

(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
7. Februar 2013 (07.02.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/017365 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 65/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/062976

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Juli 2012 (04.07.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2011 109 545.8
3. August 2011 (03.08.2011) 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): **LOBERT, Matthias**
[DE/DE]; Drostenbusch 93a, 45309 Essen (DE).
SCHMITZ, Sarah [DE/DE]; Blücherstr. 23, 47198
Duisburg (DE). **SCHUBERT, Frank** [DE/DE];
Wiesfurthstraße 2a, 47506 Neukirchen-Vluyn (DE).
HENNING, Frauke [DE/DE]; Linhöferberg 3, 45259
Essen (DE). **HUBEL, Roland** [DE/DE]; Nöttelhof 11F,
45136 Essen (DE). **HAHNEL, Helmut** [DE/DE];
Georgstr. 1, 47226 Duisburg (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, QA, RO, RS, RU, RW,
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, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYETHER SILOXANES CONTAINING POLYETHERCARBONATE UNIT
STRUCTURES

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYETHERSILOXANEN ENTHALTEND
POLYETHERCARBONATGRUNDSTRUKTUREN

(57) Abstract: The present invention relates to carbonate group-containing polyether siloxanes, a method for production thereof,
and also use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft carbonatgruppenhaltige Polyethersiloxane, ein Verfahren zu deren
Herstellung sowie deren Verwendung.



WO 2013/017365 A1

Verfahren zur Herstellung von Polyethersiloxanen **enthaltend**
Polyethercarbonatgrundstrukturen

Die vorliegende Erfindung betrifft carbonatgruppenhaltige Polyethersiloxane, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung. Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von Polysiloxanen in dem ungesättigte Polyethercarbonate an SiH-tragende Alkyl-Siloxane addiert werden. Die ungesättigten Polyethercarbonate werden
5 durch einen technisch leicht zu realisierenden dreistufigen Eintopfprozess hergestellt, wobei der Einbau von Glycerol-Einheiten, die die Verzweigung im Polyethercarbonatgrundgerüst bedingen, vorzugsweise zwischen zwei Alkoxylierungsschritten erfolgt.

Polysiloxane, die verzweigte Polyether-Gruppen tragen, sind prinzipiell aus der
10 wissenschaftlichen Literatur bekannt. Sie werden in der Regel durch Hydrosilylierung von ungesättigten verzweigten Polyethern an SiH-tragende Alkyl-Siloxane hergestellt.

Bereits 1968 wird in US 3,381,019 die Hydrosilylierung von verzweigten, niedermolekularen polyhydroxy-funktionellen Allylverbindungen an Si-H-funktionelle Polysiloxane in Toluol als
15 Lösungsmittel beschrieben. 1984 wird ein derartiges Verfahren in US 4,431,789 auf die Hydrosilylierungsreaktion von SiH-tragenden Polysiloxanen mit ungesättigten Polyglycerinen übertragen. Hier wird aus Gründen der Verträglichkeit der Reaktanden die Hydrosilylierung in Gegenwart eines Lösungsmittels (Isopropanol) durchgeführt. Des Weiteren wird Kaliumacetat als pufferndes Agens eingesetzt, um unerwünschte Nebenreaktionen zu vermeiden. Auch in
20 der Anmeldung US 2006/0034875 werden derartige ungesättigte Polyglycerine in Gegenwart von Isopropanol als Lösungsmittel an SiH-tragende Polysiloxane hydrosilyliert.

Diese Art der Durchführung macht nach Beendigung der Hydrosilylierung einen weiteren Verfahrensschritt nötig, um das oder die Hilfsreagentien zu entfernen. Bei den hydrosilylierten
25 Polyglycerinen handelt es sich in beiden Fällen um basisch katalysierte Reaktionsprodukte von Allylalkohol und mehreren Molen Glycidol.

Ein Verfahren zur Herstellung solcher Polyglycerine wird auch in DE 10 2007 043618 (US 2008085980) beschrieben. Hier wird eine basenkatalysierte Addition von Glycidol an
30 Allylalkohol oder Glycerinmonoallylether beschrieben. Die Startverbindung wird durch den

Zusatz von NaOH oder Natriummethylat als Katalysator deprotoniert und die entstehenden Nebenprodukte Wasser oder Methanol werden im Vakuum entfernt. Zudem wird die Glycidol-Addition bei Temperaturen kleiner 100°C durchgeführt, um unerwünschte Nebenreaktionen zu vermeiden. Als eine, dem Fachmann bekannte unerwünschte Nebenreaktion, ist die Umlagerung von Allyl-Gruppen in entsprechende 2-Propenyl-Gruppen zu nennen. Diese Gruppierung ist in Folgereaktionen wie Hydrosilylierungen wenig reaktiv und mindert somit den Gehalt an reaktionsfähigen Molekülen im Polyglycerinverbund. Die reduzierte Reaktionstemperatur ebenso wie der nötige Destillationsschritt verlängert die Prozesszeit, zudem sind für einen Destillationsschritt im technischen Maßstab Vorkehrungen zu treffen, die mit signifikantem finanziellen Invest einhergehen.

Ein gänzlich anderes Verfahren zur Synthese von Polysiloxanen, die mit verzweigten Polyglycerinen modifiziert sind, das auf eine Hydrosilylierungsreaktion verzichtet, beschreibt EP 1 489 128. Nach Aussage dieser Patentanmeldung ist die zuvor beschriebene Herstellung mittels Hydrosilylierung eines SiH-funktionellen Polysiloxans mit einem allyl-modifizierten Polyglycerin von unerwünschten Nebenreaktionen begleitet, die zu einer Vergelung und zu nicht reproduzierbaren Viskositätsaufbauten führen. So werden hier die Hydrosilylierungsprodukte von SiH-funktionellen Polysiloxanen mit z. B. Allylalkohol als Startverbindungen eingesetzt. An diese hydroxy-funktionellen Polysiloxane wird unter Kalium- oder Kaliummethylat-Katalyse Glycidol polymerisiert. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist jedoch das Auftreten von Nebenprodukten, die aus Äquilibrierungs- oder Spaltreaktionen entstehen.

Alle bisher diskutierten verzweigten Polyglycerin-Strukturen basieren auf reinen Glycidol-Homopolymeren. Verzweigte Copolymere aus Alkylenoxiden wie z. B. Ethylenoxid als linearen Bausteinen und Glycidol als Verzweigerkomponente sind auch bekannt.

EP 0 116 978 (US 07/356,359) beschreibt die Lewis-Säure und Alkalimetallhydroxid katalysierte Polymerisation von Glycidol und Ethylenoxid an polyhydroxy-funktionelle Polyether. Der Einsatz dieser Verbindungen zur Modifizierung von Polysiloxanen wird jedoch nicht beschrieben. Die in WO 2007/075927 (US2010234518) beschriebenen verzweigten Polyether basieren auf der Umsetzung von Allylalkohol mit Alkylenoxiden und Glycidol oder aber hydroxy-funktionellen Oxetanen als Verzweigungskomponente. Auch in der Anmeldung DE 10 2006 031152 (US 2010240842) ein entsprechendes Strukturmotiv basierend auf hydroxy-funktionellen Oxetanen als Verzweigungskomponente beschrieben.

In den Anmeldungen WO 2010/003610 (US 2011185947) und WO 2010/003611 (US2011294933) werden erstmals neben Glycidol auch der Einsatz von Glycerincarbonat als mögliche Verzweigungskomponente genannt, jedoch werden nur Alkoxylierungsprodukte beschrieben, die frei von Carbonatgruppen sind.

5

Die Vorteile, die in einem Einsatz von Glycerincarbonat an Stelle von Glycidol begründet liegen, sollen im Folgenden detailliert erläutert werden. Insbesondere bei der Betrachtung sicherheitsrelevanter und ökotoxikologischer Aspekte werden die Vorteile der Verzweigungskomponente Glycerincarbonat deutlich.

10

Glycidol neigt zu spontanen Polymerisationen, die meist unter Zersetzung und Explosion erfolgen und birgt somit ein erhöhtes Gefährdungspotential in sich, was insbesondere die Lagerung und Umsetzung im großtechnischen Maßstab betrifft. Diesen Anforderungen muss durch groß angelegte, anlagentechnische Maßnahmen und somit auch finanziellem Invest

15

Zudem basiert die industrielle Herstellung von Glycidol auf umwelt- und ressourcenschädlichen Methoden. So wird Glycidol z. B. durch Dehydrochlorierung von 3-Chlorpropan-1,2-diol gewonnen, was auf Epichlorhydrin als Ausgangskomponente beruht. Zu dessen Herstellung werden große Mengen giftiger Halogene wie Chlor benötigt und bei der abschließenden Dehydrochlorierung fallen große Mengen an unbrauchbaren Nebenprodukten an. So werden also ausschließlich petrochemische Rohstoffe unwiderruflich verbraucht und große Mengen an unbrauchbaren Nebenprodukten erzeugt, was beides zu einer außergewöhnlichen Belastung unseres Ökosystems beiträgt.

25

Des Weiteren birgt Glycidol auch ein hohes gesundheitsrelevantes Gefährdungspotential in sich, da es karzinogen ist und zudem bei Augenkontakt zu schweren Augenschäden führen kann.

30

Glycerincarbonat hingegen ist die unter ökotoxikologischen Gesichtspunkten deutlich vorteilhaftere Verbindung. Es wird großtechnisch aus dem nachwachsenden Rohstoff Glycerin gewonnen. Glycerin fällt in zunehmendem Maße als Nebenprodukt der Gewinnung von Biodiesel aus Fettsäureestern an. Das Glycerincarbonat kann schließlich durch Umesterung mit Dimethylcarbonat oder Kondensation mit Harnstoff gewonnen werden. Das

35

Glycerincarbonat ist eine stabile, farblose Verbindung die toxikologisch unbedenklich und nicht

kennzeichnungspflichtig ist. Zudem ist Glycerincarbonat im Gegensatz zu Glycidol unzersetzt destillierbar, was eine gegebenenfalls nötige Aufreinigung erheblich erleichtert.

5 In den Patentanmeldungen WO 2010/003610 und WO 2010/003611 wird zur Polymerisation von Glycerincarbonat jeweils auf die wissenschaftliche Publikation G. Rokicki *et al.*, *Green Chemistry*, **2005**, 7, 529-539 verwiesen, in der die Homopolymerisation von Glycerincarbonat an polyhydroxy-funktionelle Starter beschrieben wird. Besagtes Verfahren ist auch eingehend in PL 199346 beschrieben.

10 Das dort beschriebene Verfahren zur Herstellung hypervernetzter Polyether beschreibt eine sehr langsame und somit zeitintensive Umsetzung von Glycerincarbonat an Polyole, die zudem im Lösungsmittel durchgeführt und somit zu - im betrieblichen Maßstab - nicht wirtschaftlichen Prozessen führt. Die Produkte sind alle frei von Carbonatgruppen.

15 Die in den letzten vier genannten Patentanmeldungen beschriebenen Verfahren beschreiben den zuvor bereits diskutierten Schritt der destillativen Trennung des aus der Umsetzung von hydroxyl-funktionellen Startverbindung mit dem Katalysator resultierenden Spaltkomponente was verfahrenstechnisch von Nachteil ist.

20 Zudem wird die Hydrosilylierungsreaktion in den zitierten Schriften in Gegenwart eines Lösemittels und/oder eines Pufferagences durchgeführt (vide infra).

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Verfahren zur Herstellung von Polyethersiloxanen, die eine oder mehrere verzweigte Polyetherkomponenten, die
25 vorzugsweise stark hydrophil sind, aufweisen, und einen oder mehrere der Nachteile der Verfahren des Standes der Technik nicht aufweisen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich Polyethersiloxane, die verzweigte Polyetherkomponenten aufweisen, auf einfache Weise durch ein Verfahren herstellen lassen,
30 welches die Schritte (a) Bereitstellen von verzweigten Polyethercarbonaten mit zumindest einer olefinisch ungesättigten Gruppe, (b) Bereitstellen von SiH-funktionellen Siloxanen, und (c) Umsetzung der SiH-funktionellen Siloxane aus (b) mit den verzweigten Polyethercarbonaten mit mindestens einer olefinisch ungesättigten Gruppe aus Schritt (a) unter Ausbildung von SiC-Verknüpfungen, aufweist.

35

Vollkommen überraschend war zudem, dass die carbonatgruppenhaltigen Polyethercarbonate stabil sind. In den IR-Spektren vor und nach dreiwöchiger Lagerung bei 60°C waren keinerlei Unterschiede zu erkennen.

- 5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb ein Verfahren zur Herstellung von polyethercarbonathaltigen Polysiloxanen, die verzweigte Strukturen enthalten, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es die Schritte (a) Bereitstellen von verzweigten Polyethercarbonaten, die mindestens eine olefinisch ungesättigte Gruppe und mindestens eine Struktureinheit $-O-C(O)-O-$ aufweisen, (b) Bereitstellen von SiH-funktionellen Siloxanen, und
- 10 (c) Umsetzung der SiH-funktionellen Siloxane aus (b) mit den verzweigten Polyethercarbonaten mit mindestens einer olefinisch ungesättigten Gruppe aus Schritt (a) unter Ausbildung von SiC-Verknüpfungen, aufweist.

- Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Polysiloxanverbindungen der nachfolgend beschriebenen Formeln (IV) und (V), deren Verwendung insbesondere als
- 15 Additiv in Beschichtungsmitteln, polymeren Formmassen oder Thermoplasten sowie Zusammensetzungen die die erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen der Formeln (IV) und (V) in einem Anteil von 0,1 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Zusammensetzung enthalten.

- 20 Die erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen der nachfolgend beschriebenen Formeln (IV) und (V) und die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können für vielfältige Anwendungen eingesetzt werden. Insbesondere ist der Einsatz als grenzflächenaktive Substanzen zu nennen, wie z. B. als nicht-ionische Tenside, Emulgatoren oder Netzmittel.
- 25 Aufgrund der hohen Dichte funktioneller Gruppen im hydrophilen Polyethercarbonat-Segment können sie für alle Anwendungen eingesetzt werden, bei denen assoziative Wechselwirkungen von Bedeutung sind. Beispielfhaft sei die mögliche H-Brückenbindung der terminalen OH-Gruppen (falls vorhanden) der verzweigten Strukturen genannt.

- 30 Die erfindungsgemäßen Verbindungen oder die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können z. B. als Additiv für keramische Formulierungen, als Additiv in Beschichtungsmitteln, polymeren Formmassen oder Thermoplasten, als Vernetzer und als Additiv für Polyurethanverbindungen, bei der Herstellung von Farben, Lacken, Klebstoffen, als Träger von Katalysatoren oder in der biomedizinischen Technik allgemein verwendet werden. Eine

Verwendung als Zusatzstoff für kosmetische Formulierungen und Reinigungsmittel ist ebenfalls möglich.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass Verbindungen erhalten werden, in denen die Carbonatstrukturen zumindest teilweise erhalten bleiben. Durch die Carbonatfunktionen und/oder die Verzweigungen können Polyether(carbonate) erhalten werden, die trotz des Einbaus größerer Mengen an Ethylenoxid bei Normalbedingungen flüssig sind.

