



(10) **DE 10 2013 206 883 A1** 2014.10.23

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2013 206 883.2**

(22) Anmeldetag: **17.04.2013**

(43) Offenlegungstag: **23.10.2014**

(51) Int Cl.: **C08G 65/26 (2006.01)**

C08G 65/22 (2006.01)

C08G 77/46 (2006.01)

C09J 171/00 (2006.01)

C09K 3/10 (2006.01)

C08L 71/00 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

C08L 53/00 (2006.01)

(71) Anmelder:

Evonik Industries AG, 45128 Essen, DE

(72) Erfinder:

**Lobert, Matthias, Dr., 45309 Essen, DE; Ferenz,
Michael, Dr., 45147 Essen, DE; Lewin, Anke, Dr.,
40215 Düsseldorf, DE; Schubert, Frank, Dr., 47506
Neukirchen-Vluyn, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Alkoxysilylhaltige Klebdichtstoffe mit intrinsisch reduzierter Viskosität**

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind spezielle Alkoxylierungsprodukte, ein Verfahren zu deren Herstellung, Zusammensetzungen, die diese Alkoxylierungsprodukte enthalten, sowie deren Verwendung.

Beschreibung

[0001] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind spezielle Alkoxlierungsprodukte, ein Verfahren zu deren Herstellung, Zusammensetzungen, die diese Alkoxylierungsprodukte enthalten sowie deren Verwendung, insbesondere als alkoxyisilylgruppenhaltige Kleb- und Dichtstoffe.

[0002] In einer Vielzahl von Arbeitsvorgängen und Fertigungsprozessen spielt die Verwendung von Klebstoffen und Klebdichtstoffen, welche zusätzlich eine abdichtende Funktion erfüllen, eine zunehmend wichtige Rolle. Diese Verfahren bieten gegenüber anderen Fügeverfahren, wie beispielsweise dem Schweißen oder Nieten, Vorteile hinsichtlich Gewicht und Kosten, aber auch Vorteile bei der Spannungsübertragung zwischen den Fügeteilen.

[0003] Gegenüber dem Fügen von unterschiedlichen Materialien hat Kleben zudem den Vorteil, dass es, insbesondere bei der Verwendung von elastischen Klebstoffen, das unterschiedliche Verformungsverhalten und Differenzen in thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Materialien ausgleichen kann, und so das Fügen solcher Materialkombinationen erst ermöglicht.

[0004] Es finden sich in der Literatur verschiedene Beispiele für elastische Klebstoffe. Insbesondere haben in den letzten Jahren Klebstoffe auf Basis sogenannter silanmodifizierter Polymere aufgrund ihrer universellen Einsetzbarkeit eine breite Anwendung gefunden. Viele Beispiele in der Literatur befassen sich mit der Formulierung von Kleb-, Klebdichtstoff und Dichtstoffsystemen für eine Vielzahl von Anwendungen. Hier seien nur beispielhaft die Schriften WO 2006/136211 A1, EP 1036807 B1 und WO 2010/004038 A1 genannt, in denen die grundlegenden Konzepte der nach dem Stand der Technik üblichen Formulierungsbestandteile und Formulierungstechniken dargestellt sind. Üblicherweise handelt es sich bei dem verwendeten Basispolymer um einen Polyether, welcher in unterschiedlichen Verfahren mit feuchtigkeitsvernetzenden terminalen Alkoxyisilylgruppen versehen wurde. Zu dieser Produktgruppe gehören sowohl die von der Firma Kaneka unter dem Namen MS Polymer[®] vertriebenen silylierten Polyether, als auch die sogenannten silylierten Polyurethane (SPUR[®] Produkte, beispielsweise Desmoseal[®] S, Bayer Materials Science).

[0005] Die Verwendung von Polyether-Backbones in diesen Produkten ist vor allem aufgrund ihrer geringen Glasübergangstemperatur und den somit auch bei niedrigen Temperaturen gewährleisteten elastischen Verformungscharakteristiken von Vorteil. Allerdings haben insbesondere die silylierten Polyether, wie in den Schriften JP 09012863, JP 09012861 und JP 07062222 beschrieben, aufgrund ihrer bei Einsatzbedingungen schwachen intermolekularen Wechselwirkung und der damit verbundenen reduzierten intermolekularen Übertragung von Kräften, nicht das optimale Profil für den Einsatz in Kleb- oder Dichtstoffen.

[0006] Silylierte Polyurethane, wie in DE 69831518 (WO 98/47939 A1) beschrieben, sind hier eindeutig im Vorteil, da die Urethanfunktionen und die je nach Produkt ebenfalls vorhandenen Harnstoff-Funktionen eine starke intermolekulare Kraftübertragung und somit hohe Festigkeiten der Verklebungen ermöglichen. Allerdings sind auch silylierte Polyurethane mit den Polyurethan-assoziierten Problemen, wie beispielsweise die fehlende Temperatur- und Vergilbungsbeständigkeit, sowie die für einige Anwendungen nicht ausreichende UV-Stabilität, behaftet.

[0007] Neben den in den beiden vorherigen Abschnitten diskutierten Nachteilen, weisen alle bisher diskutierten Verbindungen eine weitere in vielen Fällen nachteilige Eigenschaft auf. Alle diskutierten Produkte basieren auf hochmolekularen Polyetherstrukturen von größer 4 000 g/mol und bringen somit auch eine erhöhte Viskosität einher. Die Viskosität ist in vielen Fällen so hoch, dass die Formulierung der jeweiligen Produkte erschwert wird.

[0008] Es besteht also ein Bedarf an alkoxyisilylmodifizierten Polymeren, die die zuvor beschriebenen Vorteile dieser Produktklasse uneingeschränkt beibehalten, aber gleichzeitig eine deutlich geringere Viskosität aufweisen und somit vorteilhafter verarbeitbar sind.

[0009] Es hat nicht an Versuchen gefehlt dieser Schwäche, insbesondere der silylierten Polyether, durch Formulierungstricks entgegenzuwirken. So ist vor allem der Zusatz von Weichmachern zu dem silylierten Basispolymer eine weit verbreitete Möglichkeit niedrigviskosere und leichter verarbeitbare alkoxyisilyl-funktionelle Polymere zu generieren. Weiterhin kann das Eigenschaftsprofil durch den Einsatz von Reaktivverdünnern modifiziert werden, wie in WO 2011/000843 A2 (US 2012/108730 A1) beschrieben.

[0010] Dieser Lösungsansatz ist jedoch nur bedingt akzeptiert, da dem Formulierer, welcher das Basispolymer formuliert, durch die zwingende Zugabe bestimmter Komponenten, die die Viskosität der Formulierung beeinflussen sollen, ein wichtiger Freiheitsgrad, nämlich die freie Formulierung nach seinen Wünschen zu modifizieren, genommen wird.

[0011] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es somit, alkoxy-silyl-modifizierte Polymere herzustellen, welche auch ohne Zuhilfenahme von weiteren Stoffen, wie beispielsweise Weichmachern oder Reaktivverdünnern, niedrigere Viskositäten aufweisen, als vergleichbare bekannte alkoxy-silyl-modifizierte Polymere. Weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein einfaches Verfahren zur Herstellung solcher Verbindungen bereitzustellen, sowie die Bereitstellung von härtbaren Zusammensetzungen basierend auf derartigen Basispolymeren.

[0012] Diese Aufgabe wurde gelöst durch alkoxy-silyl-modifizierte Polymere mit intrinsisch reduzierter Viskosität.

[0013] Unter alkoxy-silyl-modifizierten Polymeren mit intrinsisch reduzierter Viskosität werden im Rahmen dieser Patentanmeldung solche alkoxy-silyl-modifizierten Polymere verstanden, welche eine reduzierte Viskosität gegenüber vergleichbaren, im Stand der Technik bekannten alkoxy-silyl-modifizierten Polymeren aufweisen und deren reduzierte Viskosität nicht auf dem Zusatz einer oder mehrerer Hilfskomponenten zu dem Polymer (nach dessen Herstellung) beruht, sondern dessen reduzierte Viskosität intrinsisch also „von innen heraus“ hervorgerufen wird. Unter den Ausdruck reduzierte Viskosität, fallen im Rahmen dieser Patentanmeldung, alle Viskositäten, die um mindestens 5 % verringert, bevorzugt um mindestens 10 % verringert sind, bezogen auf die Viskosität eines alkoxy-silyl-modifizierten Polymers mit intrinsisch reduzierter Viskosität gegenüber vergleichbaren, alkoxy-silyl-modifizierten Polymeren, bei gleichen Messbedingungen. Alkoxy-silyl-modifizierte Polymere mit intrinsisch reduzierter Viskosität können bevorzugt nach dem im Rahmen dieser Erfindung beschriebenen Verfahren erhalten werden.

[0014] Überraschenderweise wurde gefunden, dass alkoxy-silyl-modifizierte Polymere mit intrinsisch reduzierter Viskosität erhalten werden können, wenn Glycidylether mit verzweigtem Strukturelement als Monomere Einheiten (Copolymer) zur Herstellung alkoxy-silyl-modifizierter Polymere eingesetzt werden. Für das erfindungsgemäße Verfahren bedeutet dies insbesondere, dass während des Alkoxylierungsschritts der Herstellung Glycidylether mit verzweigtem Strukturelement zugesetzt (bzw. einreagiert) werden. Die Viskosität der Produkte ist deutlich reduziert im Vergleich zu analogen Polymeren ohne Gehalt von Glycidylethern mit verzweigtem Strukturelement. Dies hat insbesondere den Vorteil, dass dem erfindungsgemäßen Polymer zum Erhalt einer guten Fließfähigkeit keine weiteren viskositätsreduzierenden Hilfskomponenten zugeführt werden müssen, was Kosten reduziert, die Handhabung des Polymers deutlich vereinfacht und zudem eine freiere Formulierbarkeit der erfindungsgemäßen Polymere ermöglicht. Darüber hinaus erleichtert die bessere Fließfähigkeit das Herstellungsverfahren in besonders hohem Maße, da auch hier ohne die Notwendigkeit von viskositätsreduzierenden Hilfskomponenten Kosten gesenkt und ein Zugabeschritt von viskositätsreduzierenden Hilfskomponenten eingespart werden kann.

