333 A1 (GOLDSCHMIDT GMBH [DE] EVONIK GOLDSCHMIDT GMBH [DE]) 25 May 2005 (2005-05-25) claims 1-7 -----	1,6,8-10 2-5,7
X A	EP 1 892 327 A1 (EVONIK GOLDSCHMIDT GMBH [DE]) 27 February 2008 (2008-02-27) paragraph [0038]; claims 1-9 -----	1,6,8-10 2-5,7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> 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	"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	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"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.	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search <p style="text-align: center; font-weight: bold;">27 September 2010</p>	Date of mailing of the international search report <p style="text-align: center; font-weight: bold;">04/10/2010</p>	
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 <p style="text-align: center; font-weight: bold;">Kolitz, Roderich</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2010/055495

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 1533333	A1	25-05-2005	AT 387468 T	15-03-2008
			CA 2483230 A1	18-05-2005
			DE 10353856 A1	16-06-2005
			DK 1533333 T3	02-06-2008
			US 2005107523 A1	19-05-2005
EP 1892327	A1	27-02-2008	AT 418641 T	15-01-2009
			DE 102006040010 A1	28-02-2008
			ES 2318826 T3	01-05-2009

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/055495

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08G77/46 C08L101/10 C09J101/10 C08L83/12
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C08G C08L C09J

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 533 333 A1 (GOLDSCHMIDT GMBH [DE] EVONIK GOLDSCHMIDT GMBH [DE]) 25. Mai 2005 (2005-05-25)	1,6,8-10
A	Ansprüche 1-7	2-5,7
X	EP 1 892 327 A1 (EVONIK GOLDSCHMIDT GMBH [DE]) 27. Februar 2008 (2008-02-27)	1,6,8-10
A	Absatz [0038]; Ansprüche 1-9	2-5,7

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

- | | |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
27. September 2010	04/10/2010

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 Kolitz, Roderich
--	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/055495

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1533333	A1	25-05-2005	AT 387468 T 15-03-2008
		CA 2483230 A1 18-05-2005	
		DE 10353856 A1 16-06-2005	
		DK 1533333 T3 02-06-2008	
		US 2005107523 A1 19-05-2005	
EP 1892327	A1	27-02-2008	AT 418641 T 15-01-2009
		DE 102006040010 A1 28-02-2008	
		ES 2318826 T3 01-05-2009	