10 Die Verwendung von Glycerincarbonat als Edukt weist außerdem den Vorteil auf, dass es im Vergleich zu Glycidol nicht toxisch ist und nicht zur Autopolymerisation neigt.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren hat außerdem den Vorteil, dass der Verfahrensschritt der Hydrosilylierung auch in Abwesenheit von Lösungsmitteln und/oder Säure puffernden Agenzien durchgeführt werden kann, ohne dass Einbußen hinsichtlich der Produktqualität in Kauf genommen werden müssen. Auch konnten die in EP 1 489 128 A1 berichteten unerwünschten Nebenreaktionen mit dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht beobachtet werden.

20 Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass auf eine Entfernung der bei der Herstellung der Polyethercarbonate anfallenden Alkohole verzichtet werden kann, ohne Qualitätseinbußen des Endprodukts in Kauf nehmen zu müssen.

25 Die erfindungsgemäßen Gegenstände werden nachfolgend beispielhaft beschrieben, ohne dass die Erfindung auf diese 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 Teilbereiche und Teilgruppen von Verbindungen, die durch Herausnahme von einzelnen Werten (Bereichen) oder Verbindungen erhalten werden
30 können. Werden im Rahmen der vorliegenden Beschreibung Dokumente zitiert, so soll deren Inhalt, insbesondere in Bezug auf den Sachverhalt, in dessen Zusammenhang das Dokument zitiert wurde, vollständig zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Erfindung gehören. Werden in der vorliegenden Erfindung chemische (Summen-)Formeln verwendet, so können die angegebenen Indizes sowohl absolute Zahlen als auch Mittelwerte darstellen. Bei
35 polymeren Verbindungen stellen die Indizes vorzugsweise Mittelwerte dar. Bei

Prozentangaben handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Angaben in Gewichtsprozent. Sind nachfolgend Messwerte angegeben, so sind diese Messungen, wenn nicht anders angegeben bei Normalbedingungen (25 °C und 1013 mbar) durchgeführt worden. Werden nachfolgend Mittelwerte angegeben, so handelt es sich, wenn nicht anderes angegeben, um Gewichtsmittel.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von polyethercarbonathaltigen Polysiloxanen, die verzweigte Strukturen enthalten, zeichnet sich dadurch aus, dass es die folgenden Schritte aufweist:

- (a) Bereitstellen von verzweigten Polyethercarbonaten, die mindestens eine olefinisch ungesättigte Gruppe und mindestens eine Struktureinheit $-O-C(O)-O-$ aufweisen,
- (b) Bereitstellen von SiH-funktionellen Siloxanen, und
- (c) Umsetzung der SiH-funktionellen Siloxane aus (b) mit den verzweigten Polyethercarbonaten mit mindestens einer olefinisch ungesättigten Gruppe aus Schritt (a) unter Ausbildung von SiC-Verknüpfungen.

Schritt (a):

Die Bezeichnung „verzweigtes Polyethercarbonat“ steht hierbei für ein Polyethercarbonat, in dem sowohl die Hauptkette als auch mindestens eine Seitenkette Polyether- und/oder Polyethercarbonatstrukturen enthalten.

Als verzweigte Polyethercarbonate, die mindestens eine olefinisch ungesättigte Gruppe und mindestens eine Struktureinheit $-O-C(O)-O-$ aufweisen werden vorzugsweise der Formel (I)



bereitgestellt/eingesetzt, wobei

i = 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5, bevorzugt 2 bis 3,

k = 0 bis 9, vorzugsweise 0 bis 5, bevorzugt 1 bis 3,

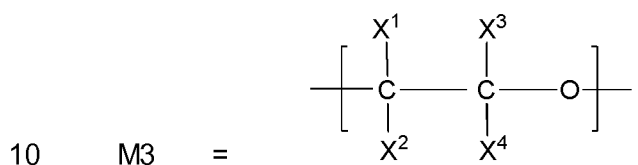
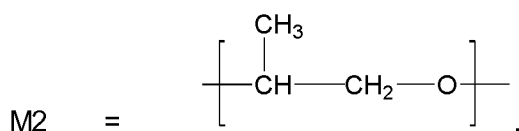
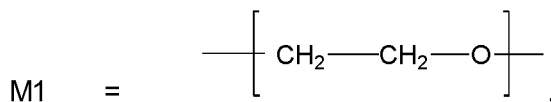
i + k = 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5, besonders bevorzugt von 1 bis 3,

i1 bis i10 = jeweils unabhängig voneinander 0 bis 500, vorzugsweise 0 bis 100 und insbesondere bevorzugt 0,1 bis 30,

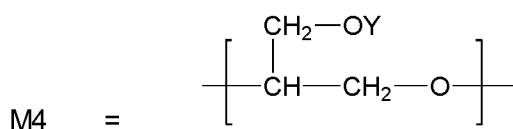
Z = beliebiger organischer, terminal ungesättigter, Rest, vorzugsweise terminal ungesättigter, linearer, cyclischer oder verzweigter, aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest, der auch Heteroatome, sowie weitere substituierte, funktionelle, organische, gesättigte oder ungesättigte Reste enthalten kann,

X = O, NH, N-Alkyl, N-Aryl oder S, bevorzugt O oder NH, besonders bevorzugt O,

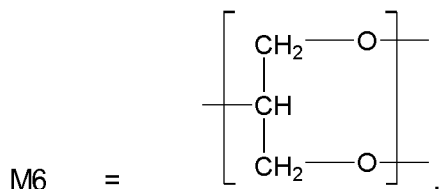
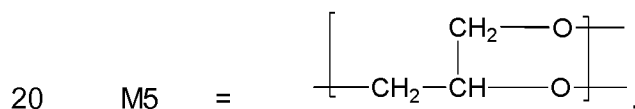
- J = unabhängig voneinander Wasserstoff, ein linearer, cyclischer oder verzweigter, aliphatischer oder aromatischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis zu 30 C-Atomen, ein Carbonsäurerest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen oder ein mit Heteroatomen substituierter, funktioneller, organischer, gesättigter oder ungesättigter Rest,
- 5 vorzugsweise Wasserstoff, linearer oder verzweigter, gesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder ein Carbonsäurerest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugt handelt es sich bei dem Rest J um ein Wasserstoffatom, einen Methyl- oder Acetyl-Rest,

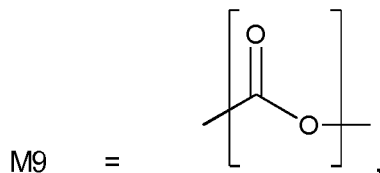
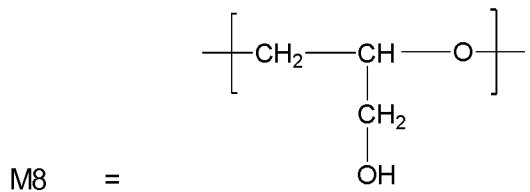
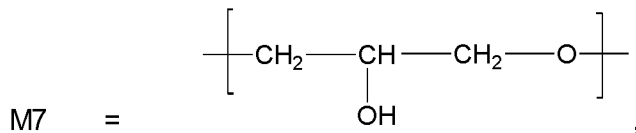


- wobei X^1 bis X^4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder lineare, cyclische oder verzweigte, aliphatische oder aromatische, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis zu 50 C-Atomen, vorzugsweise mit 2 bis 50 C-Atomen, sind, die gegebenenfalls Halogenatome enthalten können, mit der Maßgabe,
- 15 dass X^1 bis X^4 nicht so gewählt sind, dass M3 gleich M1 oder M2 ist,



- wobei Y unabhängig voneinander ein linearer, cyclischer oder verzweigter, aliphatischer oder aromatischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis zu 30 C-Atomen ist, der auch Heteroatome enthalten kann,





wobei die Monomere M1 bis M9 in beliebigen Verhältnissen, sowohl blockweise, alternierend
 5 oder statistisch angeordnet sein können, als auch einen Verteilungsgradienten aufweisen
 können und wobei insbesondere die Monomere M1 bis M4 frei permutierbar sind, mit den
 Maßgaben, dass $i_9 > 0$, vorzugsweise von 0,1 und 100, bevorzugt 0,5 bis 50 und besonders
 bevorzugt 1 bis 10 ist, dass vorzugsweise mindestens eine Einheit M5 oder M6 enthalten ist,
 bei der sich an keinem Ende direkt ein Rest J anschließt, und dass zwei Monomereinheiten
 10 des Typs M9 nicht aufeinander folgen. Bevorzugt ist der Rest J in Formel (I) ein
 Wasserstoffatom, ein Methyl- oder Acetyl-Rest. Die Summe $\sum i_5$ bis i_9 ist vorzugsweise $\geq i + 1$,
 bevorzugt $\geq i + 2$. Der Index i_{10} ist abhängig von der Anzahl der Einheiten mit dem Index i_5 und
 i_6 und genügt vorzugsweise der Bedingung $i_{10} = 1 + (i_5 + i_6)$.

15 Das verzweigte Polyethercarbonat der Formel (I) weist vorzugsweise mindestens eine
 Struktureinheit auf, die dadurch entsteht, dass die Monomereinheit M9 direkt mit einer Einheit
 M5, M6, M7 oder M8 verknüpft ist.

20 Die Anzahl der Reste J im Polyethercarbonat der Formel (I) ist von der Anzahl der
 Verzweigungen, also der Anzahl der Einheiten M5 und M6 sowie den Indizes i und k abhängig.

Als Substituenten können die Kohlenwasserstoffreste Z bevorzugt Halogene aufweisen. Als
 Heteroatome können die Kohlenwasserstoffreste Z insbesondere Stickstoff und/oder
 Sauerstoff, bevorzugt Sauerstoff aufweisen. Besonders bevorzugte Kohlenwasserstoffreste Z
 25 weisen keine Substituenten und keine Heteroatome auf und weisen ganz besonders
 bevorzugt 2 bis 20 Kohlenstoffatome auf.

Die Monomereinheit M1, M2, M7 oder M8, bevorzugt M1 oder M2 bildet vorzugsweise das letzte Glied einer Monomerkette.

Es kann besonders vorteilhaft sein, wenn i1 größer 0 ist und i2, i3 und i4 gleich 0 sind.

5

Das zu hydrosilylierende, verzweigte Polyethercarbonat ist vorzugsweise aus einem geeigneten Starter und diversen Monomereinheiten M aufgebaut.

Die Bereitstellung der verzweigten Polyethercarbonate, insbesondere der verzweigten Polyethercarbonate der Formel (I), erfolgt vorzugsweise dadurch, dass Starter der allgemeinen Formel (II)



mit

X = O, NH, N-Alkyl, N-Aryl oder S, bevorzugt O oder NH, besonders bevorzugt O,

15 j = 1-10, bevorzugt 1 bis 5, besonders bevorzugt 1 bis 3,

und Z wie oben definiert,

alkoxyliert (polymerisiert) werden, wobei als (Alkoxylierungs-)Reagenz mindestens ein Glycerincarbonat und vorzugsweise ein von Glycerincarbonat verschiedenes Reagenz, insbesondere Alkylenoxid eingesetzt wird.

20

Wird als Reagenz ausschließlich Glycerincarbonat eingesetzt, so stellt der Starter $Z(X-H)_j$ vorzugsweise einen Polyetheralkohol dar.

25

Der Starter (II) ist vorzugsweise eine Alkyl-, Aryl- oder Aralkyl-Verbindung mit j = 1 bis 3, die α -hydroxy-funktionell und ω -ungesättigt ist. Vorzugsweise handelt es sich bei den Startern (II) um Alkyl-, Aryl- oder Aralkyl-Verbindungen mit j = 1 bis 5, vorzugsweise j = 1 bis 3, die α -(X-H)-funktionell, vorzugsweise α -hydroxy-funktionell und ω -ungesättigt sind. Bei solchen Startern handelt es sich vorzugsweise um (meth)allylische Verbindung. Wird der Begriff "(meth)allylisch" verwendet, so umfasst dieser jeweils "allylisch" und "methallylisch". Wenn im Rahmen dieser Erfindung von allylischen Startern gesprochen wird, umfasst dieser Begriff immer auch die methallylischen Analoga, wobei die allylischen Verbindungen als Starter jeweils bevorzugt sind.

30

Werden als Starter (II) solche mit j = 1 eingesetzt, so weisen diese vorzugsweise eine Struktur der allgemeinen Formel (II) mit X = O auf.

35

Bevorzugt eingesetzt werden Starter der allgemeinen Formel (II) mit $Z = \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{X}-\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{X}-\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{XH}$, $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{XH}$ oder $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_9-\text{XH}$ wobei X vorzugsweise jeweils O ist, oder $Z = \text{Polyether}$, wie z. B. Polymerisate von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder weiteren Alkylenoxiden und/oder Glycidylethern.

5

Besonders bevorzugt werden als mono-hydroxyfunktionelle allylische Starter der Formel (II) Allylalkohol oder 2-Allyloxyethanol, ganz besonders bevorzugt Allylalkohol eingesetzt. Eingesetzt werden können aber auch die entsprechenden Methallyl-Verbindungen, wie z. B. Methallylalkohol oder Methallylpolyalkylenoxide.

10

Beispiele für mono-hydroxyfunktionelle Starter der Formel (II), die einen aromatischen Rest Z aufweisen, sind z. B. Allyl- bzw. Methallyl-substituierte Phenolderivate.

15

Beispiele für vorzugsweise verwendete α -Hydroxy- ω -Alkenyl-substituierte Starter sind insbesondere 5-Hexen-1-ol und 10-Undecen-1-ol, wobei 5-Hexen-1-ol besonders bevorzugt ist.

20

Beispiele für geeignete cyclische ungesättigte, hydroxy-funktionelle Verbindungen sind z.B. 2-Cyclohexen-1-ol, 1-Methyl-4-isopropenyl-6-cyclohexen-2-ol und 5-Norbornen-2-methanol.

25

Wie aus der Formel (II) ersichtlich können auch Starter, insbesondere allylische Starter gemäß Formel (II) mit $j > 1$ eingesetzt werden, wie z. B. dihydroxy-funktionelle ($j = 2$), trihydroxy-funktionelle ($j = 3$) oder auch polyhydroxy-funktionelle ($j > 3$) Starter einsetzen. Diese weisen mit zunehmender Hydroxy-Funktionalität erhöhte Polydispersitäten auf, was die physikalischen Eigenschaften der Endprodukte auch vorteilhaft beeinflussen kann. So führt z. B. ein höherer Anteil an Verzweigungen zu einer geringeren Viskosität der erhaltenen Produkte.