[0015] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind deshalb Alkoxylierungsprodukte mit intrinsisch reduzierter Viskosität der Formel (I) wie nachfolgend beschrieben.

[0016] Des Weiteren ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Alkoxylierungsprodukten mit intrinsisch reduzierter Viskosität der Formel (I) Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0017] Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Zusammensetzungen enthaltend Alkoxylierungsprodukte mit intrinsisch reduzierter Viskosität der Formel (I) sowie deren Verwendung, insbesondere die Verwendung dieser Alkoxylierungsprodukte in härtbaren Zusammensetzungen.

[0018] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, das Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung 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 können. Werden im Rahmen der vorliegenden Beschreibung Dokumente zitiert, so soll deren Inhalt, insbesondere bezüglich der in Bezug genommenen Sachverhalte vollständig zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Erfindung gehören. Werden nachfolgend Angaben in Prozent gemacht, so handelt es sich, wenn nicht anders angegeben um

Angaben in Gewichts-%. Werden nachfolgend Mittelwerte angegeben, so handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um das Zahlenmittel. Werden nachfolgend Stoffeigenschaften, wie z. B. Viskositäten oder ähnliches angegeben, so handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um die Stoffeigenschaften gemessen bei 25 °C. Die Viskosität wird bei einer Temperatur von 25 °C mit einer Scherrate von 10 1/s mit einem MCR 301 Rheometer der Firma Anton Paar bestimmt.

[0019] Alkoxylierungsprodukte im Sinne der vorliegenden Erfindung sind solche Reaktionsprodukte, die z. B. durch die Reaktion einer OH-Gruppe(n) tragenden Starters mit Propylenoxid, einem oder mehreren Glycidylether(n) mit verzweigtem Strukturelement, einer oder mehrerer Epoxidgruppen enthaltenden Alkoxysilylverbindung(en) und, je nach Ausführungsform einem oder mehreren Comonomeren durch Doppelmetallcyanidkatalysatoren (DMC-Katalysatoren), nach EP 2093244 (US 2010/0041910) und den in EP 2415796 (US 2012/028022) und EP 2415797 (US 2012/029090) beschriebenen Nachbehandlungsverfahren, sowie der noch unveröffentlichten Anmeldeschrift DE 10 2012 203737, hergestellt werden können

[0020] Der hydrophile oder hydrophobe Charakter des finalen alkoxy-silyl-funktionellen Polymers mit intrinsisch reduzierter Viskosität kann durch Art und Aufbau des OH-Gruppe(n) tragenden Starters und/oder durch ein oder mehrere Comomere, die während der Synthese eingebracht werden, eingestellt werden.

[0021] Nach der EP 2 093 244, deren Offenbarung in Bezug auf die dort offenbarten Strukturen hiermit vollumfänglich als Teil dieser Beschreibung eingebracht wird, konnten erstmals Alkoxy-silylgruppen tragende Alkoxylierungsprodukte hergestellt werden, die im Gegensatz zum bis dahin bekannten Stand der Technik Alkoxy-silylgruppen entlang der Polyetherkette blockartig oder statistisch verteilt aufweisen und nicht nur an den Termini der Kette lokalisiert sind. Weiterhin zeichnen sich diese Verbindungen durch eine reaktionsbedingt endständige OH-Gruppe aus.

[0022] Aus dem Vorhandensein der OH-Gruppe und den hydrolyseempfindlichen Alkoxy-silylgruppen in einem Molekül rührt die intrinsische Reaktivität der Verbindungen und leichte Vernetzbarkeit unter Bildung dreidimensionaler polymerer Netzwerke her. Allerdings haben Versuche auch gezeigt, dass die Reaktivität der OH-Gruppe gegebenenfalls zu hoch liegt, um eine für die Anforderungen die an 1-Komponentige Kleb- und Dichtstoffformulierungen ausreichende Lagerstabilität zu erreichen. Unter Lagerstabilität wird in diesem Kontext die Stabilität gegen Vernetzung bzw. Vergelung der fertigen, Katalysator enthaltenden, Formulierung bei Lagerung in einer marktüblichen Dickwandkartusche verstanden. Zu den genannten Verbindungen gehören insbesondere solche der Formel (I).

[0023] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Begriff Alkoxylierungsprodukte oder Polyether sowohl Polyether, Polyetherole, Polyetheralkohole, Polyetheresterole aber auch Polyethercarbonatole, die gegebenenfalls synonym zueinander verwendet werden. Dabei ist nicht erforderlich, dass der Ausdruck „Poly“ damit einhergehen muss, dass es sich um eine Vielzahl von Etherfunktionalitäten oder Alkoholfunktionalitäten im Molekül oder Polymer handelt. Vielmehr wird dadurch nur angedeutet, dass zumindest Wiederholungseinheiten einzelner Monomerbausteine oder aber Zusammensetzungen vorliegen, die eine höhere Molmasse und zudem auch noch eine gewisse Polydispersität aufweisen.

[0024] Das Wortfragment „Poly“ umfasst im Zusammenhang mit dieser Erfindung nicht nur ausschließlich Verbindungen mit zumindest 3 Wiederholungseinheiten eines oder mehrerer Monomere im Molekül, sondern insbesondere auch solche Zusammensetzungen von Verbindungen, die eine Molekulargewichtsverteilung aufweisen und dabei ein mittleres Molekulargewicht von mindestens 200 g/mol besitzen. Bei dieser Definition ist dem Umstand Rechnung getragen, dass es auf dem betrachteten Gebiet der Technik üblich ist, solche Verbindungen bereits als Polymere zu bezeichnen, auch wenn sie nicht einer Polymerdefinition analog OECD- oder REACH-Richtlinien zu genügen scheinen.

[0025] Die verschiedenen Fragmente in den nachfolgenden Formeln (Ia) und (II) können statistisch verteilt sein. Statistische Verteilungen können blockweise aufgebaut sein mit einer beliebigen Anzahl an Blöcken und einer beliebigen Sequenz oder sie können einer randomisierten Verteilung unterliegen, sie können auch alternierend aufgebaut sein oder auch über die Kette einen Gradienten bilden, insbesondere können sie auch alle Mischformen bilden, bei denen gegebenenfalls Gruppen unterschiedlicher Verteilungen aufeinander folgen können. Die Formeln (I), (Ia) und (II), beschreiben Polymere, die eine Molgewichtsverteilung aufweisen. Daher stellen die Indizes das numerische Mittel über alle Monomereinheiten dar.

[0026] Die in den Formeln verwendeten Indexzahlen a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, l, m, n, o, p, q, r, s, t, u, v, w, x und y sowie die Wertbereiche der angegebenen Indizes können als Mittelwerte der möglichen statistischen

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

[0027] Die erfindungsgemäßen Alkoxylierungsprodukte mit intrinsisch reduzierter Viskosität, die die Strukturelemente der Formel (I) enthalten



Formel (I)

zeichnen sich dadurch aus, dass die Fragmente M, D, T, Q nicht untereinander, sondern über die Gruppen UR und/oder AP miteinander verknüpft sind, und die Gruppen UR und AP nicht untereinander verknüpft sind, sondern dementsprechend über die Fragmente M, D, T oder Q miteinander verknüpft sind. Für die Indices gilt:

i = 0 bis 16, bevorzugt 1 bis 12, besonders bevorzugt 2 bis 6

j = 0 bis 10, bevorzugt 1 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 6, insbesondere bevorzugt größer, gleich 1

k = 0 bis 6, bevorzugt größer 0 bis 4, insbesondere 0,5 bis 2,

l = 0 bis 4, bevorzugt größer 0 bis 3, insbesondere 0,5 bis 2,

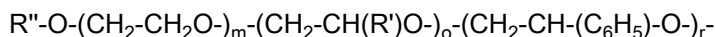
u = 0 bis 17, bevorzugt 1 bis 15, mehr bevorzugt 2 bis 10, insbesondere 2 bis 8,

v = 0 bis 6, bevorzugt größer 0 bis 4, insbesondere 0,1 bis 2.

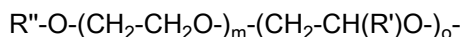
mit der Maßgabe, dass $i + j + k + l > 1$ ist,

wobei für M die folgenden Alternativen gelten:

M ist unabhängig voneinander ein Sauerstoffradikal tragender Kohlenwasserstoffrest mit einer minimalen numerischen Molmasse von 88 g/mol, welcher gegebenenfalls durch Heteroatome unterbrochen sein kann, bevorzugt gesättigte oder ungesättigte, lineare oder verzweigte organische Kohlenwasserstoffreste, die als Heteroatome O, N und / oder S enthalten, besonders bevorzugt ein Polyether, bevorzugt mit 8 bis 400 Kohlenstoffatomen, insbesondere bevorzugt ein Kohlenwasserstoffrest der Formel



oder



mit

m = 0 bis 200, vorzugsweise 8 bis 100, besonders bevorzugt 10 bis 50

o = 0 bis 200, vorzugsweise 8 bis 100, besonders bevorzugt 10 bis 50

r = 0 bis 100, vorzugsweise 1 bis 10,

R' = unabhängig voneinander eine unsubstituierte oder gegebenenfalls substituierte, beispielsweise mit Alkylresten, Arylresten oder Halogenalkyl- oder Halogenarylresten substituierte, Alkyl- oder Arylgruppe mit insgesamt 1 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise eine Methyl- oder Ethylgruppe, bevorzugt eine Methylgruppe und

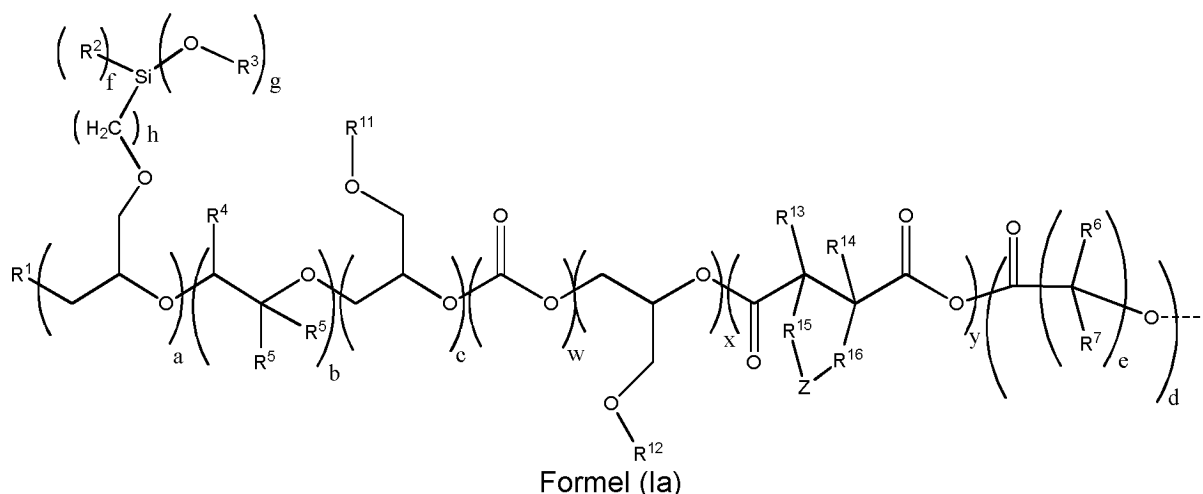
R'' = unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, eine Gruppe-C(O)-R''' mit R''' = Alkylrest, eine Gruppe -CH₂-O-R', eine Alkylarylgruppe, wie z. B. eine Benzylgruppe, die Gruppe -C(O)NH-R', die Gruppe C(O)-OR', mit R' wie vorab definiert, vorzugsweise einen Methyl- oder Acetylrest bedeutet,

oder M ist eine gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, deren Kette durch Sauerstoff unterbrochen sein kann und weiter funktionelle Gruppen tragen kann wie z.B. Carboxylgruppen gegebenenfalls mit Alkoholen wie z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol oder Hexanol verestert, Hydroxygruppen gegebenenfalls mit Säuren wie Essigsäure, Buttersäure oder (Meth)Acrylsäure bzw. den Polymerisaten der (Meth)Acrylsäure verestert,

oder eine Arylgruppe mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen,

oder eine Alkarylgruppe mit 7 bis 30, bevorzugt 7 bis 20 Kohlenstoffatomen,

oder M ist ein Rest der Formel (Ia) oder der Formel (Ib) oder der Formel (Ic), wobei Formel (Ia)



wobei

a = 0 bis 1000, bevorzugt 1 bis 500, weiter bevorzugt größer 1 bis 100, insbesondere bevorzugt 0 bis 50

b = 0 bis 1000, bevorzugt 1 bis 500, weiter bevorzugt größer 1 bis 400, insbesondere bevorzugt 10 bis 300

c = 0 bis 1000, bevorzugt 1 bis 100, weiter bevorzugt größer 1 bis 80, insbesondere bevorzugt 0 bis 50

d = 0 bis 1000, bevorzugt 1 bis 100, weiter bevorzugt größer 1 bis 80, insbesondere bevorzugt 0 bis 50

w = 0 bis 1000, bevorzugt 1 bis 200, besonders bevorzugt größer 1 bis 100 und insbesondere 0 bis 70 ist,

x = 0 bis 1000, bevorzugt 1 bis 500, weiter bevorzugt größer 1 bis 100, insbesondere bevorzugt 0 bis 50

y = 0 bis 500, bevorzugt 1 bis 300, besonders bevorzugt 2 bis 200 und insbesondere bevorzugt 0 bis 100 ist,

e = 1 bis 10,

f = 0 bis 2

g = 1 bis 3

mit der Maßgabe, dass $g + f = 3$

h = 0 bis 10, bevorzugt 1 bis 6, insbesondere bevorzugt 1, 2 oder 3 mit der Maßgabe, dass die Gruppen mit den Indices a, b, c, d, w, x, und y frei permutierbar über die Molekülkette sind, wobei die Gruppen mit den Indices w und y jeweils nicht auf sich selbst oder auf die jeweils andere Gruppe folgen dürfen

und mit der Maßgabe, dass die verschiedenen Monomereinheiten sowohl der Fragmente mit den Indices a, b, c, d, w, x, und y als auch der Polyoxyalkylenkette des Substituenten R¹ untereinander blockweise aufgebaut sein können, wobei einzelne Blöcke auch mehrfach vorkommen können und untereinander statistisch verteilt sein können, oder aber einer statistischen Verteilung unterliegen und zudem untereinander frei permutierbar, im Sinne von in beliebiger Reihenfolge anzuordnen sind, mit der Einschränkung, dass die Gruppen mit den Indices w und y jeweils nicht auf sich selbst oder auf die jeweils andere Gruppe folgen dürfen,

und wobei

R¹ = unabhängig voneinander ein gesättigter oder ungesättigter, linearer oder verzweigter organischer Kohlenwasserstoffrest ist, der als Heteroatome O, S und / oder N enthalten kann,

bevorzugt enthält der Kohlenwasserstoffrest 1 bis 400 Kohlenstoffatome, bevorzugt 2, oder 4 bis 200 Kohlenstoffatome,

R² = unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl- oder Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-,

R³ = unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-,

R⁴ = unabhängig voneinander ein Wasserstoffradikal, eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Aryl- oder Alkarylgruppe,

bevorzugt Wasserstoff, Methyl-, Ethyl-, Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Phenyl-, Benzyl-, besonders bevorzugt Wasserstoff, Methyl- oder Ethyl-,

R⁵ = unabhängig voneinander ein Wasserstoffradikal oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Wasserstoff, Methyl- oder Ethyl-, insbesondere bevorzugt Wasserstoff,

oder R⁴ und einer der Reste R⁵ können gemeinsam einen Ring bilden, der die Atome, an die R⁴ und R⁵ gebunden sind, einschließt, bevorzugt enthält dieser Ring 5 bis 8 Kohlenstoffatome,

R⁶ und R⁷ = unabhängig voneinander ein Wasserstoffradikal, eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Aryl- oder Alkarylgruppe und/oder eine Alkoxygruppe, bevorzugt eine Methylgruppe,

R¹¹ = unabhängig voneinander eine gesättigte oder ungesättigte unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 bis 14 Kohlenstoffatomen ist, deren Kette durch Sauerstoff unterbrochen sein kann und weiter funktionelle Gruppen tragen kann wie z.B. Carboxylgruppen gegebenenfalls mit Alkoholen wie z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol oder Hexanol verestert, Hydroxygruppen gegebenenfalls mit

Säuren wie Essigsäure, Buttersäure oder (Meth)Acrylsäure bzw. den Polymerisaten der (Meth)Acrylsäure verestert, oder eine Arylgruppe mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder eine Alkarylgruppe mit 7 bis 30, bevorzugt 7 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt eine Methyl-, Ethyl-, Butyl-, Hexyl-, Octyl-, C₁₂/C₁₄-, Phenyl-, Kresyl-, oder Benzylgruppe oder/und eine Allylgruppe oder ein (Poly)(meth)acrylsäureester ist, besonders bevorzugt handelt es sich um eine Butyl-, C₁₂/C₁₄- oder Benzylgruppe;