30

Bei derartigen mehrfach Hydroxy-funktionellen Startern handelt es sich bevorzugt um monoallylisch veretherte Di-, Tri- oder Polyole, wie z.B. Monoallylether des Glycerins, des Trimethylolethans und Trimethylolpropan, Monoallyl- oder Mono(methallyl)-Ether des Di(trimethylol)ethans, Di(trimethylol)propan und Pentaerythritol. Besonders bevorzugt ist der Starter gemäß Formel (II) mit $j > 1$ abgeleitet von einer Verbindung aus der Gruppe umfassend 5,5-Dihydroxymethyl-1,3-dioxan, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2-Methyl-2-ethyl-1,3-propandiol, 2-Ethyl-2-butyl-1,3-propandiol, Neopentylglykol, Dimethylpropan, Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Diglycerin, Di(trimethylolethan), Di(trimethylolpropan), Pentaerythritol,

35

Di(pentaerythritol), Anhydroenneaheptitol, Sorbitol and Mannitol. Ganz besonders bevorzugt werden als di- oder poly-hydroxyfunktionelle allylische Startverbindungen Trimethylolpropanmonoallylether oder Glycerinmonoallylether eingesetzt.

- 5 Als mehrfach hydroxy-funktionelle Starter der Formel (II) können auch cyclische, polyhydroxyfunktionelle Startverbindungen wie z. B. 5-Norbomen-2-dimethanol und 5-Norbomen-2,3-dimethanol eingesetzt werden.

- 10 Die Herstellung der verzweigten Polyethercarbonate erfolgt vorzugsweise so, dass der Starter mit einem oder mehreren Alkylenoxid(en), mit Glycerincarbonat und ggf. mit einem oder mehreren Glycidylethern umgesetzt wird. Diese Umsetzung kann unter Verwendung der jeweiligen Reinstoffe erfolgen oder unter Verwendung von Mischungen einer oder mehrere der Edukte. Die Reihenfolge der Umsetzungsschritte kann beliebig erfolgen, so dass sowohl statistische Strukturen bzw. willkürliche Aufbauten des Polyethergerüsts als auch
- 15 gradientartige oder blockartige Aufbauten erhalten werden können.

- Das mit einer hydrosilylierbaren Gruppe versehene, verzweigte Polyethercarbonat ist über einen dreistufigen, ringöffnenden Polymerisationsprozess in der Eintopffahrweise darstellbar. Die Herstellung der verzweigten Polyethercarbonate erfolgt vorzugsweise so, dass zunächst
- 20 der Starter mit einem oder mehreren Alkylenoxiden, die von Glycerincarbonat verschieden sind, umgesetzt wird, dass eine Umsetzung mit Glycerincarbonat erfolgt und anschließend vorzugsweise noch eine weitere Umsetzung mit Alkylenoxiden, die von Glycerincarbonat verschieden sind, und/oder Glycidylethern erfolgt.

- 25 Selbstverständlich lässt sich das Verfahren auch nach jedem der drei Prozessschritte unterbrechen. Das jeweilige intermediär erhaltene Produkt kann abgefüllt und bis zur weiteren Umsetzung gelagert werden, aber auch in demselben oder einem anderen geeigneten Reaktionsgefäß weiter umgesetzt werden. Die Prozessschritte müssen nicht unmittelbar nach einander durchgeführt werden, jedoch kann sich eine zu lange Lagerungszeit der
- 30 Zwischenstufen negativ auf die Qualität des Endproduktes auswirken.

Wird als Starter ein Allylpolyether eingesetzt, so kann gegebenenfalls auf den ersten Alkoxylierungsschritt verzichtet werden.

Um den Erhalt gut definierter Strukturen zu gewährleisten, wird die Umsetzung als eine anionische ringöffnende Polymerisation unter kontrollierter Monomierzugabe durchgeführt.

5 Die gleichzeitige Anlagerung von Alkylenoxiden und/oder Glycidylethern mit Glycerincarbonat ist ebenfalls durchführbar, aber aufgrund des Druckaufbaus infolge der CO₂-Freisetzung während der Glycerincarbonat-Umsetzung jedoch weniger bevorzugt. Vorzugsweise erfolgt deshalb keine gleichzeitige Anlagerung von Glycerincarbonat und Alkylenoxiden und/oder Glycidylethern.

10 Als Alkylenoxide können generell alle dem Fachmann bekannten Alkylenoxide, rein oder in beliebigen Mischungen, eingesetzt werden, die zu den in Formel (I) definierten Monomereinheiten M1, M2 oder M3 führen. Bevorzugt werden Ethylenoxid, Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid, Isobutylenoxid, Octen-1-oxid, Decen-1-oxid, Dodecen-1-oxid, Tetradecen-1-oxid, Hexadecen-1-oxid, Octadecen-1-oxid, C20/28-Epoxid, α -Pinenepoxid, 15 Cyclohexenoxid, 3-Perfluoroalkyl-1,2-Epoxypropan und Styroloxid eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Ethylenoxid, Propylenoxid, Dodecen-1-oxid und Styroloxid eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden Ethylenoxid und Propylenoxid eingesetzt, die den in Formel (I) definierten Monomereinheiten M1 bzw. M2 entsprechen.

20 Aus evtl. eingesetzten Glycidylethern resultieren die in Formel (I) genannten Monomereinheiten M4, die Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Alkoxy-substituiert sein können. Der Ausdruck "Alkyl" steht hier vorzugsweise für lineare oder verzweigte C₁-C₃₀, wie zum Beispiel C₁-C₁₂- oder C₁-C₈-, -Alkyle oder -Alkenyle. Besonders bevorzugt steht der Ausdruck "Alkyl" für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, tert-Butyl-, 2-Ethylhexyl, Allyl und C₁₂-C₁₄. Der Ausdruck „Aryl“ steht vorzugsweise für, 25 Phenyl-glycidylether und der Ausdruck „Alkaryl“ vorzugsweise für o-Kresylglycidylether, p-tert-Butyl-Phenylglycidylether oder Benzylglycidylether. Der Ausdruck „Alkoxy“ steht vorzugsweise für Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Phenylethoxy und umfasst zwischen 1 und bis zu 30 Alkoxy-Einheiten oder eine Kombination von zwei oder mehr Alkoxy-Einheiten.

30 Es können auch polyfunktionelle Glycidylether, wie z. B. 1,4-Butandiol diglycidylether, 1,6-Hexandiol diglycidylether, Cyclohexandimethanol diglycidylether, Neopentylglykoldiglycidylether, Polyethylenglykoldiglycidylether, Polypropylenglykoldiglycidylether, Polyglycerin-3-Glycidether, Glycerin triglycidether, Trimethylolpropan triglycidylether oder Pentaerythrit tetraglycidylether zur Herstellung der verzweigten Polyethercarbonate eingesetzt werden. Der Einsatz derartiger tri- 35 oder tetra-funktionellen Monomere führt auch zum Aufbau verzweigter Strukturelemente.

Als Verzweiger wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren Glycerincarbonat eingesetzt. Unter einem Verzweiger wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Molekül verstanden, welches nach Einreaktion in das Polyethergerüst zwei reaktive Gruppen bereitstellt, an denen ein weiterer Kettenaufbau erfolgen kann. Das Glycerincarbonat bringt in das Polyethercarbonat R_v , die in der Formel (I) definierten Monomereinheiten M5 bis M8 sowie M9 ein.

Um die in dieser Erfindungsmeldung beanspruchten verzweigten Polyethercarbonate herzustellen, wird mit Hilfe des Verzweigers Glycerincarbonat eine Verzweigung in das Polyethergerüst eingebracht. Theoretisch genügt bereits 1 mol Verzweiger pro Mol XH-Gruppe, insbesondere Hydroxyl-Gruppen des Starters. Da jedoch die alkalisch katalysierte Reaktion von Glycerincarbonat nicht ausschließlich unter nucleophilem Angriff auf die CH_2 -Gruppe des Carbonat-Ring erfolgt, sondern der nucleophile Angriff auch an den Kohlenstoff der Carbonatgruppe erfolgt, werden auch Carbonat-Ester gebildet. Um einen ausreichenden Grad an Verzweigung und Gehalt an Carbonatestergruppen zu gewährleisten, werden deshalb bevorzugt mindestens 2 mol Verzweiger in Bezug auf 1 mol der XH-Gruppe, vorzugsweise Hydroxylgruppen des verwendeten Starters (II) eingesetzt.

Um den Grad der Verzweigung beherrschbar zu halten, kann es vorteilhaft sein, den Gehalt an Verzweiger nach oben hin zu begrenzen. Als idealer Kennwert hat sich hier der prozentuale Molgehalt an Verzweiger, bezogen auf den Molgehalt der Summe aller Monomere aus denen das Polyethercarbonatgerüst unter Missachtung des Moles Startalkohol besteht, erwiesen. Dieser Molgehalt sollte vorzugsweise maximal 80 Mol-% besonders bevorzugt maximal 50 Mol-% und ganz besonders bevorzugt maximal 35 Mol-% betragen.

Zur Herstellung der verzweigten Polyethercarbonate werden die XH-Gruppen, vorzugsweise Hydroxygruppen der bevorzugt allylfunktionellen Starter vorzugsweise durch Alkalimetallhydroxid oder -alkoxid, vorzugsweise Natriummethylat, Kaliummethylat oder Kaliumhydroxid, besonders bevorzugt Natriummethylat, zumindest teilweise deprotoniert. Die eingesetzte Menge an Alkalimetallhydroxid oder -alkoxid beträgt vorzugsweise von 5 bis 25 mol-%, bevorzugt von 10 bis 20 mol-% bezogen auf die Anzahl der XH-Gruppen, vorzugsweise OH-Gruppen der eingesetzten Starter.

Die so erhaltene Mischung aus Alkoholen und Alkoholaten wird im ersten Prozessschritt mit Alkylenoxiden vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 80°C und 200°C, bevorzugt von

90°C bis 170°C und besonders bevorzugt von 100 bis 125°C umgesetzt. Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise bei Drücken im Bereich von 0,001 bis 100 bar, bevorzugt im Bereich zwischen 0,005 und 10 bar und ganz besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 5 bar (jeweils absolute Drücke).

5

Nach der quantitativen Umsetzung des Alkylenoxids kann sich gegebenenfalls ein Desodorierungsschritt anschließen, um Spuren von nicht umgesetzten Alkylenoxiden zu entfernen. Bei einem solchen Desodorierungsschritt wird der Reaktor bevorzugt bei der Temperatur die sich aus dem Alkoxylierungsschritt ergibt, bevorzugt bis zu einem Vakuum von kleiner-gleich 100 mbar, besonders bevorzugt bis zu einem Vakuum von kleiner-gleich 60 mbar und besonders bevorzugt bis zu einem Vakuum von kleiner-gleich 30 mbar evakuiert. In diesen evakuierten Reaktor wird nun im zweiten Prozessschritt das Glycerincarbonat, bevorzugt bei einer Temperatur zwischen 120°C und 220°C, besonders bevorzugt zwischen 140°C und 200°C und ganz besonders bevorzugt bei einer Temperatur zwischen 160°C und 180°C dem Reaktionsgemisch zugeführt.

10

Durch die Zugabegeschwindigkeit des Glycerincarbonats und die gewählte Reaktionstemperatur lässt sich das Verhältnis von Glycerincarbonat-basierenden Verzweigungseinheiten M5-M8 zu Carbonatestersegmenten M9 regeln. Je schneller die Zugabegeschwindigkeit des Verzweigers und/oder je niedriger die Temperatur, umso höher ist der Gehalt an M9-Einheiten. Vorzugsweise erfolgt die Zugabe des Verzweigers mit einer Geschwindigkeit von 0,1 bis 10, bevorzugt 0,5 bis 5 und besonders bevorzugt 1 bis 2,5 mol/h bezogen auf die Anzahl der (XH)-Gruppen der eingesetzten Starter.

20

Die Umsetzung des Glycerincarbonats kann sich teilweise durch die Freisetzung von CO₂ und demzufolge durch einen Druckaufbau im Reaktor bemerkbar machen. Diesem Druckaufbau kann durch kontinuierliches oder periodisches Entspannen entgegengewirkt werden. Die Zugabegeschwindigkeit des Glycerincarbonats wird vorzugsweise so gewählt, dass der Druck im Reaktor zu keiner Zeit einen Wert von 2 bar_ü (bar Überdruck) überschreitet. Höhere Drücke im Reaktor sollten vermieden werden, da bei hohen Temperaturen und Drücken die Umlagerung von Allyl-Gruppen in nicht mehr hydrosilylierbare Propenyl-Gruppen vermehrt stattfindet und dies einen nicht zu tolerierenden Qualitätsmangel darstellen würde.

25

Der Reaktion im zweiten Prozess schließt sich, vorzugsweise nach einer Nachreaktion (gleiche Bedingungen ohne weitere Zugabe von Verzweiger) für eine Dauer von 1 min bis 20 h,

30

bevorzugt 0,1 h bis 10 h und besonders bevorzugt von 1 h bis 5 h ab der letzten Verzweigerzugabe, vorzugsweise als dritter Prozessschritt eine weitere Umsetzung mit Alkylenoxiden an. Die Bedingungen entsprechen hierbei denen der Alkylenoxid-Addition des ersten Prozessschritts.

5

Die (lebende) anionische ring-öffnende Polymerisation wird in allen drei Prozessschritten durch den schnellen Austausch der Protonen zwischen den Alkohol und Alkoholat-Gruppen der wachsenden Ketten kontrolliert. Da mit jedem einreagierten Mol Verzweiger eine zusätzliche Hydroxylgruppe generiert wird, sinkt verfahrensbedingt die effektive Konzentration an Alkoholat-Ionen. Dies hat zur Folge, dass die Reaktionsgeschwindigkeit des dritten Prozessschritts langsamer sein kann als die des ersten Prozessschritts. Um diesem Effekt Rechnung zu tragen kann es von Vorteil sein, nach dem zweiten Reaktionsschritt eine erneute Katalysatordosage durchzuführen. Um eine schnellere Umsetzung des Glycerincarbonats zu erzielen, kann selbstverständlich auch nach dem ersten Reaktionsschritt eine erneute Katalysatordosage erfolgen, dies ist jedoch weniger bevorzugt.

10

15

20

Der aus der Reaktion des Katalysators mit dem zu deprotonierenden Molekül gebildete niedermolekulare Alkohol kann sowohl während des ersten Prozessschritts als auch während des dritten Prozessschritts im Vakuum abdestilliert werden. Es ist jedoch eindeutig bevorzugt den, durch die Katalyse bedingten Alkohol zu keiner Zeit abzudestillieren, da dieser Schritt einen zusätzlichen anlagentechnischen Aufwand und somit auch finanziellen Invest hervorrufen würde. Da zudem die Qualität des Endproduktes durch die Anwesenheit dieser Nebenkompente(n) in keiner Weise negativ beeinträchtigt wird, wird bevorzugt auf diesen Prozessschritt verzichtet.