R¹² = unabhängig voneinander ein gesättigter oder ungesättigter, aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 30 C-Atomen insbesondere bis 24 C-Atomen, ist, deren Kette durch Sauerstoff unterbrochen sein kann und weitere funktionelle Gruppen tragen kann wie beispielsweise Carboxylgruppen oder Hydroxygruppen, wobei die Carboxylgruppen gegebenenfalls mit Alkoholen, bevorzugt mit Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol oder Hexanol, verestert sein können, und die Hydroxygruppen gegebenenfalls mit Säuren, bevorzugt mit Essigsäure, Neodecansäure oder Buttersäure verestert sein können, und/oder eine Arylgruppe mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, und/oder eine Alkarylgruppe mit 7 bis 30, bevorzugt 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, mit der Maßgabe, dass mindestens ein verzweigtes Strukturelement enthalten sein muss, wobei verzweigtes Strukturelement im Sinne der vorliegenden Erfindung alle nicht linearen substituierten oder unsubstituierten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffreste umfasst, die mindestens ein Kohlenstoffatom aufweisen, das an mindestens drei weitere Kohlenstoffatome gebunden ist, wobei die Kohlenwasserstoffreste des verzweigten Strukturelements gegebenenfalls durch Heteroatome unterbrochen sein können, mit der Einschränkung, dass aromatische und aliphatische Zyklen nicht als verzweigtes Strukturelement anzusehen sind, bevorzugt ist R¹² eine iso-Butyl-, tert-Butyl-, 2-Pentyl-, 3-Pentyl-, 2-Methylbutyl-, 3-Methylbutyl-, 2-Methyl-2-butyl-, 3-Methyl-2-butyl-, 2,2-Dimethylpropyl-, 2-Ethylhexyl-, 2-Propylheptyl-, 2-Butyloctanyl-, 2-Methylundecyl-, 2-Propylnonyl-, 2-Ethyldecyl-, 2-Pentylheptyl-, 2-Hexyldecyl-, 2-Butyltetradecyl-, 2-Dodecylhexadecyl-, 2-Tetradecyloctadecyl-, 3,5,5-Trimethylhexyl-, Isononanyl-, Isotridecyl-, Isomyristyl-, Isostearyl-, Triphenylmethyl-, C(O)-(CH₂)₅-C-(CH₃)₃ (Rest der Neodecansäure) oder 2-Octyldodecylgruppe, besonders bevorzugt eine iso-Butyl-, tert-Butyl-, 2-Ethylhexyl-, 3,5,5-Trimethylhexyl-, Isononanyl-, Isotridecyl-, C(O)-(CH₂)₅-C-(CH₃)₃ (Rest der Neodecansäure)-gruppe, ganz besonders bevorzugt eine iso-Butyl-, -C(O)-(CH₂)₅-C-(CH₃)₃ (Rest der Neodecansäure), 3,5,5-Trimethylhexyl-, Isononanyl-, Isotridecyl- oder 2-Ethylhexylgruppe, insbesondere iso-Butyl-, C(O)-(CH₂)₅-C-(CH₃)₃ (Rest der Neodecansäure, erhältlich beispielsweise als Cardura E 10 P bei Momentive) oder 2-Ethylhexylgruppe,

wobei für den Fall, dass R¹¹ bereits eine Verzweigung auf Basis der Methacrylsäure oder Polymerisate der Methacrylsäure enthält, mindestens eine weitere Verzweigung gemäß R¹² enthalten sein muss, um die erfindungsgemäßen Viskositätseffekte erzielen zu können;

R¹³, R¹⁴ = unabhängig voneinander Wasserstoff und/oder ein organischer Rest, bevorzugt Alkyl-, Alkenyl-, Alkyliden, Alkoxy-, Aryl- und/oder Aralkylgruppen, oder gegebenenfalls können R¹³ und/oder R¹⁴ auch nicht vorhanden sein, wobei wenn R¹³ und R¹⁴ nicht vorhanden sind, statt der Reste R¹³ und R¹⁴ eine C=C Doppelbindung vorhanden ist,

das überbrückende Fragment Z kann vorhanden oder nicht vorhanden sein, ist das überbrückende Fragment Z nicht vorhanden so sind,

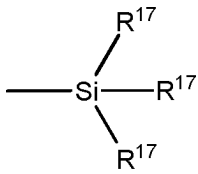
R¹⁵ und R¹⁶ = unabhängig voneinander Wasserstoff und/oder ein organischer Rest, bevorzugt Alkyl-, Alkenyl-, Alkyliden, Alkoxy-, Aryl- und/oder Aralkylgruppen, wobei für den Fall, dass einer der Reste R¹³ oder R¹⁴ nicht vorhanden ist, der jeweilige geminale Rest (also R¹⁵ wenn R¹³ nicht vorhanden ist und R¹⁶ wenn R¹⁴ nicht vorhanden ist) ein Alkylidenrest, bevorzugt Methyliden (=CH₂), ist,

ist das überbrückende Fragment Z vorhanden, so sind

R¹⁵ und R¹⁶ = Kohlenwasserstoffreste, die cycloaliphatisch oder aromatisch über das Fragment Z verbrückt sind, wobei Z einen divalenten Alkyl- oder Alkenylrest darstellt, der weiter substituiert sein kann,

das Fragment mit dem Index y kann beispielsweise durch den Einbau cyclischer Anhydride erhalten werden, bevorzugte cyclische Anhydride sind Succinanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Itaconanhydrid, Glutaranhydrid, Adipinanhydrid, Citraconanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid und Trimellitanhydrid sowie polyfunktionelle Säureanhydride wie Pyromellit-Dianhydrid, Benzophenon-3,3',4,4'-tetracarbonsäure-Dianhydrid, 1,2,3,4-Butantetracarbonsäuredianhydrid oder radikalisch polymerisierte Homo- oder Copolymerisate von Maleinsäureanhydrid mit Ethylen, Isobutylene, Acrylnitril, Vinylacetat oder Styrol, besonders bevorzugte Anhydride sind Succinanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Itaconanhydrid, Glutaranhydrid, Adipinanhydrid, Citraconanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid,

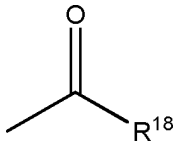
wobei Formel (Ib)



(lb)

mit

R^{17} = unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, gegebenenfalls weiter substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, eine Aryl- oder Alkarylgruppe, bevorzugt Methyl-, Ethyl-, Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Phenyl-, Benzyl-, besonders bevorzugt Methyl- oder Ethyl- ist, wobei Formel (lc):



(lc)

mit R^{18} unabhängig voneinander eine zweibindige lineare oder cyclische, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe, die substituiert sein kann, bevorzugt eine Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Isopropylgruppe, oder eine Arylgruppe, bevorzugt eine Phenylgruppe oder eine mindestens zweifach substituierte Arylgruppe, die bevorzugt mindestens eine weitere Carbonsäurefunktion tragen kann, bevorzugt Acetatrest, Propionatrest, Phthalsäurerest, Hexahydrophthalsäurerest oder Maleinsäurerest, ist

wobei gilt, wenn j, k und l jeweils = 0, dann muss M = Formel (la) sein.

und wobei für die Fragmente D, T und Q gilt:

D ist ein Polyetherrest PE mit t gleich 2,

T ist ein Polyetherrest PE mit t gleich 3 und

Q ist ein Polyetherrest PE mit t gleich 4.

mit

PE ist unabhängig voneinander ein Polyetherrest der Formel $-(D^A)_t-D^X$,

wobei t = 2 bis 4, bevorzugt 2 bis kleiner 4 und

D^X ein t-valenter funktioneller, gesättigter oder ungesättigter, linearer oder verzweigter organischer Kohlenwasserstoffrest ist, der als Heteroatome O, S, Si und / oder N enthalten kann, wobei jeder der Reste D^A kovalent an den Rest D^X gebunden ist, bevorzugt enthält der Kohlenwasserstoffrest 8 bis 1500 Kohlenstoffatome,

bevorzugt ist die Kohlenstoffkette des Kohlenwasserstoffrestes durch Sauerstoffatome unterbrochen,

bevorzugt enthält der Kohlenwasserstoffrest Siliziumatom-haltige Substituenten,

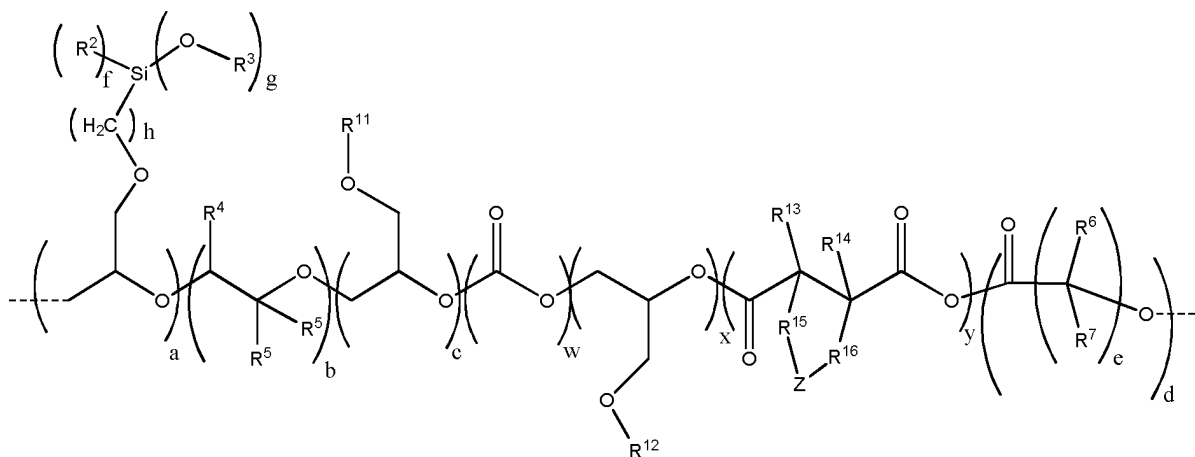
bevorzugt sind die Siliziumatom-haltigen Substituenten Alkoxysilylgruppen,

bevorzugt ist der von Sauerstoffatomen unterbrochene Kohlenwasserstoffrest ein Polyoxyalkylenrest, Polyetherrest und/oder Polyetheralkoxyrest,

oder D^X kann eine einfach oder mehrfach annelierte phenolische Gruppe sein, oder besonders bevorzugt kann

D^X ein t-valenter Rest von einem t-fach hydroxyliertem Alkohol, Polyetherol, Polyesterol, Siloxan, perfluorierten Polyetherol, (poly)-Urethan oder Saccharid, bevorzugt OH-funktionelle Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyetherester oder perfluorierten Polyether und Mischpolymere daraus, insbesondere bevorzugt OH-funktionelle Polyether oder Polyester, sein,

und wobei D^A ein Fragment der Formel (II)



Formel (II)

ist, mit a bis h, w, x und y und R_2 bis R_{16} unabhängig voneinander definiert wie in Formel (Ia), mit der Maßgabe, dass die Summe aller Indizes a aus Formel (Ia) und Formel (II) gleich oder größer 1 sein muss, und wobei die Summe aller Indizes x aus Formel (Ia) und Formel (II) gleich oder größer 1 sein muss.