25

30

Nach Beendigung des dritten Prozessschritts kann sich ein Neutralisierungsschritt anschließen, bei dem das Alkali z. B. durch den Zusatz von entsprechenden Mengen anorganischer Säuren wie Phosphorsäure oder auch organischen Säuren wie Milchsäure neutralisiert wird. Eine Behandlung mit einem sauren Ionenaustauscher ist ebenfalls möglich jedoch weniger bevorzugt.

35

Die verzweigten Polyethercarbonate weisen mindestens eine verzweigende Generation, bevorzugt mindestens zwei verzweigende Generationen auf. Der Ausdruck "Generation" wird, wie in der WO 2002/40572 (US2004059086), im vorliegenden Fall auch zur Bezeichnung von pseudo-Generationen verwendet.

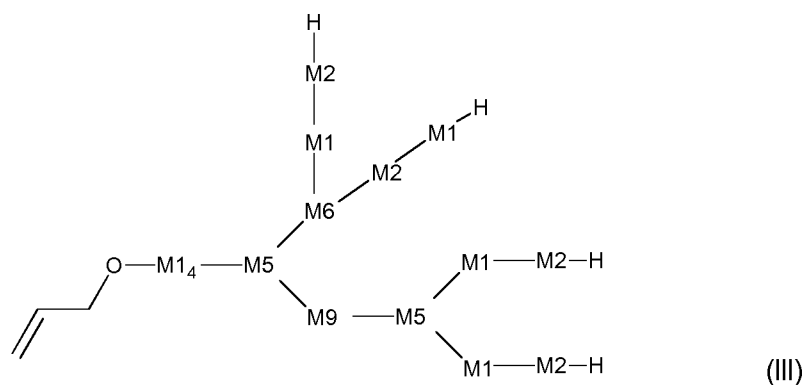
Die ^{13}C -NMR-Verschiebungen der verzweigten Polyethercarbonate wurden analog H. Frey et al., *Macromolecules* **1999**, 32, 4240-4260 ausgewertet.

- 5 Die Carbonat-Segmente können analytisch mittels ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Im ^{13}C -NMR sind Signale im Bereich von 155-165 ppm für den Carbonylkohlenstoff des/der Carbonatestereinheit/en erkennbar. Im IR lassen sich die C=O-Absorptionen der Carbonatesterschwingung im Bereich von 1740-1750 und gegebenenfalls 1800-1810 Wellenzahlen erkennen.

10

Die Polydispersität (M_w/M_n) der verzweigten Polyethercarbonate der Formel (I), bestimmt mittels GPC, beträgt vorzugsweise $< 3,5$, bevorzugt $< 2,5$ und besonders bevorzugt von $> 1,05$ bis $< 1,8$.

- 15 Eine besondere Ausführungsform der Synthese eines verzweigten Polyethercarbonats nach dem in der vorliegenden Anmeldung beanspruchten Verfahren, bei dem an den Starter Allylalkohol zunächst 4 Mole Ethylenoxid, dann 3 Mole Glycerincarbonat und abschließend je 4 Mole Ethylenoxid und Propylenoxid statistisch angelagert werden, kann z. B. zu einer in Formel (III) dargestellten Molekülkonstitution des verzweigten Polyethercarbonats führen. An der
- 20 Struktur der Formel (III) ist zu erkennen, dass nur ein Drittel der durch das Glycerincarbonat zur Verfügung gestellten theoretisch möglichen Menge an Einheiten M9 eingebaut wurde. Die anderen zwei Drittel sind als CO_2 bei der Reaktion entwichen.



25

Die terminalen Hydroxygruppen der verzweigten Polyethercarbonate können frei bleiben oder können teilweise oder komplett modifiziert werden, um die optimale Kompatibilität in der Anwendungsmatrix einstellen zu können. Als Modifikation sind Veresterungen oder

Veretherungen ebenso denkbar wie weitere Kondensations- oder Additionsreaktionen mit z. B. Isocyanaten. Als Mono-Isocyanate können Verbindungen wie z. B. n-Butylisocyanat, Cyclohexylisocyanat, Toluylisocyanat, oder Monoaddukte von IPDI oder MDI eingesetzt werden, bevorzugt n-Butylisocyanat, Toluylisocyanat, insbesondere bevorzugt n-Butylisocyanat. Es können auch difunktionelle Isocyanate wie MDI, IPDI oder TDI eingesetzt werden, dies ist jedoch weniger bevorzugt. Die terminalen Hydroxygruppen bleiben bevorzugt frei, werden acetyliert, methyliert oder mit Carbonaten endverkappt.

Auch alle anderen bekannten Modifikationsmöglichkeiten von Hydroxygruppen können angewendet werden. Die erwähnten chemischen Umsetzungen müssen dabei nicht quantitativ erfolgen. So können die freien Hydroxygruppen auch nur teilweise, d.h. insbesondere mindestens eine Hydroxygruppe chemisch modifiziert sein. Die chemischen Modifizierungen der freien Hydroxygruppen der verzweigten Polyethercarbonate können sowohl vor als auch nach der Hydrosilylierungsreaktion mit dem Si-H-funktionellen Polysiloxan chemisch modifiziert werden

Schritt (b):

Vorzugsweise erfolgt die Bereitstellung der SiH-funktionellen Siloxane in Verfahrensschritt (b) durch die Durchführung des aus dem Stand der Technik bekannten Verfahrens der Äquilibrierung. Die Äquilibrierung der verzweigten oder linearen, ggf. hydrosilylierten, Poly(organo)siloxane mit end- und/oder seitenständigen SiH-Funktionen wird im Stand der Technik, z. B. in den Schriften EP 1 439 200 A1 (US 2004147703), DE 10 2007 055 485 A1 (US 2010249339) und DE 10 2008 041 601 (US2010056649) beschrieben. Diese Schriften werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten in Bezug auf den Verfahrensschritt (b) als Teil der Offenbarung der vorliegenden Erfindung.

Schritt (c):

Der Schritt (c) wird vorzugsweise als Hydrosilylierung durchgeführt. Dabei werden die olefinisch ungesättigten Polyethercarbonate aus Schritt (a) mit den SiH-funktionellen Siloxanen aus Schritt (b) mittels Edelmetallkatalyse SiC-verknüpft.

Die Herstellung der eingesetzten Silikonpolyetherblock-Copolymeren kann nach einem aus dem Stand der Technik bekanntem Verfahren erfolgen, bei dem verzweigte oder lineare Polyorganosiloxane mit endständigen und/oder seitenständigen SiH-Funktionen, mit einem ungesättigten Polyether oder einem Polyethergemisch aus mindestens zwei ungesättigten

Polyethern umgesetzt werden. Die Umsetzung wird vorzugsweise als edelmetallkatalysierte Hydrosilylierung, wie z. B. in EP 1 520 870 (US2005075468) beschrieben, durchgeführt. Die Schrift EP 1 520 870 wird hiermit als Referenz eingeführt und gilt als Teil des Offenbarungsgehaltes bezüglich des Verfahrensschrittes (c) der vorliegenden Erfindung. Als
5 Edelmetallkatalysator wird vorzugsweise ein Platin aufweisender Katalysator eingesetzt.

Die Umsetzungen gemäß Verfahrensschritt (c) kann in Anwesenheit oder Abwesenheit von gesättigten Polyethern durchgeführt werden. Vorzugsweise wird der Verfahrensschritt (c) in Gegenwart von gesättigten Polyethern durchgeführt. Es ist
10 möglich, den Verfahrensschritt c) in Gegenwart weiterer von gesättigten Polyethern verschiedenen Lösungsmitteln durchzuführen. Vorzugsweise werden keine von gesättigten Polyethern verschiedene Lösungsmittel eingesetzt. Der Verfahrensschritt c) kann auch in Gegenwart von Säure puffernden Agenzien durchgeführt werden. Vorzugsweise wird er aber in Abwesenheit von Säure puffernden Agenzien
15 durchgeführt. Bevorzugt wird der Verfahrensschritt in Abwesenheit von Säure puffernden Agenzien und Lösungsmitteln, die von gesättigten Polyethern verschieden sind, durchgeführt.

In Schritt (c) können neben den verzweigten Polyethercarbonaten aus (a) weitere von diesen
20 verschiedene lineare und/oder verzweigte, ungesättigte Polyetherverbindungen eingesetzt werden. Dies kann insbesondere vorteilhaft sein, um Verträglichkeiten der polyethercarbonathaltigen Polysiloxane mit der Anwendungsmatrix anpassen zu können.

Durch unterschiedliche Anteile an M1 und M2 im unverzweigten Allylpolyether können die
25 Eigenschaften des erfindungsgemässen Polysiloxans beeinflusst werden. So kann speziell wegen der grösseren Hydrophobie der M2-Einheiten im Vergleich zu den M1-Einheiten durch die Wahl geeigneter M1:M2-Verhältnisse die Hydrophobie oder respektive die Hydrophilie des erfindungsgemässen Polysiloxans gesteuert werden.

30 Es ist möglich, mehr als nur einen unverzweigten Allylpolyether einzusetzen. Zur besseren Steuerung der Verträglichkeit können auch Mischungen unterschiedlicher unverzweigter Allylpolyether eingesetzt werden.

Diese Polyether können nach beliebigen Verfahren, die dem Stand der Technik zu entnehmen
35 sind, hergestellt werden. Die Alkoxylierung von ungesättigten Startverbindungen kann sowohl

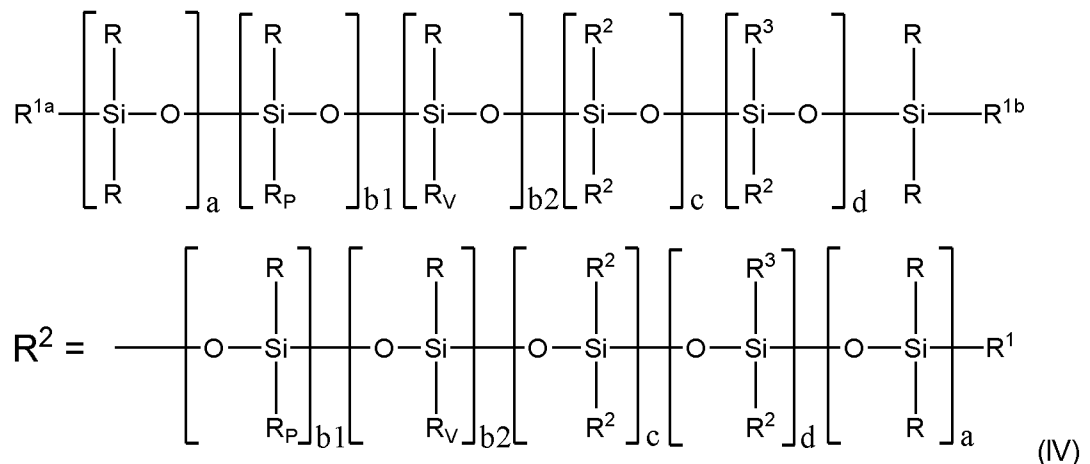
unter Basen-, Säuren- oder Doppelmetallcyanid-(DMC)-Katalyse hergestellt werden. Die Herstellung und Verwendung von DMC- Alkoxylierungskatalysatoren ist seit den 1960er Jahren bekannt und werden zum Beispiel in US 3,427,256, US 3,427,334, US 3,427,335, US 3,278,457, US 3,278,458 oder US 3,278,459 dargestellt. Noch wirksamere DMC-Katalysatoren, im speziellen Zink-Cobalt-Hexacyanokomplexe wurden in der Folgezeit entwickelt, z.B. in US 5,470,813 und US 5,482,908.

Es können ausschließlich ungesättigte Polyethercarbonate oder aber beliebige Mischungen dieser Polyethercarbonate mit ungesättigten Polyethern, die keine Einheit M9 aufweisen eingesetzt werden. Der molare Anteil der eingesetzten ungesättigten Polyethercarbonate zu den carbonatfreien Polyethern (Polyether ohne Einheit M9) beträgt vorzugsweise von 0,001 bis 100 mol-%, bevorzugt von 0,5 bis 70 mol-% und besonders bevorzugt 1 bis 50-mol-% bezogen auf die Summe aus ungesättigten Polyethercarbonaten und carbonatfreien ungesättigten Polyethern.

15

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens können z. B. die nachfolgend beschriebenen Polysiloxanverbindungen hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen der Formel (IV)



20

zeichnen sich dadurch aus, dass

a unabhängig voneinander 0 bis 2000, vorzugsweise 0 bis 1000, insbesondere 1 bis 500 ist,

b1 unabhängig voneinander 0 bis 60, vorzugsweise 0 bis 15, insbesondere 0 oder 1 bis 5 ist,

25

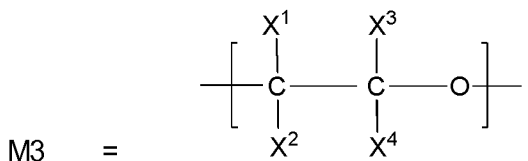
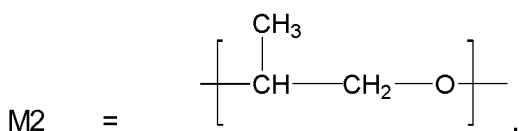
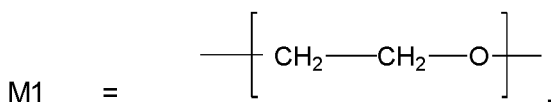
b2 unabhängig voneinander 0 bis 60, vorzugsweise 0 bis 15, insbesondere 0 oder 1 bis 8 ist,