[0028] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform können die Polyetherreste D mit einer dihydroxy substituierten Verbindung gestartete Polyether sein, die Polyetherreste T können ein mit einer trihydroxy substituierten Verbindung gestartete Polyether sein, die Polyetherreste Q können mit einer tetrahydroxy substituierten Verbindung gestartete Polyether sein und/oder das Fragment M kann ein mit einer monohydroxy substituierten Verbindung gestarteter Polyether sein.

[0029] UR sind unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene divalente Reste der Form

-U-D^C-U-,

oder ein monovalenter Rest der der Form D^D-U-,

oder ein trivalenter Rest der Form D^EU₃,

oder ein tetravalenter Rest der Form D^FU₄,

wobei U eine -C(O)-NH-Gruppe ist, die über den Stickstoff an D^C, D^E, D^F bzw. D^D gebunden ist, und

D^C unabhängig voneinander ein divalenter substituierter oder unsubstituierter, linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, ausgewählt aus Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Alkarylresten, welcher gegebenenfalls durch Heteroatome wie O, N und / oder S unterbrochen sein kann, eine Aryl- oder Alkarylgruppe ist, bevorzugt ist D^C ein divalenter Kohlenwasserstoffrest mit 6–30 Kohlenstoffatomen, insbesondere bevorzugt ist D^C gleich ein Isophoronrest,

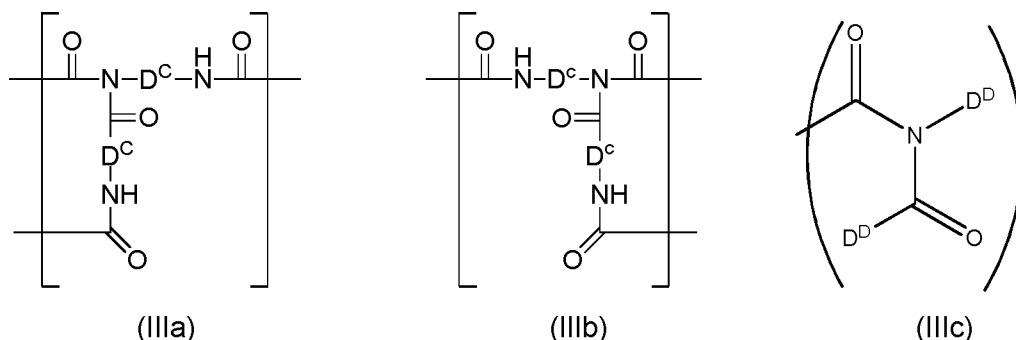
D^E unabhängig voneinander ein trivalenter substituierter oder unsubstituierter, linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, ausgewählt aus Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Alkarylresten, welcher gegebenenfalls durch Heteroatome wie O, N und / oder S unterbrochen sein kann, welche gegebenenfalls weitere funktionelle Gruppen tragen kann, wie z.B. Allophanat- oder Biuret-Gruppen und

D^F unabhängig voneinander ein tetravalenter substituierter oder unsubstituierter, linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, ausgewählt aus Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Alkarylresten, welcher gegebenenfalls durch Heteroatome wie O, N und / oder S unterbrochen sein kann, welche gegebenenfalls weitere funktionelle Gruppen tragen kann, wie z.B. Allophanat- oder Biuret-Gruppen und

D^D unabhängig voneinander ein ein monovalenter linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, ausgewählt aus Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Alkarylresten, welcher gegebenenfalls durch Heteroatome wie O, N und / oder S unterbrochen und zudem weiter substituiert sein kann, z.B. mit Alkyl-trialkoxysilan- oder Alkyl-alkyldialkoxysilan-Gruppen, wobei der Kohlenwasserstoffrest vorzugsweise von 1 bis 30, bevorzugt von 2 bis 18 und besonders bevorzugt von 3 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist, und insbesondere ein Methyl-, Ethyl-, Propyl-, oder Butyl-Rest, 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan, 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan, bevorzugt ist D^D ein monovalenter Kohlenwasserstoffrest mit 4–20 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, iso-Butyl-, Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Phenyl-, Toluyl-, Benzyl-, Isopropylphenyl- oder Stearylgruppe, besonders bevorzugt Methyl-, Ethyl-,

Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Phenyl-, Toluyl-, Isopropylphenyl- oder Stearylgruppe, ganz besonders bevorzugt ist D^D ein Butylrest

AP sind unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene Reste der allgemeinen Formel (IIIa), (IIIb) oder (IIIc)



[0030] Das Fragment UR kann als Urethaneinheit bezeichnet werden. Das Fragment AP kann als Allophanateinheit bezeichnet werden. Für den Fall, dass Polyisocyanate mit den Struktureinheiten D^E und/oder D^F eingesetzt werden, dann ergeben sich beliebig komplexe Strukturen analog Formel (IIIa) und/oder (IIIb), so dass auf eine bildliche Darstellung bewusst verzichtet wurde. Vielmehr kann sich der Fachmann anschaulich vorstellen, dass die drei Urethaneinheiten die an D^E bzw. die vier Urethaneinheiten die an D^F gebunden sind, alle oder teilweise zu Allophanat-Struktureinheiten weiter umgesetzt wurden, wie im oberen Teil der Formeln (IIIa) und (IIIb) dargestellt.

[0031] Der Rest R¹¹ kann weitere funktionelle Gruppen tragen wie z.B. (Meth)Acrylsäure bzw. Polymerisate der (Meth)Acrylsäure. Es können also gegebenenfalls vorhandene Hydroxygruppen mit Acrylsäure oder/und Methacrylsäure verestert sein. Die Doppelbindungen der (Meth)Acrylsäure sind polymerisierbar, z.B. radikalisch z.B. UV induziert.

[0032] Die Polymerisation der (Meth)Acrylgruppen kann nach der Herstellung des Polyethers geschehen. Sie kann auch mit den erfindungsgemäßen Alkoxylierungsprodukten, mit den Produkten des erfindungsgemäßen Verfahrens, wie auch nach der erfindungsgemäßen Verwendung durchgeführt werden.

[0033] D^X ist ein t-valenter funktioneller, organischer Kohlenwasserstoffrest. Die Funktionalität zeichnet sich dadurch aus, dass sie in der Lage ist, eine Polymerisation von Alkylenoxiden, von cyclischen Säureanhydriden und/oder von Säurelactonen unter Ringöffnung einzuleiten. Sie stellt in diesem Sinne eine Startverbindung dar. Die Polymerisation kann gegebenenfalls katalytisch erfolgen. Als Katalysatoren können Säuren, Basen und Metallatom-haltige Komplexe dienen. Bevorzugt werden sogenannte DMC-Katalysatoren eingesetzt. Dabei gelten die dem Fachmann bekannten gängigen Additionsregeln, beispielsweise dass der Starter bevorzugt an der niedriger substituierten Seite der Alkylenoxide oder an dem Carbonyl-Kohlenstoff der Lactone reagiert. Dies entspricht im Fall der Formel (I) der linken Seite des jeweiligen Fragments der Formel.

[0034] Die OH-Funktionen der Alkoxylierungsprodukte können, sofern angestrebt, mit Isocyanat-Funktionen zu Urethanen reagieren. Bei dieser Reaktion treten in der Regel eine Reihe von Nebenreaktionen (z.B. Addition einer Isocyanat-Gruppe an eine Urethan-Einheit zur Allophanat-Gruppe) ein, deren Ausmaß durch die Wahl der Reaktionsbedingungen gesteuert werden kann.