- c unabhängig voneinander 0 bis 10, vorzugsweise 0 bis 6, bevorzugt 0 oder 1 bis 3 ist,
- d unabhängig voneinander 0 bis 10, vorzugsweise 0 bis 5, bevorzugt 0 oder 1 bis 3 ist,
- R mindestens ein Rest aus der Gruppe linearer, cyclischer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis zu 20 C-Atomen oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis zu 20 C-Atomen, vorzugsweise ein Methylrest, ist,
- 5 R^1 unabhängig voneinander R oder $-OR^4$ ist,
- R^{1a} unabhängig voneinander R, R_v , R_P oder $-OR^4$ ist,
- R^{1b} unabhängig voneinander R, R_v , R_P oder $-OR^4$ ist,
- R^3 unabhängig voneinander R oder ein ggf. mit Heteroatomen substituierter, gesättigter oder ungesättigter, organischer Rest, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Alkyl-, Aryl-, Chloralkyl-, Chloraryl-, Fluoralkyl-, Cyanoalkyl-, Acryloxyaryl-, Acryloxyalkyl-, Methacryloxyalkyl-, Methacryloxypropyl- oder Vinyl-Reste, besonders bevorzugt ein Methyl-, Chlorpropyl-, Vinyl- oder ein Methacryloxypropyl-Rest ist,
- 10 R^4 unabhängig voneinander Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Methyl-, Ethyl oder Isopropylrest,
- 15 R_P unabhängig voneinander $-OR^4$, Wasserstoff oder über eine Si-C-Bindung verknüpfte unverzweigte Polyetherreste aus Alkylenoxid-Einheiten mit 1-30 Kohlenstoffatomen, aus Arylenoxid-Einheiten und/oder aus Glycidylether-Einheiten mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht zwischen 200 und 30000 g/mol und/oder über eine Si-C-Bindung verknüpfter
- 20 aliphatischer, cycloaliphatischer und/oder aromatischer Polyester- oder Polyetheresterrest mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht zwischen 200 und 30000 g/mol,
- R_v gleiche oder verschiedene verzweigte Polyethercarbonatreste, die neben Alkylenoxiden und/oder Lactonen, und/oder Anhydriden, und/oder Glycidylethern mindestens eine Verzweigungseinheit enthält, die auf Glycerincarbonat, basiert, vorzugsweise R_v ein über
- 25 eine Si-C-Bindung angebundener Rest der Formel (Ia) ist
- $$-Z'(-X-M1_{i1}-M2_{i2}-M3_{i3}-M4_{i4}-M5_{i5}-M6_{i6}-M7_{i7}-M8_{i8}-M9_{i9}-J_{i10})(-X-J)_k \quad (Ia)$$
- mit
- i = 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5, bevorzugt 2 bis 3
- k = 0 bis 9, vorzugsweise 0 bis 5, bevorzugt 1 bis 3
- 30 i + k = 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5, besonders bevorzugt von 1 bis 3
- i1 bis i10 = jeweils unabhängig voneinander 0 bis 500, vorzugsweise 0 bis 100 und insbesondere bevorzugt 0,1 bis 30
- Z' = beliebiger organischer, Rest, vorzugsweise linearer, cyclischer oder verzweigter, aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest, der auch Heteroatome,

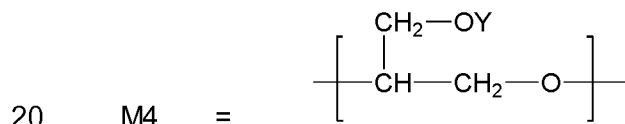
sowie weitere substituierte, funktionelle, organische, gesättigte oder ungesättigte Reste enthalten kann,

X = O, NH, N-Alkyl, N-Aryl oder S, bevorzugt O oder NH, bevorzugt O,

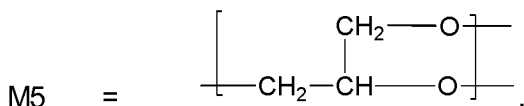
- 5 J = unabhängig voneinander Wasserstoff, ein linearer, cyclischer oder verzweigter, aliphatischer oder aromatischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis zu 30 C-Atomen, ein Carbonsäurerest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen oder ein mit Heteroatomen substituierter, funktioneller, organischer, gesättigter oder ungesättigter Rest, vorzugsweise Wasserstoff, linearer oder verzweigter, gesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder ein Carbonsäurerest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugt
- 10 handelt es sich bei dem Rest J um ein Wasserstoffatom, einen Methyl- oder Acetyl-Rest,

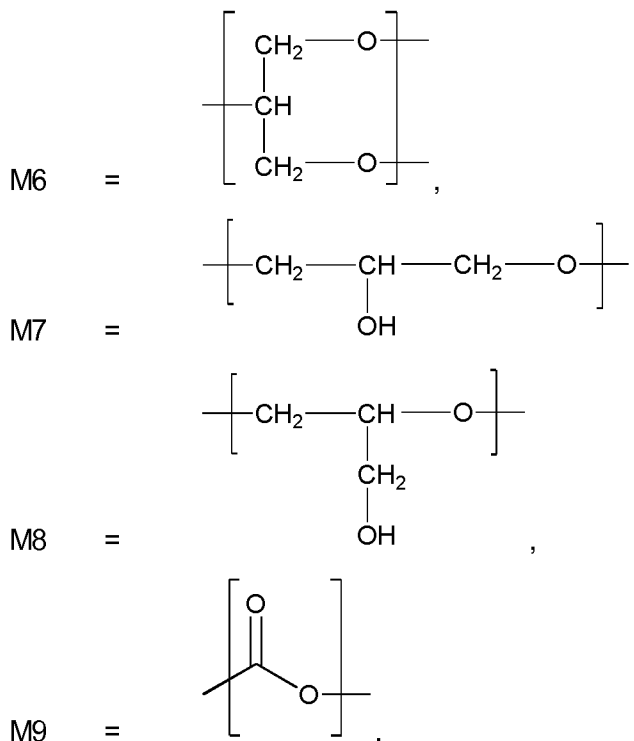


- 15 wobei X^1 bis X^4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder lineare, cyclische oder verzweigte, aliphatische oder aromatische, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis zu 50 C-Atomen, vorzugsweise 2 bis 50 C-Atomen, sind, die gegebenenfalls Halogenatome enthalten können, mit der Maßgabe, dass X^1 bis X^4 nicht so gewählt sind, dass M3 gleich M1 oder M2 ist,



wobei Y unabhängig voneinander ein linearer, cyclischer oder verzweigter, aliphatischer oder aromatischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis zu 30 C-Atomen ist, der auch Heteroatome enthalten kann,





5

wobei die Monomere M1 bis M9 in beliebigen Verhältnissen, sowohl blockweise, alternierend oder statistisch angeordnet sein können, als auch einen Verteilungsgradienten aufweisen können und wobei insbesondere die Monomere M1 bis M4 frei permutierbar sind, mit den Maßgaben, dass $i_9 > 0$, vorzugsweise von 0,1 und 100, bevorzugt 0,5 bis 50 und besonders bevorzugt 1 bis 10 ist, dass vorzugsweise mindestens eine Einheit M5 oder M6 enthalten ist, bei der sich an keinem Ende direkt ein Rest J anschließt, und dass zwei Monomereinheiten des Typs M9 nicht aufeinander folgen, wobei im Mittel mindestens ein Rest R_v pro Molekül der Formel (IV) vorhanden ist,

10

mit der Maßgabe, dass die Summe aus b_1 und $b_2 = b$ ist, dass pro Molekül der Formel (IV) die mittlere Anzahl $\sum a$ der D-Einheiten pro Molekül nicht größer als 2000, vorzugsweise nicht größer als 1000 und bevorzugt nicht größer als 500 und die mittlere Anzahl $\sum b$ der R_p und R_v tragenden Einheiten pro Molekül nicht größer als 100, vorzugsweise nicht größer als 60 ist, die mittlere Anzahl $\sum c+d$ pro Molekül nicht größer als 20, vorzugsweise nicht größer als 10 und bevorzugt nicht größer als 5 ist, und

15

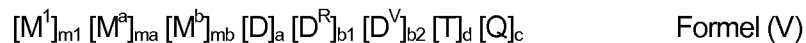
20

gemittelt über alle erhaltenen Verbindungen der Formel (IV) höchstens 20 mol%, bevorzugt weniger als 10 mol%, insbesondere bevorzugt 0 mol% der Reste der Reste R_p , R^1 , R^{1a} oder R^{1b} , vom Typ $-\text{OR}^4$ sind.

25

Die Verbindungen der Formel (IV) lassen sich im Sinne der Erfindung durch die folgende Formel (V) ausdrücken.

Die erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen der Formel (V)



5

zeichnen sich dadurch aus, dass

$M^a = [R^{1a}]$ ist

$M^1 = [R^1]$ ist

$M^b = [\text{SiR}_2\text{R}^{1b}\text{O}_{0,2}]$ ist

10

$D = [\text{SiR}_2\text{O}_{2,2}]$ ist

$D^V = [\text{SiRR}^V\text{O}_{2,2}]$ ist

$D^R = [\text{SiRR}^R\text{O}_{2,2}]$ ist

$T = [\text{SiR}^3\text{O}_{3,2}]$ ist

$Q = [\text{SiO}_{4,2}]$ ist

15

$m1 = 2c + d$ ist

$ma = mb = 1$ ist

$a = 0$ bis 2000, vorzugsweise 0 bis 1000, insbesondere 1 bis 500 ist,

$b1 = 0$ bis 60, vorzugsweise 0 bis 15, insbesondere 0 oder 1 bis 5 ist,

20

$b2 = 0$ bis 60, vorzugsweise 0 bis 15, insbesondere 0 oder 1 bis 8 ist,

$b1 + b2 = b$; Summe $\sum b$ nicht größer als 100, bevorzugt nicht größer als 60 ist,

$d = 0$ bis 10, vorzugsweise 0 bis 5, bevorzugt 0 oder 1 bis 3 ist,

$c = 0$ bis 10, vorzugsweise 0 bis 6, bevorzugt 0 oder 1 bis 3 ist,

Summe $\sum c+d$ nicht größer als 20, vorzugsweise nicht größer als 10 und bevorzugt nicht größer als 5 ist,

25

wobei die Angaben zu den Indizes $m1$, $m2$, a , $b1$, $b2$, b , $\sum b$, d , c , $\sum c+d$ mittlere Angaben pro Molekül der Formel (V) darstellen,

30

R mindestens ein Rest aus der Gruppe linearer, cyclischer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis zu 20 C-Atomen oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis zu 20 C-Atomen, vorzugsweise ein Methylrest, ist,

R^1 unabhängig voneinander R oder $-\text{OR}^4$ ist,

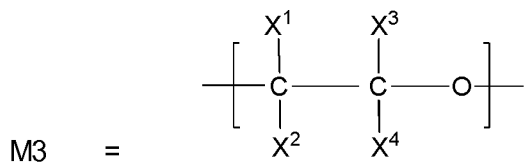
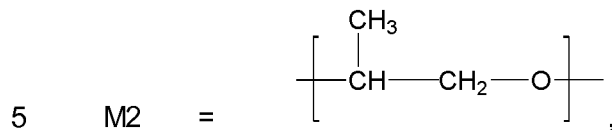
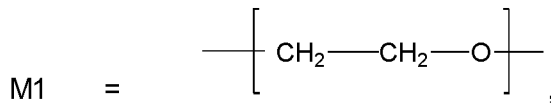
R^{1a} unabhängig voneinander R , R_v , R_P oder $-\text{OR}^4$ ist,

R^{1b} unabhängig voneinander R , R_v , R_P oder $-\text{OR}^4$ ist,

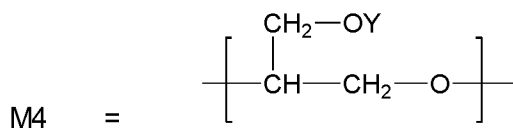
- R^3 unabhängig voneinander R oder ein ggf. mit Heteroatomen substituierter, gesättigter oder ungesättigter, organischer Rest, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Alkyl-, Aryl-, Chloralkyl-, Chloraryl-, Fluoralkyl-, Cyanoalkyl-, Acryloxyaryl-, Acryloxyalkyl-, Methacryloxyalkyl-, Methacryloxypropyl- oder Vinyl-Reste, besonders bevorzugt ein Methyl-, Chlorpropyl-, Vinyl- oder ein Methacryloxypropyl-Rest ist,
- R^4 unabhängig voneinander Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Methyl-, Ethyl oder Isopropylrest,
- R_P unabhängig voneinander $-OR^4$, Wasserstoff oder über eine Si-C-Bindung verknüpfte unverzweigte Polyetherreste aus Alkylenoxid-Einheiten mit 1-30 Kohlenstoffatomen, aus Arylenoxid-Einheiten und/oder aus Glycidylether-Einheiten mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht zwischen 200 und 30000 g/mol und/oder über eine Si-C-Bindung verknüpfter aliphatischer, cycloaliphatischer und/oder aromatischer Polyester- oder Polyetheresterrest mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht zwischen 200 und 30000 g/mol,
- R_V gleiche oder verschiedene verzweigte Polyethercarbonatreste, die neben Alkylenoxiden und/oder Lactonen, und/oder Anhydriden, und/oder Glycidylethern mindestens eine Verzweigungseinheit enthält, die auf Glycerincarbonat, basiert, vorzugsweise R_V ein über eine Si-C-Bindung angebundener Rest der Formel (Ia) ist

$$-Z'(-X-M_{1i1}-M_{2i2}-M_{3i3}-M_{4i4}-M_{5i5}-M_{6i6}-M_{7i7}-M_{8i8}-M_{9i9}-J_{i10})_k \quad (Ia)$$
- mit
- i = 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5, bevorzugt 2 bis 3
- k = 0 bis 9, vorzugsweise 0 bis 5, bevorzugt 1 bis 3
- $i + k$ = 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5, besonders bevorzugt von 1 bis 3
- $i1$ bis $i10$ = jeweils unabhängig voneinander 0 bis 500, vorzugsweise 0 bis 100 und insbesondere bevorzugt 0,1 bis 30
- Z' = beliebiger organischer, Rest, vorzugsweise linearer, cyclischer oder verzweigter, aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest, der auch Heteroatome, sowie weitere substituierte, funktionelle, organische, gesättigte oder ungesättigte Reste enthalten kann,
- X = O, NH, N-Alkyl, N-Aryl oder S, bevorzugt O oder NH, bevorzugt O,
- J = unabhängig voneinander Wasserstoff, ein linearer, cyclischer oder verzweigter, aliphatischer oder aromatischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis zu 30 C-Atomen, ein Carbonsäurerest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen oder ein mit Heteroatomen substituierter, funktioneller, organischer, gesättigter oder ungesättigter Rest,

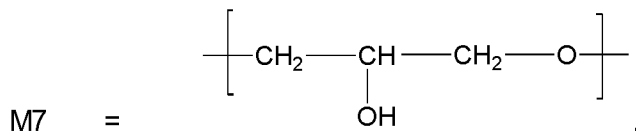
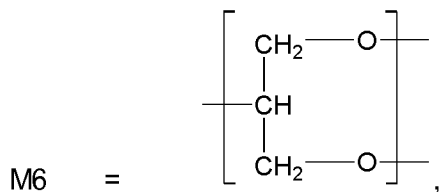
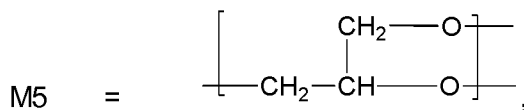
vorzugsweise Wasserstoff, linearer oder verzweigter, gesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder ein Carbonsäurerest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugt handelt es sich bei dem Rest J um ein Wasserstoffatom, einen Methyl- oder Acetyl-Rest,

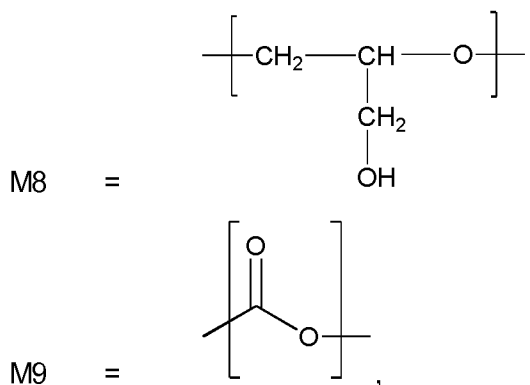


wobei X^1 bis X^4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder lineare, cyclische oder verzweigte, aliphatische oder aromatische, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis zu 50 C-Atomen, vorzugsweise 2 bis 50 C-Atomen, sind, die gegebenenfalls Halogenatome enthalten können, mit der Maßgabe, dass X^1 bis X^4 nicht so gewählt sind, dass M3 gleich M1 oder M2 ist,



wobei Y unabhängig voneinander ein linearer, cyclischer oder verzweigter, aliphatischer oder aromatischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis zu 30 C-Atomen ist, der auch Heteroatome enthalten kann,





- wobei die Monomere M1 bis M9 in beliebigen Verhältnissen, sowohl blockweise, alternierend
 5 oder statistisch angeordnet sein können, als auch einen Verteilungsgradienten aufweisen können und wobei insbesondere die Monomere M1 bis M4 frei permutierbar sind, mit den Maßgaben, dass $i_9 > 0$, vorzugsweise von 0,1 und 100, bevorzugt 0,5 bis 50 und besonders bevorzugt 1 bis 10 ist, dass vorzugsweise mindestens eine Einheit M5 oder M6 enthalten ist, bei der sich an keinem Ende direkt ein Rest J anschließt, und dass zwei Monomereinheiten
 10 des Typs M9 nicht aufeinander folgen, wobei im Mittel mindestens ein Rest R_v pro Molekül der Formel (V) vorhanden ist, gemittelt über alle erhaltenen Verbindungen der Formel (V) höchstens 20 mol%, bevorzugt weniger als 10 mol%, insbesondere bevorzugt 0 mol% der Reste der Reste R_p , R^1 , R^{1a} oder R^{1b} , vom Typ $-\text{OR}^4$ sind.
- 15 Bevorzugte erfindungsgemäße Polysiloxane sind solche, die Reste R_v aufweisen, die auf den oben genannten verzweigten Polyethern der Formel (I) basieren.