[0035] Bevorzugt sind erfindungsgemäße Alkoxylierungsprodukte mit intrinsisch reduzierter Viskosität der Formel (I), in denen die Indices i und j unabhängig voneinander 1, 2, 3 oder 4 und u = (j - 1) bis (j + 1) betragen und/oder x der Formeln (Ia) und (II) insgesamt größer 1 beträgt, sowie k und l null sind. Insbesondere bevorzugt sind erfindungsgemäße Alkoxylierungsprodukte mit intrinsisch reduzierter Viskosität der Formel (I), in denen der Index x der Formeln (Ia) und (II) in Summe größer gleich 2, bevorzugt größer gleich 3 und/oder a bevorzugt größer gleich 1 und/oder b in Summe größer gleich 2, bevorzugt 8 bis 400, besonders bevorzugt 10 bis 300 ist und/oder R¹² eine Alkylkette mit mindestens einem verzweigten Strukturelement und mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 5 bis 16 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, da diese Alkoxylierungsprodukte eine besonders hervorragende Fließfähigkeit aufweisen und das Herstellungsverfahren in ganz besonders hohem Maße erleichtern, und/oder erfindungsgemäße Alkoxylierungsprodukte mit intrinsisch reduzierter Viskosität der Formel (I) in denen weitere der nachfolgend angeführten, bevorzugten Parameter erfüllt sind: Bevorzugt sind Alkoxylierungsprodukte mit intrinsisch reduzierter Viskosität der Formel (I) wobei die Indices der Formel (I) k und l = 0, j = 0 bis 2, i = 2, u = j + 1 und v = 0 und die Indices der Formeln

(Ia) und (II) x in Summe größer gleich 2, a in Summe größer gleich 1 und b in Summe 2 bis 300 ist. Bevorzugt sind auch Alkoxylierungsprodukte mit intrinsisch reduzierter Viskosität der Formel (I), wobei die Indices der Formel (I) i und j = 0 und $k + l \geq 1$ und die Indices der Formeln (Ia) und (II) a in Summe größer gleich 1 und b in Summe 2 bis 300 sind. Weiterhin bevorzugt sind Alkoxylierungsprodukte mit intrinsisch reduzierter Viskosität der Formel (I), wobei mindestens ein Alkoxylierungsprodukt der Formel (I) mit jeweils unabhängig voneinander i, j, k oder l gleich 1 und v und u = 0 vorhanden ist. Zudem bevorzugt sind Alkoxylierungsprodukte mit intrinsisch reduzierter Viskosität der Formel (I), wobei die Indices der Formel (I) j, k, l und v = 0, i = 3 bis 4 und u = 1 sind. Die erfindungsgemäßen Alkoxylierungsprodukte mit intrinsisch reduzierter Viskosität der Formel (I), und insbesondere, die vorab aufgezählten bevorzugten Ausführungsformen der Alkoxylierungsprodukte zeichnen sich dadurch aus, dass sich die Viskosität des Alkoxylierungsproduktes der Formel (I) um mindestens 10 %, bevorzugt um mindestens 15 %, weiter bevorzugt um mindestens 20 %, 25 %, 30 %, 40% oder 50 %, erniedrigt gegenüber dem ansonsten gleichen Alkoxylierungsprodukt mit Index x der Formeln (Ia) und (II) = 0.

[0036] Besonders bevorzugt sind Alkoxylierungsprodukte/Polymerisate der Polyether PE, die dihydroxyfunktionell sind. Besonders bevorzugt sind divalente Polyether PE, die aus Propylenoxid (PO), 3-Glycidylxypropyltriethoxysilan (GLYEO) und einem Glycidylether mit verzweigtem Strukturelement (z. B. 2-Ethylhexylglycidylether) und optional weiterhin Ethylenoxid (EO) und/oder Glycidylether ohne verzweigte Strukturelemente hergestellt wurden. Insbesondere bevorzugt sind dihydroxyfunktionelle Polyether PE, die ausschließlich aus 2-Ethylhexylglycidylether, GLYEO und PO oder die ausschließlich aus 2-Ethylhexylglycidylether, GLYEO und PO und EO hergestellt wurden.

[0037] Der Starter D^x ist bevorzugt eine Verbindung ausgewählt aus Polyethylenoxiden, Polyestern, Polycarbonaten, Polycarbonatpolyolen, Polyesterpolyolen, Polyetherestern, Polyetherolen, Polyethercarbonaten, Polyamiden, Polyurethanen und Zucker-basierten Alkoxyaten, die gegebenenfalls eine oder mehrere Alkoxygruppen aufweisen können. Bevorzugt sind solche Verbindungen D^x mit mindestens einer OH-Gruppe und einem Schmelzpunkt von weniger als 150°C, besonders bevorzugt ist D^x OH-terminiert und besitzt einen Schmelzpunkt von weniger als 100°C und eine Molmasse zwischen 500–8000 g/mol, insbesondere bevorzugt sind Starter D^x, die über 2 bis 6 OH-terminierte Enden verfügen, einen Schmelzpunkt von weniger als 90°C, sowie eine Molmasse von 500–4000 g/mol besitzen. Bevorzugte Starter D^x sind hydroxyl terminierte Polyether, die durch eine Reaktion von Ethylenoxid gegebenenfalls in Kombination mit Propylenoxid hergestellt wurden. Alle genannten Starter können auch in beliebigen Mischungen eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Starter D^x sind hydroxylgruppenhaltige Polyester wie z. B. Desmophen[®] 1700 (Bayer), Polyesterpolyole, wie z. B. Stepanol[®] PS-2002 (Stepan Company), Priplast 1838 (Croda) und Polycarbonate, beispielsweise Oxymer[®] M112 (Perstorp), Desmophen[®] C1200 (Bayer), Desmophen[®] C2200 (Bayer), sowie verschiedene dendritische OH-terminierte Polymere, wie beispielsweise Boltorn[®] H2004 (Perstorp). Insbesondere bevorzugte Starter sind Polypropylenglycole und Polytetrahydrofurane (erhältlich in diversen Molgewichten als Terathane[®] (Invista) und PolyTHF[®] (BASF) z.B. PolyTHF 2000)).

[0038] Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Alkoxylierungsprodukte mit intrinsisch reduzierter Viskosität der Formel (I), in denen das Fragment M keine Alkoxy- und/oder Alkylsilylgruppen aufweist.

[0039] Weiterhin besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Alkoxylierungsprodukte, die bezogen auf das individuelle Molekül, im numerischen Mittel mehr als eine Alkoxygruppe pro Gruppe UR aufweisen.

[0040] Weiterhin bevorzugt sind erfindungsgemäße Alkoxylierungsprodukte der Formel (I), in denen k, l, v = null sind. Weiterhin bevorzugt sind Alkoxylierungsprodukte, in denen der Index i gleich 2, der Index j gleich 1 bis 3 und der Index u gleich 2 bis 4 ist.

[0041] In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich um erfindungsgemäße Alkoxylierungsprodukte der Formel (I) mit

i = 2 bis 10, bevorzugt größer 2 bis 6, besonders bevorzugt 2

j = 0 bis 6, bevorzugt 1, 2, 3 oder 4

k = 0, 1 oder 2, bevorzugt 0

l = 0, 1 oder 2, bevorzugt 0

u = (1·j) + (2·k) + (3·l) + 1

v = 0

wobei M Formel (Ia) entspricht mit

a = 0 bis 50, bevorzugt größer 1 bis 20, weiter bevorzugt 0 bis 4,

b = 10 bis 500, weiter bevorzugt 12 bis 250

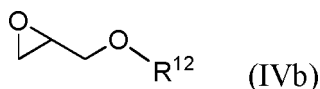
c = 0 bis 20, bevorzugt 0 bis 4

d = 0 bis 20, bevorzugt 0
 w = 0 bis 20, bevorzugt 0
 x = 0 bis 50, bevorzugt größer 0 bis 20, weiter bevorzugt 1 bis 10, besonders bevorzugt größer 1 bis 8, insbesondere bevorzugt, 0 bis 4
 y = 0 bis 20, bevorzugt 0,
 e = 1 bis 10,
 f = 0 bis 2
 g = 1 bis 3
 mit der Maßgabe, dass $g + f = 3$
 h = 1, 2 oder 3 und
 R^1 = unabhängig voneinander ein gesättigter oder ungesättigter, linearer oder verzweigter organischer Kohlenwasserstoffrest ist, der als Heteroatome O, S und / oder N enthalten kann, bevorzugt enthält der Kohlenwasserstoffrest 1 bis 400 Kohlenstoffatome, bevorzugt 2, 3 oder 4 bis 200 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt ein Alkylrest mit 2 bis 12, bevorzugt mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt ein Butylrest, wobei für Formel (II) gilt
 a = 1 bis 50, bevorzugt größer 1 bis 20, weiter bevorzugt 2 bis 10, insbesondere 0 bis 6,
 b = 10 bis 700, weiter bevorzugt 12 bis 350,
 c = 0 bis 20, bevorzugt 0
 d = 0 bis 20, bevorzugt 0
 w = 0 bis 20, bevorzugt 0
 x = 0 bis 50, bevorzugt größer 0 bis 20, weiter bevorzugt 1 bis 10, besonders bevorzugt 2 bis 8,
 y = 0 bis 20, bevorzugt 0,
 e = 1 bis 10,
 f = 0 bis 2
 g = 1 bis 3
 mit der Maßgabe, dass $g + f = 3$
 h = 1, 2 oder 3
 und wobei für Formel (Ia) und Formel (II) gilt (hier nicht explizit genannte Rest gelten wie vorab definiert)
 R^2 = unabhängig voneinander eine Methyl- oder Ethyl-, Propyl-, oder Isopropylgruppe, bevorzugt eine Methyl- oder Ethylgruppe
 R^3 = unabhängig voneinander eine Methyl- oder Ethyl-, Propyl-, oder Isopropylgruppe, bevorzugt eine Methyl- oder Ethylgruppe
 R^4 = unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Methyl-, Ethyl-, Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Phenyl- oder Benzylgruppe, besonders bevorzugt Wasserstoff oder eine Methyl- oder Ethylgruppe,
 R^5 = unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl- oder Ethyl-, insbesondere bevorzugt Wasserstoff,
 R^{11} = unabhängig voneinander Butyl-, C_{12}/C_{14} -Alkyl, Phenyl-, Kresyl-, oder Benzylgruppe;
 R^{12} = unabhängig voneinander eine gegebenenfalls substituierte Alkylkette mit mindestens einem verzweigten Strukturelement und mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 5 bis 16 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, bevorzugt ausgewählt aus iso-Butyl-, tert-Butyl-, 2-Pentyl-, 3-Pentyl-, 2-Methylbutyl-, 3-Methylbutyl-, 2-Methyl-2-butyl-, 3-Methyl-2-butyl-, 2,2-Dimethylpropyl-, 2-Ethylhexyl-, 2-Propylheptyl-, 2-Butyloctanyl-, 2-Methylundecyl-, 2-Propylnonyl-, 2-Ethyldecyl-, 2-Pentylheptyl-, 2-Hexyldecyl-, 2-Butyltetradecyl-, 2-Dodecylhexadecyl-, 2-Tetradecyloctadecyl-, 3,5,5-Trimethylhexyl-, Isononanyl-, Isotridecyl-, Isomyristyl-, Isostearyl-, Triphenylmethyl-, $C(O)-(CH_2)_5-C-(CH_3)_3$ (Rest der Neodecansäure) oder 2-Octyldodecylgruppe, besonders bevorzugt eine iso-Butyl-, tert-Butyl-, 2-Ethylhexyl-, 3,5,5-Trimethylhexyl-, Isononanyl-, Isotridecyl-, $C(O)-(CH_2)_5-C-(CH_3)_3$ (Rest der Neodecansäure)-gruppe, ganz besonders bevorzugt eine iso-Butyl-, $C(O)-(CH_2)_5-C-(CH_3)_3$ (Rest der Neodecansäure, erhältlich beispielsweise als Cardura E 10 P bei Momentive) oder 2-Ethylhexylgruppe,
 und wobei für UR gilt
 UR sind unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene divalente Reste der Form $-U-D^C-U-$, mit D^C unabhängig voneinander ein divalenter substituierter oder unsubstituierter, linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere bevorzugt ist D^C gleich ein Isophoronrest,
 da diese Alkoxylierungsprodukte eine besonders hervorragende Fließfähigkeit aufweisen und auch das Herstellungsverfahren in außergewöhnlich hohem Maße erleichtern.