Der Rest R_v weist vorzugsweise mindestens eine Struktureinheit auf, die dadurch entsteht, dass die Monomereinheit M9 direkt mit einer Einheit M5, M6, M7 oder M8 verknüpft ist.

20 Die Anzahl der Reste J in R_v ist von der Anzahl der Verzweigungen, also der Anzahl der Einheiten M5 und M6 sowie den Indizes i und k abhängig. Der Index i_{10} ist abhängig von der Anzahl der Einheiten mit dem Index i_5 und i_6 und genügt vorzugsweise der Bedingung $i_{10} = 1 + (i_5 + i_6)$.

25 Durch unterschiedliche Anteile an M1 und M2 im Rest R_v können die Eigenschaften des erfindungsgemässen Polysiloxans beeinflusst werden. So kann speziell wegen der grösseren Hydrophobie der M2-Einheiten im Vergleich zu den M1-Einheiten durch die Wahl geeigneter

M1:M2-Verhältnisse die Hydrophobie oder respektive die Hydrophilie des erfindungsgemässen Polysiloxans gesteuert werden.

5 Als Substituenten können die Kohlenwasserstoffreste Z' bevorzugt Halogene aufweisen. Als Heteroatome können die Kohlenwasserstoffe Z' insbesondere Stickstoff und/oder Sauerstoff, bevorzugt Sauerstoff aufweisen. Besonders bevorzugte Kohlenwasserstoffreste Z' weisen keine Substituenten und keine Heteroatome auf und weisen ganz besonders bevorzugt 2 bis 20 Kohlenstoffatome auf.

10 Verbindungen der allgemeinen Formeln (IV) und (V), bei welchen b1 mindestens 1 ist, werden vorteilhaft in solchen Systemen eingesetzt, die einer Verträglichkeitsanpassung bedürfen, ist b1 jedoch gleich null kann eine nötige Anpassung der Verträglichkeit auch durch den intrinsischen Aufbau des verzweigten Polyethercarbonats erreicht werden.

15 Die erfindungsgemässen Polysiloxanverbindungen sind vorzugsweise erhältlich durch das oben beschriebene erfindungsgemässe Verfahren.

Die erfindungsgemässen Polysiloxanverbindungen weisen vorzugsweise eine solche Struktur der Formeln (IV) und (V) auf, bei der $\sum i5 + i6 \geq i + 1$ ist.

20

Bevorzugte erfindungsgemässe Polysiloxanverbindungen sind solche, bei denen der Rest R_v mindestens eine Struktureinheit aufweist, die dadurch entsteht, dass die Monomereinheit M9 direkt mit einer Einheit ausgewählt aus M5, M6, M7 oder M8 verknüpft ist.

25 Die erfindungsgemässen Polysiloxanverbindungen können z. B. als Additiv in Beschichtungsmitteln, polymeren Formmassen oder Thermoplasten verwendet werden.

Bevorzugte erfindungsgemässe Zusammensetzungen, insbesondere Beschichtungsmittel, polymere Formmassen oder Thermoplaste, sind solche, die von 0,1 bis 10 Gew.-% an
30 erfindungsgemässen Polysiloxanverbindungen enthalten.

Bevorzugte erfindungsgemässe Beschichtungsmittel oder polymere Formmassen enthalten bevorzugt von 0,5 bis 7,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1 bis 5 Gew.-% mindestens einer erfindungsgemässen Polysiloxanverbindung der Formeln (IV) und (V).

35

Bevorzugte erfindungsgemäße Thermoplaste enthalten vorzugsweise von 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 1 Gew.-% mindestens einer erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindung der Formeln (IV) und (V).

- 5 Die erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen der Formeln (IV) und (V) und die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können für vielfältige Anwendungen eingesetzt werden. Insbesondere ist der Einsatz als grenzflächenaktive Substanzen zu nennen, wie z. B. als nicht-ionische Tenside, Emulgatoren oder Netzmittel. Aufgrund der hohen Dichte funktioneller Gruppen im hydrophilen Polyethercarbonat-Segment können sie für alle
- 10 Anwendungen eingesetzt werden, bei denen assoziative Wechselwirkungen von Bedeutung sind. Beispielhaft sei die mögliche H-Brückenbindung der terminalen OH-Gruppen (falls vorhanden) der verzweigten Strukturen genannt.

- Die erfindungsgemäßen Verbindungen oder die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können z. B. als Additiv für keramische Formulierungen, als Additiv in Beschichtungsmitteln, polymeren Formmassen oder Thermoplasten, als Vernetzer und als Additiv für Polyurethanverbindungen, bei der Herstellung von Farben, Lacken, Klebstoffen, als Träger von Katalysatoren oder in der biomedizinischen Technik allgemein verwendet werden. Eine
- 15 Verwendung als Zusatzstoff für kosmetische Formulierungen und Reinigungsmittel ist ebenfalls möglich.
- 20

Figuren:

An Hand von Fig. 1 wird die vorliegende Erfindung näher erläutert ohne dass die Erfindung auf die dort gezeigte Ausführungsform beschränkt sein soll.

25

In Fig. 1 ist das IR-Spektrum des gemäß Beispiel 1 hergestellten, verzeigten Polyethercarbonats dargestellt. Die Banden bei Wellenzahlen von ca. 1745 und 1805 sind den CO-Einheiten M9 zuzuordnen.

30

Messmethoden:

Zur Bestimmung von Parametern oder Messwerten werden vorzugsweise die nachfolgend beschriebenen Methoden verwendet. Insbesondere wurden diese Methoden in den Beispielen des vorliegenden Schutzrechts verwendet.

Die Gehalte an Verzweigungen können beispielsweise durch NMR-Analyse oder MALDI-Tof-Analysen nachgewiesen werden.

5 Die NMR-Spektren wurden mit einem 400 MHz Spektrometer der Firma Bruker unter Einsatz eines 5 mm QNP-Kopfes gemessen. Es wurden quantitative NMR-Spektren in Gegenwart eines geeigneten Beschleunigungsagences gemessen. Die zu untersuchende Probe wurde in einem geeigneten deuterierten Lösungsmittel (Methanol, Chloroform) gelöst und in 5 mm oder ggf. 10 mm NMR-Röhrchen überführt.

10 MALDI-Tof-Analysen wurden mit einem Shimadzu Biotech Axima (CFR 2.8.420081127) Gerät im Mode „Reflectron“ durchgeführt. Die „Pulse Extraction“ war optimiert auf ein Molgewicht von 1 000 g/mol. Die Probe wurde in Chloroform (4-5 g/L) gelöst und 2 µL dieser Lösung auf Graphit als Matrix aufgetragen.

15 Die Carbonat-Segmente (M9) lassen sich durch ^{13}C -NMR-Analysen oder vorzugsweise IR-spektroskopisch nachweisen. Bei der IR-Spektroskopie können die M9-Einheiten durch Banden bei Wellenzahlen von ca. 1745 und ggf. ca. 1805 nachgewiesen werden.

20 Die IR-Analysen wurden mit dem IR-Spektrometer Tensor 27 der Firma Bruker Optics nach dem „Abandoned total reflection“-Verfahren auf einem Diamant gemessen. Die Auflösung betrug 4 cm^{-1} und es wurden 32 sample scans durchgeführt.

25 Gewichtsmittlere und zahlenmittlere Molekulargewichte werden im Rahmen dieser Erfindung für die hergestellten Polyethercarbonate kalibriert gegen einen Polypropylenglykolstandard (76 – 6000 g/mol) sowie die Endprodukte kalibriert gegen einen Polystyrolstandard durch Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt. Die GPC wurde durchgeführt auf einem Agilent 1100 ausgestattet mit einem RI-Detektor und einer SDV 1000/10000 Å Säulenkombination bestehend aus einer 0,8 cm x 5 cm Vorsäule und zwei 0,8 cm x 30 cm Hauptsäulen bei einer Temperatur von 30°C und einer Fließrate von 1 mL/min (mobile Phase: THF). Die Probenkonzentration betrug 10 g/L und das Injektionsvolumen 20 µL.

30 Die nasschemische Analytik wurde in Anlehnung an internationale Standardmethoden durchgeführt: Iodzahl (IZ; DGF C-V 11 a (53); Säurezahl (SZ; DGF C-V 2); OH-Zahl (ASTM D 4274 C).

In den nachfolgend aufgeführten Beispielen wird die vorliegende Erfindung beispielhaft beschrieben, ohne dass die Erfindung, deren Anwendungsbreite sich aus der gesamten Beschreibung und den Ansprüchen ergibt, auf die in den Beispielen genannten Ausführungsformen beschränkt sein soll.

5

Beispiele:Beispiel 1: Herstellung eines verzweigten, rein EO-haltigen Polyethercarbonats

In einem 5 Liter Autoklaven wurden 138 g Allylalkohol und 12,9 g Natriummethylat unter Stickstoff vorgelegt und es wurde bis auf einen Innendruck von 30 mbar evakuiert. Unter Rühren wurde das Reaktionsgemisch auf 115°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur wurden 691 g Ethylenoxid angelagert. Nach quantitativem Umsatz des EO wurde der Reaktorinhalt durch Evakuierung auf 30 mbar desodoriert, um eventuell vorhandene Spuren von nicht umgesetztem EO zu entfernen. Anschließend wurde die Temperatur auf 170°C erhöht und über einen Zeitraum von 2 h wurden 622 g Glycerincarbonat kontinuierlich zudosiert. Nach einer ca. zweistündigen Nachreaktion wurde das Reaktionsgemisch auf 115°C abgekühlt und es wurden weitere 1009 g EO angelagert. Nach einer einstündigen Nachreaktion wurde das Gemisch desodoriert und mit 25 gew.-%iger Phosphorsäure neutralisiert. Das erhaltene verzweigte Polyethercarbonat wies eine OH-Zahl von 183,1 mg KOH/g und eine IZ von 24,2 mg I₂/100 g auf. Laut GPC betrugen M_p = 444, M_w = 776, M_n = 507 und M_w/M_n = 1,5. Beispielhaft ist im Anhang das IR-Spektrum gezeigt, in dem die Carbonatesterschwingungen bei 1805 und 1746 cm⁻¹ erkennbar sind.

20

Beispiel 2: Herstellung eines stärker verzweigten, rein EO-haltigen Polyethercarbonats

In einem 5 Liter Autoklaven wurden 119,6 g Allylalkohol und 11,1 g Natriummethylat unter Stickstoff vorgelegt und bis auf einen Innendruck von 30 mbar evakuiert. Unter Rühren wurde das Reaktionsgemisch auf 115°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur wurden 599,5 g Ethylenoxid angelagert. Nach quantitativem Umsatz des EO wurde der Reaktorinhalt durch Evakuierung auf 30 mbar desodoriert, um eventuell vorhandene Spuren von nicht umgesetztem EO zu entfernen. Anschließend wurde die Temperatur auf 170°C erhöht und über einen Zeitraum von 2 h wurden 1071 g Glycerincarbonat kontinuierlich zudosiert. Nach einer ca. dreistündigen Nachreaktion wurde das Reaktionsgemisch auf 115°C abgekühlt und es werden weitere 1434 g EO angelagert. Nach einer einstündigen Nachreaktion wurde das Gemisch desodoriert und mit 25%iger Phosphorsäure neutralisiert. Das erhaltene verzweigte

25

30

Polyethercarbonat wies eine OH-Zahl von 205,3 mg KOH/g und eine IZ von 16,8 mg I₂/100 g auf. Laut GPC betrugen $M_p = 456$, $M_w = 885$, $M_n = 545$ und $M_w/M_n = 1,62$.

Beispiel 3: Herstellung eines verzweigten, EO- und PO-haltigen Polyethercarbonats

- 5 In einem 5 Liter Autoklaven wurden 116,9 g Allylalkohol und 10,9 g Natriummethylat unter Stickstoff vorgelegt und bis auf einen Innendruck von 30 mbar evakuiert. Unter Rühren wurde das Reaktionsgemisch auf 115°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur wurden 585,9 g Ethylenoxid angelagert. Nach quantitativem Umsatz des EO wurde der Reaktorinhalt durch Evakuierung auf 30 mbar desodoriert, um eventuell vorhandene Spuren von nicht
- 10 umgesetztem EO zu entfernen. Anschließend wurde die Temperatur auf 170°C erhöht und über einen Zeitraum von 2 h wurden 526,8 g Glycerincarbonat kontinuierlich zudosiert. Nach einer ca. zweieinhalbstündigen Nachreaktion wurde das Reaktionsgemisch auf 115°C abgekühlt und es wurden 1157,3 g PO angelagert. Nach einer einstündigen Nachreaktion wurde das Gemisch desodoriert und mit 25%iger Phosphorsäure neutralisiert. Das erhaltene
- 15 verzweigte Polyethercarbonat wies eine OH-Zahl von 175,7 mg KOH/g und eine IZ von 21,5 mg I₂/100 g auf. Laut GPC betrugen $M_p = 517$, $M_w = 875$, $M_n = 579$ und $M_w/M_n = 1,5$.