[0042] In der EP 2 093 244 wird beschrieben, dass man Epoxidfunktionen tragende Alkoxysilane in vorteilhafter Weise in Gegenwart bekannter Doppelmetallcyanidkatalysatoren selektiv alkoxylieren kann. Mit dem dort offenbarten Verfahren erschließt sich die Möglichkeit, in reproduzierbarer Weise die ein- und/oder mehrfache Alkoxysilylgruppen-Modifizierung von Polyoxyalkylenverbindungen nicht nur terminal, sondern auch innerhalb

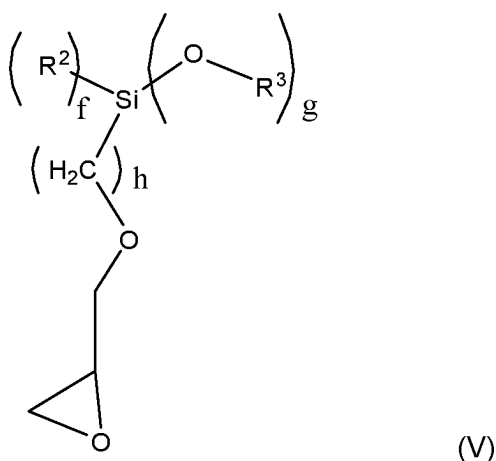
der Sequenz von Oxyalkyleneinheiten vorzunehmen. Die Offenbarung der EP 2 093 244 ist vollumfänglich als Teil und Bestandteil dieser Beschreibung anzusehen.

[0043] Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Produkte über ein Alkoxylierungsverfahren unter Verwendung von Doppelmetallcyanidkatalysatoren (DMC-Katalysatoren) erhältlich. Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Alkoxylierungsprodukt dadurch erhältlich, dass mindestens ein Glycidylether der allgemeinen Formel (IVb)



mit

R^{12} = unabhängig voneinander ein gesättigter oder ungesättigter, substituierter oder nicht substituierter aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 30 C-Atomen, mit der Maßgabe, dass mindestens ein verzweigtes Strukturelement enthalten sein muss, bevorzugt ist R^{12} unabhängig voneinander eine gegebenenfalls substituierte Alkylkette mit mindestens einem verzweigten Strukturelement und mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 5 bis 16 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt ausgewählt aus iso-Butyl-, tert-Butyl-, 2-Pentyl-, 3-Pentyl-, 2-Methylbutyl-, 3-Methylbutyl-, 2-Methyl-2-butyl-, 3-Methyl-2-butyl-, 2,2-Dimethylpropyl-, 2-Ethylhexyl-, 2-Propylheptyl-, 2-Butyloctanyl-, 2-Methylundecyl-, 2-Propylnonyl-, 2-Ethyldecyl-, 2-Pentylheptyl-, 2-Hexyldecyl-, 2-Butyltetradecyl-, 2-Dodecylhexadecyl-, 2-Tetradecyloctadecyl-, 3,5,5-Trimethylhexyl-, Isononanyl-, Isotridecyl-, Isomyristyl-, Isostearyl-, Triphenylmethyl-, $C(O)-(CH_2)_5-C-(CH_3)_3$ (Rest der Neodecansäure) oder 2-Octyldodecylgruppe, besonders bevorzugt eine iso-Butyl-, tert-Butyl-, 2-Ethylhexyl-, 3,5,5-Trimethylhexyl-, Isononanyl-, Isotridecyl-, $C(O)-(CH_2)_5-C-(CH_3)_3$ (Rest der Neodecansäure)-gruppe, ganz besonders bevorzugt eine iso-Butyl-, $C(O)-(CH_2)_5-C-(CH_3)_3$ (Rest der Neodecansäure), erhältlich beispielsweise als Cardura E 10 P bei Momentive) oder 2-Ethylhexylgruppe, und mindestens ein Glycidylether der allgemeinen Formel (V)



mit

f = 0 bis 2

g = 1 bis 3

mit der Maßgabe, dass $g + f = 3$ und g mindestens gleich 1 ist,

h = 0 bis 10 und

R^2 = unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen,

R^3 = unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen,

und mindestens ein weiteres polymerisierbares Monomer, welches von den Formeln (IVb) und (V) verschieden ist, bevorzugt ausgewählt aus Alkylenoxiden, Glycidylethern, Lactonen, cyclischen Dicarbonsäureanhydriden und Mischungen daraus, insbesondere Alkylenoxide, besonders bevorzugt Monomere, die im fertigen Produkt zu Fragmenten mit dem Index b, c, d, w und/oder y, insbesondere bevorzugt Fragmenten mit dem Index b, der Formeln (Ia) und (II) führen, miteinander umgesetzt werden.

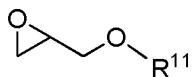
[0044] Einsetzbare Alkylenoxidverbindungen, die zu den in den Formeln (Ia) und (II) angegebenen Fragmenten mit dem Index b führen, sind z.B. Ethylenoxid, 1,2-Epoxypropan (Propylenoxid), 1,2-Methyl-2-epoxypropan (Isobutylenoxid), Epichlorhydrin, 2,3-Epoxy-1-propanol, 1,2-Epoxybutan (Butylenoxid), 2,3-Epoxybutan, 2,3-Dimethyl-2,3-epoxybutan, 1,2-Epoxypentan, 1,2-Methyl-3-ethoxypentan, 1,2-Epoxyhexan, 1,2 Epoxy-

clohexan, 1,2-Epoxyheptan, 1,2-Epoxyoctan, 1,2-Epoxynonan, 1,2-Epoxydecan, 1,2-Epoxyundecan, 1,2-Epoxydodecan, Styroloxid, 1,2-Epoxy cyclopentan, 1,2-Epoxy cyclohexan, Vinylcyclohexenoxid, (2,3-Epoxypropyl)benzol, Vinyloxiran, 3-Phenoxy-1,2-epoxypropan, 2,3-Epoxy methylether, 2,3-Epoxy ethylether, 2,3-Epoxy isopropylether, (3,4-Epoxybutyl)stearat, 4,5-Epoxy pentylacetat, 2,3-Epoxy propanmethacrylat, 2,3-Epoxy lpropanacrylat, Glycidylbutyrat, Methylglycidat, Ethyl-2,3-epoxybutanoat, 4-(Trimethylsilyl)butan-1,2-epoxid, 4-(Triethylsilyl)butan-1,2-epoxid, 3-(Perfluoromethyl)propenoxid, 3-(Perfluoroethyl)propenoxid, 3-(Perfluorobutyl)propenoxid, 4-(2,3-Epoxypropyl)morpholin, 1-(Oxiran-2-ylmethyl)pyrrolidin-2-on. Bevorzugt eingesetzt werden Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid. Besonders bevorzugt werden Ethylenoxid und Propylenoxid eingesetzt.

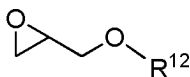
[0045] Eine nicht abschließende Sammlung von Lactonen, welche durch Ringöffnung zu den in den Formeln (Ia) und (II) angegebenen Fragmenten mit dem Index d führen, sind Valerolactone oder Caprolactone zu nennen, die beide unsubstituiert oder mit Alkylgruppen, bevorzugt Methylgruppen, substituiert sein können. Vorzugsweise werden ϵ -Caprolacton oder δ -Valerolacton eingesetzt, insbesondere ϵ -Caprolacton.