Beispiel 4: Acetylierung eines gering verzweigten, rein EO-haltigen Polyethercarbonats

- 20 Unter Schutzgas wurde in einem 2 Liter Dreihals-Kolben ausgestattet mit Tropftrichter und Rückflußkühler das verzweigte Polyethercarbonat aus Beispiel 1 zusammen mit katalytischen Mengen an konz. Salzsäure vorgelegt und erwärmt. Dann wurde langsam Essigsäureanhydrid zugegeben. Nach kompletter Addition wurde das Gemisch noch 4 h gerührt. Dann wurden gegebenenfalls vorhandene Säurereste abdestilliert und man erhielt ein terminal acetyliertes,
- 25 verzweigtes Polyethercarbonat mit einer Jodzahl IZ von 22,7 mg I₂/100 g.

Beispiel 5: Herstellung von Wasserstoffsiloxanen gemäß EP 1 439 200 A1

- Entsprechend der angestrebten Stöchiometrie wurden die in Beispiel 1 der EP 1439200 A1 als Rohstoffe verwendeten SiH-funktionellen und nichtfunktionellen Siloxane gemischt und mit 6
- 30 Gew.-% vorgetrocknetem Ionenaustauscherharz Lewatit® K-2621 gemischt. Die Mischung wurde für 6 Stunden bei 70°C gerührt und nach Abkühlen filtriert. Auf diese Weise wurden flüssige, klare Wasserstoffsiloxane erhalten, deren Struktur gemäß Formeln (IV) und (V) in Tabelle 1 aufgeführt sind.

Tabelle 1: Struktur des gem. Beispiel 5 hergestellten Wasserstoffsiloxans

	R	R _{1a}	R _{1b}	R _p	R ₂	R ₃	a	b1	b2	c	d
Beispiel 5	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	-	-	51	7	0	0	0

Beispiel 6: Herstellung eines polyethercarbonatmodifizierten Siloxans

5 In einem 500-ml-Vierhalskolben mit angeschlossenem KPG-Rührer, Rückflusskühler und Innenthermometer wurden 61,7 g des Wasserstoffsiloxans aus Beispiel 5 und 136,2 g des Polyethercarbonats aus Beispiel 1 unter Rühren auf 70°C erhitzt. Es wurden 5 ppm Platin in Form eines gemäß EP 1520870 modifizierten Platin0-Katalysators mit einer Spritze hinzugegeben. Der gasvolumetrisch bestimmte Umsatz war nach 3 Stunden quantitativ. Es wurde ein gelbes, trübes Produkt erhalten, das mit Wasser eine klare Lösung bildet.

10

Beispiel 7: Herstellung eines polyethercarbonatmodifizierten Siloxans

15 In einem 500-ml-Vierhalskolben mit angeschlossenem KPG-Rührer, Rückflusskühler und Innenthermometer wurden 49,4 g des Wasserstoffsiloxans aus Beispiel 5 und 157,0 g des Polyethercarbonats aus Beispiel 2 unter Rühren auf 70°C erhitzt. Es wurden 5 ppm Platin in Form eines gemäß EP 1520870 modifizierten Platin0-Katalysators mit einer Spritze hinzugegeben. Der gasvolumetrisch bestimmte Umsatz war nach 2 Stunden quantitativ. Es wurde ein gelbes, trübes Produkt erhalten, das mit Wasser eine klare Lösung bildet.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von polyethercarbonathaltigen Polysiloxanen, die verzweigte Strukturen enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass es die folgenden Schritte aufweist:
 - (a) Bereitstellen von verzweigten Polyethercarbonaten die mindestens eine olefinisch ungesättigte Gruppe und mindestens eine Struktureinheit –O-C(O)-O- aufweisen,
 - (b) Bereitstellen von SiH-funktionellen Siloxanen, und
 - (c) Umsetzung der SiH-funktionellen Siloxane aus (b) mit den verzweigten Polyethercarbonaten mit mindestens einer olefinisch ungesättigten Gruppe aus Schritt (a) unter Ausbildung von SiC-Verknüpfungen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (c) neben den verzweigten Polyethercarbonaten aus (a) weitere von diesen verschiedene lineare und/oder verzweigte, ungesättigte Polyetherverbindungen eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzungen gemäß Verfahrensschritt (c) in Anwesenheit von gesättigten Polyethern durchgeführt wird.
4. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als verzweigte Polyethercarbonate mit zumindest einer olefinisch ungesättigten Gruppe Verbindungen der Formel (I)

$$Z(-X-M1_{i1}-M2_{i2}-M3_{i3}-M4_{i4}-M5_{i5}-M6_{i6}-M7_{i7}-M8_{i8}-M9_{i9}-J_{i10})_i(-X-J)_k \quad (I)$$
 eingesetzt werden, wobei

i = 1 bis 10,

k = 0 bis 9,

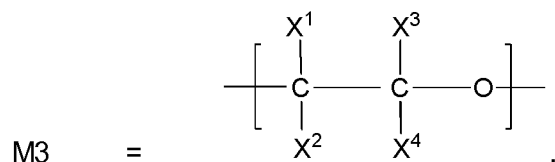
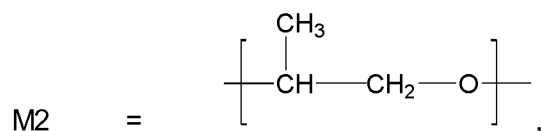
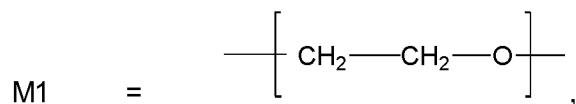
i + k = 1 bis 10,

i1 bis i10 = jeweils unabhängig voneinander 0 bis 500,

X = unabhängig voneinander O, NH, N-Alkyl, N-Aryl oder S,

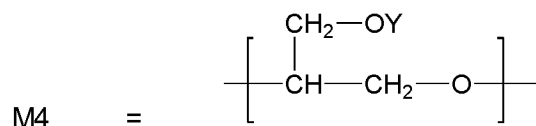
Z = beliebiger organischer, terminal olefinisch ungesättigter Rest,

J unabhängig voneinander Wasserstoff, ein linearer, cyclischer oder verzweigter, aliphatischer oder aromatischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis zu 30 C-Atomen, ein Carbonsäurerest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen oder ein mit Heteroatomen substituierter, funktioneller, organischer, gesättigter oder ungesättigter Rest,



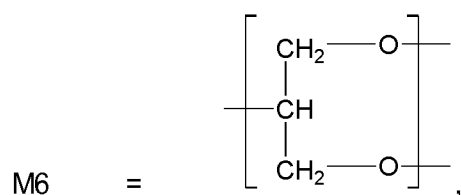
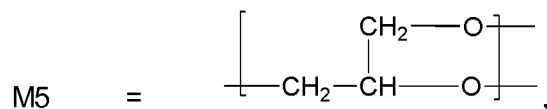
5

wobei X^1 bis X^4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder lineare, cyclische oder verzweigte, aliphatische oder aromatische, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis zu 50 C-Atomen, vorzugsweise 2 bis 50 C-Atomen, sind, die gegebenenfalls Halogenatome enthalten können, mit der Maßgabe, dass X^1 bis X^4 nicht so gewählt sind, dass M3 gleich M1 oder M2 ist,

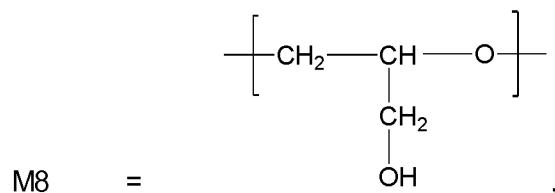
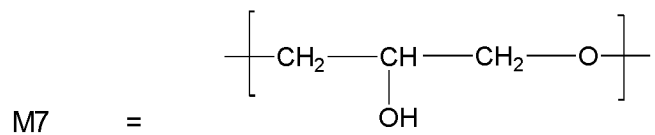


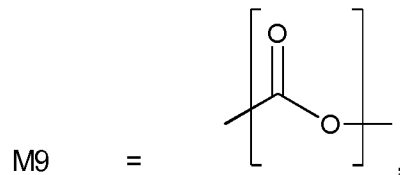
10

wobei Y unabhängig voneinander ein linearer, cyclischer oder verzweigter, aliphatischer oder aromatischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis zu 30 C-Atomen ist, der auch Heteroatome enthalten kann,



15





wobei die Monomere M1 bis M9 in beliebigen Verhältnissen, sowohl blockweise, alternierend oder statistisch angeordnet sein können, als auch einen Verteilungsgradienten aufweisen können und wobei insbesondere die Monomere M1 bis M4 frei permutierbar sind, mit den Maßgaben, dass $i_9 > 0$ ist, dass vorzugsweise mindestens eine Einheit M5 oder M6 enthalten ist, bei der sich an keinem Ende direkt ein Rest J anschließt, und dass zwei Monomereinheiten des Typs M9 nicht aufeinander folgen,

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest J in Formel (I) ein Wasserstoffatom, einen Methyl- oder Acetyl-Rest ist.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe $\sum i_5$ bis $i_9 \geq i + 1$ ist.

7. Verfahren nach Anspruch 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass i_1 größer 0 ist und i_2 , i_3 und i_4 gleich 0 sind.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die verzweigten Polyethercarbonate mit zumindest einer olefinisch ungesättigten Gruppe, dadurch bereitgestellt werden, dass Starter der allgemeinen Formel (II)



mit

X = unabhängig voneinander O, NH, N-Alkyl, N-Aryl oder S,

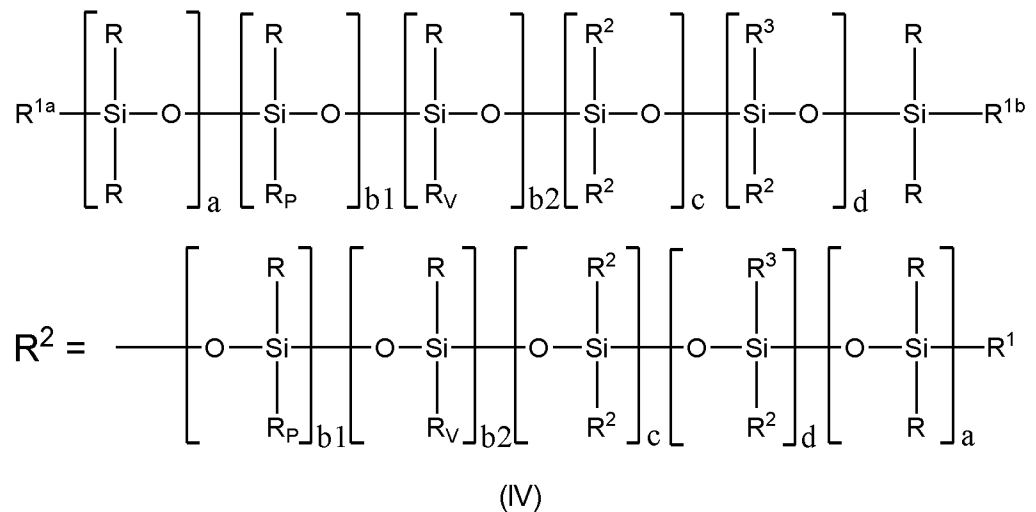
j = 1-10,

und Z wie in Anspruch 4 definiert,

alkoxyliert bzw. polymerisiert werden wobei als (Alkoxylierungs-)Reagenz mindestens ein Glycerincarbonat und ein von Glycerincarbonat verschiedenes Alkylenoxid eingesetzt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Starter (II) eine Alkyl-, Aryl- oder Aralkyl-Verbindung mit $j = 1$ bis 3 ist, die α -hydroxy-funktionell und ω -ungesättigt ist.

5 10. Polysiloxanverbindungen der Formel (IV)



worin

- 10 a unabhängig voneinander 0 bis 2000,
 b1 unabhängig voneinander 0 bis 60,
 b2 unabhängig voneinander 0 bis 60,
 c unabhängig voneinander 0 bis 10,
 d unabhängig voneinander 0 bis 10,
- 15 R mindestens ein Rest aus der Gruppe linearer, cyclischer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis zu 20 C-Atomen oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis zu 20 C-Atomen, ist,
- R^1 unabhängig voneinander R oder $-OR^4$ ist,
 R^{1a} unabhängig voneinander R, R_V , R_P oder $-OR^4$ ist,
- 20 R^{1b} unabhängig voneinander R, R_V , R_P oder $-OR^4$ ist,
 R^3 unabhängig voneinander R oder ein ggf. mit Heteroatomen substituierter, gesättigter oder ungesättigter, organischer Rest, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Alkyl-, Aryl-, Chloralkyl-, Chloraryl-, Fluoralkyl-, Cyanoalkyl-, Acryloxyaryl-, Acryloxyalkyl-, Methacryloxyalkyl-, Methacryloxypropyl- oder Vinyl-Reste ist,
- 25 R^4 unabhängig voneinander Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Methyl-, Ethyl oder Isopropylrest,

5 R_P unabhängig voneinander $-OR^4$, Wasserstoff oder über Si-C-Bindungen gebundene unverzweigte Polyetherreste aus Alkylenoxid-Einheiten mit 1-30 Kohlenstoffatomen, aus Arylenoxid-Einheiten und/oder aus Glycidylether-Einheiten mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht zwischen 200 und 30000 g/mol und/oder über Si-C-Bindungen gebundener aliphatischer und/oder cycloaliphatischer und/oder aromatischer Polyester- oder Polyetheresterrest mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht zwischen 200 und 30000 g/mol,

R_V ein über eine Si-C-Bindung angebundener Rest der Formel (Ia)

10 $-Z'(-X-M1_{i1}-M2_{i2}-M3_{i3}-M4_{i4}-M5_{i5}-M6_{i6}-M7_{i7}-M8_{i8}-M9_{i9}-J_{i10})_i(-X-J)_k$ (Ia)

i = 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5, bevorzugt 2 bis 3

k = 0 bis 9, vorzugsweise 0 bis 5, bevorzugt 1 bis 3

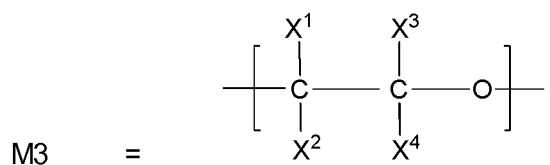
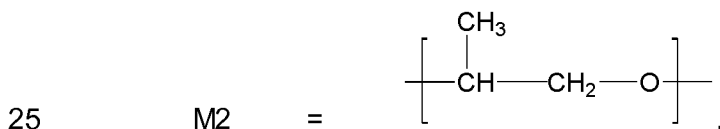
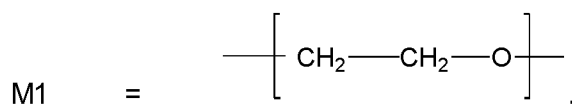
$i + k$ = 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5, besonders bevorzugt von 1 bis 3

15 $i1$ bis $i10$ = jeweils unabhängig voneinander 0 bis 500, vorzugsweise 0 bis 100 und insbesondere bevorzugt 0,1 bis 30

X = gleich oder verschieden O, NH, N-Alkyl, N-Aryl oder S,

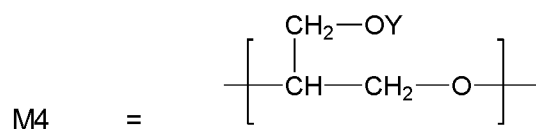
Z' = beliebiger organischer Rest,

20 J unabhängig voneinander Wasserstoff, ein linearer, cyclischer oder verzweigter, aliphatischer oder aromatischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis zu 30 C-Atomen, ein Carbonsäurerest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen oder ein mit Heteroatomen substituierter, funktioneller, organischer, gesättigter oder ungesättigter Rest,

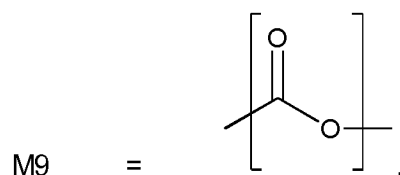
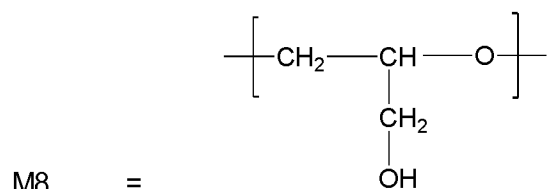
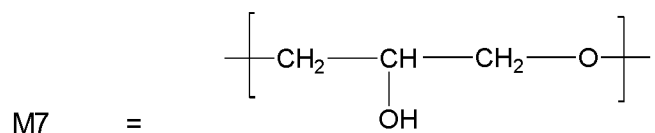
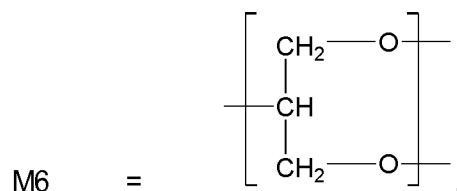
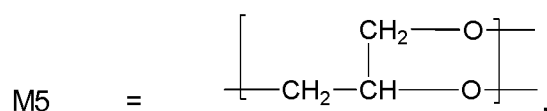


wobei X^1 bis X^4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder lineare, cyclische oder verzweigte, aliphatische oder aromatische, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis zu 50 C-Atomen, vorzugsweise 2 bis 50 C-

Atomen, sind, die gegebenenfalls Halogenatome enthalten können, mit der Maßgabe, dass X^1 bis X^4 nicht so gewählt sind, dass M3 gleich M1 oder M2 ist,



wobei Y unabhängig voneinander ein linearer, cyclischer oder verzweigter, aliphatischer oder aromatischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis zu 30 C-Atomen ist, der auch Heteroatome enthalten kann,



wobei die Monomere M1 bis M9 in beliebigen Verhältnissen, sowohl blockweise, alternierend oder statistisch angeordnet sein können, als auch einen Verteilungsgradienten aufweisen können und wobei insbesondere die Monomere M1 bis M4 frei permutierbar sind, mit den Maßgaben, dass mindestens ein Rest R_v vorhanden ist, $i_9 > 0$ ist, dass vorzugsweise mindestens eine Einheit M5 oder M6 enthalten ist, bei der sich an keinem Ende direkt ein Rest J anschließt, und dass zwei Monomereinheiten des Typs M9 nicht aufeinander folgen,

wobei im Mittel mindestens ein Rest R_v pro Molekül der Formel (IV) vorhanden ist,

mit der Maßgabe, dass die Summe aus b_1 und $b_2 = b$ ist, dass pro Molekül der Formel (IV) die mittlere Anzahl $\sum a$ der D-Einheiten pro Molekül nicht größer als 2000, und die mittlere Anzahl $\sum b$ der R_P und R_V tragenden Einheiten pro Molekül nicht größer als 100 ist, die mittlere Anzahl $\sum c+d$ pro Molekül nicht größer als 20 ist, und
5 gemittelt über alle erhaltenen Verbindungen der Formel (IV) höchstens 20 mol%, der Reste R_P , R^1 , R^{1a} oder R^{1b} , vom Typ $-OR^4$ sind.

11. Polysiloxanverbindungen gemäß Anspruch 10, erhältlich nach zumindest einem der Verfahren der Ansprüche 1 bis 9.
- 10 12. Polysiloxanverbindungen gemäß Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass $\sum i_5 + i_6 \geq i + 1$ ist.
13. Polysiloxanverbindungen gemäß zumindest einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R_V mindestens eine Struktureinheit aufweist, die dadurch entsteht, dass die Monomereinheit M9 direkt mit einer Einheit ausgewählt aus M5, M6, M7 oder M8 verknüpft ist.
- 15 14. Verwendung von Polysiloxanverbindungen gemäß zumindest einem der Ansprüche 10 bis 13 als grenzflächenaktive Substanz, als Additiv für keramische Formulierungen, als Additiv in Beschichtungsmitteln, polymeren Formmassen oder Thermoplasten, als Vernetzer und als Additiv für Polyurethanverbindungen, bei der Herstellung von Farben, Lacken, Klebstoffen, als Träger von Katalysatoren oder in der biomedizinischen Technik allgemein oder als Zusatzstoff für kosmetische Formulierungen und
20 Reinigungsmitteln.
- 25 15. Zusammensetzungen, insbesondere Beschichtungsmittel, polymere Formmassen oder Thermoplaste, enthaltend 0,1 - 10 Gew.-% an Polysiloxanverbindungen gemäß einem der Ansprüche 10 bis 13.

30

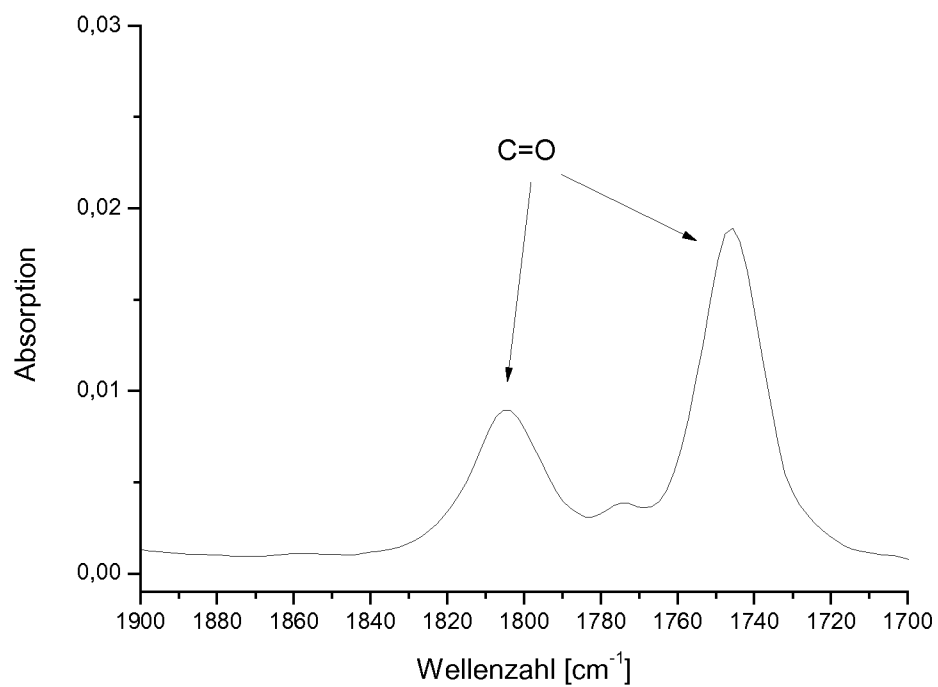


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/062976

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G65/00
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

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/003610 A1 (BYK CHEMIE GMBH [DE]; JAUNKY WOJCIECH [DE]; FRANK ALBERT [DE]; BOEGERS) 14 January 2010 (2010-01-14) claims 1-18; examples 1-11 -----	1-15
X	WO 2010/003611 A1 (BYK CHEMIE GMBH [DE]; JAUNKY WOJCIECH [DE]; GERTZEN BAERBEL [DE]; FRAN) 14 January 2010 (2010-01-14) claims 1-16; examples 1-20 -----	1-15
X	WO 2009/112418 A1 (MOMENTIVE PERFORMANCE MAT INC [DE]; LANGE HORST [DE]; WAGNER ROLAND [D]) 17 September 2009 (2009-09-17) claims 1-39; examples 1-10 ----- -/-	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 application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 September 2012

Date of mailing of the international search report

14/09/2012

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

Kositza, Matthias

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/062976

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/063531 A1 (EVONIK GOLDSCHMIDT GMBH [DE]; SCHUBERT FRANK [DE]; HENNING FRAUKE [DE]) 10 June 2010 (2010-06-10) claims 1-20; examples 1-2 -----	1-15
X	EP 2 194 086 A1 (EVONIK GOLDSCHMIDT GMBH [DE]) 9 June 2010 (2010-06-09) claims 1-15; examples 1-12 -----	1-15
X	EP 2 196 487 A1 (EVONIK GOLDSCHMIDT GMBH [DE]) 16 June 2010 (2010-06-16) claims 1-14; examples 1-5 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/062976

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010003610	A1	14-01-2010	DE 102008032066 A1	14-01-2010
			EP 2297229 A1	23-03-2011
			JP 2011527350 A	27-10-2011
			US 2011185947 A1	04-08-2011
			WO 2010003610 A1	14-01-2010

WO 2010003611	A1	14-01-2010	CA 2729755 A1	14-01-2010
			CN 102089355 A	08-06-2011
			DE 102008032064 A1	14-01-2010
			EP 2297230 A1	23-03-2011
			JP 2011527351 A	27-10-2011
			KR 20110039336 A	15-04-2011
			US 2011294933 A1	01-12-2011
			WO 2010003611 A1	14-01-2010

WO 2009112418	A1	17-09-2009	AT 543854 T	15-02-2012
			CN 102015832 A	13-04-2011
			DE 102008013584 A1	17-09-2009
			EP 2257586 A1	08-12-2010
			JP 2011517708 A	16-06-2011
			KR 20100134653 A	23-12-2010
			US 2011039948 A1	17-02-2011
			WO 2009112418 A1	17-09-2009

WO 2010063531	A1	10-06-2010	CN 102209744 A	05-10-2011
			EP 2352779 A1	10-08-2011
			JP 2012511067 A	17-05-2012
			US 2011245412 A1	06-10-2011
			WO 2010063531 A1	10-06-2010

EP 2194086	A1	09-06-2010	CA 2688022 A1	05-06-2010
			CN 101747836 A	23-06-2010
			DE 102009022628 A1	10-06-2010
			EP 2194086 A1	09-06-2010
			JP 2010132903 A	17-06-2010
			US 2010184913 A1	22-07-2010

EP 2196487	A1	16-06-2010	CN 101891894 A	24-11-2010
			DE 102008043245 A1	06-05-2010
			EP 2196487 A1	16-06-2010
			US 2010105843 A1	29-04-2010

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08G65/00
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C08G

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

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

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2010/003610 A1 (BYK CHEMIE GMBH [DE]; JAUNKY WOJCIECH [DE]; FRANK ALBERT [DE]; BOEGERS) 14. Januar 2010 (2010-01-14) Ansprüche 1-18; Beispiele 1-11 -----	1-15
X	WO 2010/003611 A1 (BYK CHEMIE GMBH [DE]; JAUNKY WOJCIECH [DE]; GERTZEN BAERBEL [DE]; FRAN) 14. Januar 2010 (2010-01-14) Ansprüche 1-16; Beispiele 1-20 -----	1-15
X	WO 2009/112418 A1 (MOMENTIVE PERFORMANCE MAT INC [DE]; LANGE HORST [DE]; WAGNER ROLAND [D]) 17. September 2009 (2009-09-17) Ansprüche 1-39; Beispiele 1-10 -----	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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. September 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14/09/2012

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

Kositza, Matthias

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2010/063531 A1 (EVONIK GOLDSCHMIDT GMBH [DE]; SCHUBERT FRANK [DE]; HENNING FRAUKE [DE]) 10. Juni 2010 (2010-06-10) Ansprüche 1-20; Beispiele 1-2 -----	1-15
X	EP 2 194 086 A1 (EVONIK GOLDSCHMIDT GMBH [DE]) 9. Juni 2010 (2010-06-09) Ansprüche 1-15; Beispiele 1-12 -----	1-15
X	EP 2 196 487 A1 (EVONIK GOLDSCHMIDT GMBH [DE]) 16. Juni 2010 (2010-06-16) Ansprüche 1-14; Beispiele 1-5 -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/062976

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2010003610 A1	14-01-2010	DE 102008032066 A1 EP 2297229 A1 JP 2011527350 A US 2011185947 A1 WO 2010003610 A1	14-01-2010 23-03-2011 27-10-2011 04-08-2011 14-01-2010
WO 2010003611 A1	14-01-2010	CA 2729755 A1 CN 102089355 A DE 102008032064 A1 EP 2297230 A1 JP 2011527351 A KR 20110039336 A US 2011294933 A1 WO 2010003611 A1	14-01-2010 08-06-2011 14-01-2010 23-03-2011 27-10-2011 15-04-2011 01-12-2011 14-01-2010
WO 2009112418 A1	17-09-2009	AT 543854 T CN 102015832 A DE 102008013584 A1 EP 2257586 A1 JP 2011517708 A KR 20100134653 A US 2011039948 A1 WO 2009112418 A1	15-02-2012 13-04-2011 17-09-2009 08-12-2010 16-06-2011 23-12-2010 17-02-2011 17-09-2009
WO 2010063531 A1	10-06-2010	CN 102209744 A EP 2352779 A1 JP 2012511067 A US 2011245412 A1 WO 2010063531 A1	05-10-2011 10-08-2011 17-05-2012 06-10-2011 10-06-2010
EP 2194086 A1	09-06-2010	CA 2688022 A1 CN 101747836 A DE 102009022628 A1 EP 2194086 A1 JP 2010132903 A US 2010184913 A1	05-06-2010 23-06-2010 10-06-2010 09-06-2010 17-06-2010 22-07-2010
EP 2196487 A1	16-06-2010	CN 101891894 A DE 102008043245 A1 EP 2196487 A1 US 2010105843 A1	24-11-2010 06-05-2010 16-06-2010 29-04-2010