[0046] Als gesättigte, ungesättigte oder aromatische cyclische Dicarbonsäureanhydride, welche durch Einreaktion zu den Fragmenten mit dem Index y führen, werden bevorzugt Bernsteinsäureanhydrid, Oct(en)yl-, Dec(en)yl- und Dodec(en)ylbernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Hexahydro-, Tetrahydro-, Dihydro-, Methylhexahydro- und Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid eingesetzt. Während des Alkoxylierungsprozesses können die jeweiligen Anhydridmonomere in beliebiger Reihenfolge und variabler Menge nacheinander oder zeitlich parallel zum Epoxidfeed unter Ringöffnung zu Polyetherestern copolymerisiert werden. Auch Mischungen der genannten Anhydride sind einsetzbar. Des Weiteren ist es möglich die Anhydride dem Starter D^x vor Reaktionsbeginn zuzusetzen und auf eine Zudosage wie zuvor beschrieben zu verzichten. Es ist aber auch möglich sowohl dem Starter D^x Anhydride zuzusetzen und im weiteren Reaktionsverlauf noch weiteres Anhydrid während der Alkoxylierung zuzudosieren. Besonders bevorzugt werden Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, und Hexahydrophthalsäureanhydrid eingesetzt, insbesondere Maleinsäureanhydrid und Hexahydrophthalsäureanhydrid.

[0047] Als Glycidylether, welche zu den in den Formeln (Ia) und (II) angegebenen Fragmenten mit dem Index c führen, entsprechen der allgemeinen Formel (IVa), solche die zu den Fragmenten mit dem Index x führen, der allgemeinen Formel (IVb).



(IVa)



(IVb)

mit R¹¹ und R¹² wie oben definiert. Bevorzugt entspricht R¹¹ einer Methyl-, Ethyl-, Hexyl-, Octyl-, C₁₂/C₁₄-, Phenyl-, Kresyl-, oder Benzylgruppe oder/und einer Allylgruppe, besonders bevorzugt handelt es sich um eine Allyl-, Kresyl-, oder C₁₂/C₁₄-Gruppe, insbesondere um eine C₁₂/C₁₄-Gruppe. Insbesondere bevorzugt wird C₁₂-C₁₄-Glycidylether (erhältlich beispielsweise als IpoX[®] RD 24) eingesetzt.

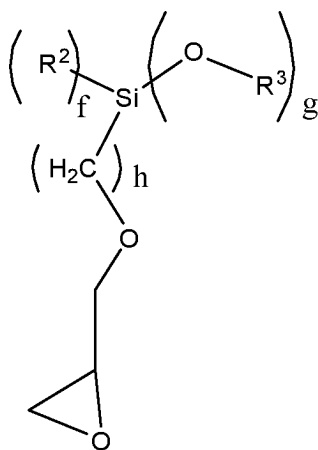
[0048] Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren als Verbindungen der Formel (IVb) mit R¹² = Alkylketten mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 5 bis 16 Kohlenstoffatomen, weiter bevorzugt mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen oder iso-Propyl-, iso-Butyl-, tert-Butyl-, 2-Ethylhexyl-, eingesetzt. Des Weiteren können Glycidylether, welche z.B. aus der Reaktion von Oxoalkoholen oder Guerbetalkoholen mit Epichlorhydrin erhalten werden können, eingesetzt werden. Dem Fachmann bekannte Oxoalkohole tragen als Verzweigungen meist 2 bis 4 Methylgruppen an der Alkylkette. Die ebenfalls dem Fachmann bekannten Guerbetalkohole, weisen meist in 2-Stellung eine Alkyl-Verzweigung auf, namentlich zu nennen wären z. B. das bereits zuvor erwähnte 2-Ethylhexanol sowie 2-Butyloctanol, 2-Hexyldecanol und/oder 2-Octyldodecanol. Beispielhafte verzweigte Alkohole der beiden zuvor genannten Produktklassen, deren Reste an der Alkoholgruppe dem Rest R¹² in Formel (IVb) entsprechen, sind im Folgenden genannt. Vorteilhaft eingesetzt werden können iso-Butanol, tert-Butanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 2-Methylbutanol, 3-Methylbutanol, 2-Methyl-2-butanol, 3-Methyl-2-butanol, 2,2-Dimethylpropanol, 2-Ethylhexanol, 2-Propylheptanol, 2-Butyloctanol, 2-Methylundecanol, 2-Propylnonanol, 2-Ethyldecanol, 2-Pentylheptanol, 2-Hexyldecanol, 2-Butyltetradecanol, 2-Dodecylhexadecanol, 2-Tetradecyloctadecanol, 3,5,5-Trimethylhexanol, Isononanol, Isotridecylalkohol, Isomyristylalkohol, Isostearylalkohol, Triphenylmethanol oder 2-Octyldodecanol. Besonders bevorzugt eingesetzt werden Glycidylether gemäß Formel (IVb) mit R¹² = iso-Butyl-, tert-Butyl-, 3,5,5-Trimethylhexyl-, Isononanyl-, Isotridecyl-, -C(O)-(CH₂)₅-C-(CH₃)₃ (Rest aus der Neodecansäure, erhältlich z.B. als Cardura E 10 P bei Momentive), 2-Ethylhexyl- oder 2-Octyldodecyl. Insbesondere bevorzugt werden Glycidylether gemäß Formel (IVb) mit R¹² = iso-Butyl-, -C(O)-

$(\text{CH}_2)_5\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ (Rest aus der Neodecansäure- erhältlich z.B. als Cardura E 10 P bei Momentive), 2-Ethylhexyl-(erhältlich z. B. als Grilonit RV 1807, Grilonit RV 1807 4.1 bzw. IPOX RD 17) ganz besonders bevorzugt wird als Glycidylether der allgemeinen Formel (IVb) 2-Ethylhexylglycidylether (erhältlich z. B. als Grilonit RV 1807, Grilonit RV 1807 4.1 bzw. IPOX RD 17) eingesetzt.

[0049] Als Glycidylether können auch polyfunktionelle Glycidylether wie 1,4-Butandiolglycidylether, 1,6-Hexandiolglycidylether, Cyclohexandimethanoldiglycidylether, Neopentylglykoldiglycidylether, Polyethylenglykoldiglycidylether, Polypropylenglykoldiglycidylether, Polyglycerin-3-Glycidether, Glycerintriglycidether, Trimethylolpropantriglycidylether oder Pentaerythrittetraglycidylether eingesetzt werden, wodurch auch verzweigte Strukturelemente in das finale Alkoxylierungsprodukt der Formeln (I) gemäß der Formeln (Ia) und (II) eingebracht werden können.

[0050] Je nach verwendetem epoxidfunktionellem Alkoxysilan und evtl. eingesetzten weiteren Monomeren, können modifizierte Alkoxylierungsprodukte gemäß Formel (I) hergestellt werden, sowie beliebig aufgebaute Gemische.

[0051] Einsetzbare Alkylenoxidverbindungen, die zu den in den Formeln (Ia) und (II) angegebenen Fragmenten mit dem Index a führen, können der allgemeinen Formel (V)



(V)

mit f, g, h, R² und R³ wie oben definiert, entsprechen. Eine nicht abschließende Sammlung von Epoxidgruppen-substituierten Alkoxysilanen, gemäß Formel (V) umfasst zum Beispiel 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltriethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltripropoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltriisopropoxysilan, Bis(3-Glycidyloxypropyl)dimethoxysilan, Bis(3-Glycidyloxypropyl)diethoxysilan, 3-Glycidyloxyhexyltrimethoxysilan, 3-Glycidyloxyhexyltriethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyl-methyl-dimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyl-ethyl-diethoxysilan.

[0052] Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren als Verbindungen der Formel (V) 3-Glycidyloxypropyltrimethoxy- oder -triethoxysilan eingesetzt, die z.B. unter den Handelsnamen DYNASYLAN® GLYMO bzw. DYNASYLAN® GLYEO (Warenzeichen der Evonik Degussa GmbH) erhältlich sind. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Glycidyloxy-propyltriethoxysilan, da auf diese Weise bei der Anwendung als feuchtigkeitsvernetzende Komponenten Methanolemissionen vermieden werden können.

[0053] Unter den Verbindungen, die den Rest R¹ der Formel (Ia) liefern, werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Substanzen verstanden, welche die Endgruppe des finalen Alkoxylierungsproduktes mit intrinsisch reduzierter Viskosität sein können.

[0054] Der Rest R¹ entstammt vorzugsweise einer hydroxylgruppenhaltigen Verbindung der Formel (VI)



mit R¹ = R^x-O- und R^x = organischer Rest, der weitere OH-Gruppen aufweisen kann und gegebenenfalls eine oder mehrere Alkoxysilylgruppen aufweisen kann, bei denen also der in Formel (VI) gezeigte Wasserstoff Teil der Hydroxygruppe ist. Es werden vorzugsweise Verbindungen mit Molmassen von 31 bis 10.000 g/mol, besonders bevorzugt 50 bis 2000 g/mol, insbesondere 60 bis 200 g/mol eingesetzt. Diese Verbindungen können in beliebigen Mischungen miteinander oder als Reinsubstanz eingesetzt werden. Es können auch seitenstän-

dig mit Alkoxysilylgruppen enthaltende Substituenten oder direkt mit Alkoxysilylgruppen substituierte Hydroxylverbindungen, wie die in EP 2093244 beschriebenen Silylpolyether als Startverbindungen eingesetzt werden.

[0055] In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann es möglich sein die Verbindungen des Typs R^1-H als Starter für eine Alkoxylierung einzusetzen, so dass sich Alkoxylierungsprodukte, insbesondere der Formel (Ia), bilden, welche durch die erfindungsgemäße Anlagerung von epoxidfunktionellen Monomeren und evtl. weiteren Comonomeren erhalten wird. Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Verbindung der Formel R^1-H ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Alkohole, Polyetherole oder Phenole. Bevorzugt wird als Startverbindung ein ein- oder mehrwertiger Polyetheralkohol oder Alkohol eingesetzt. Bevorzugt werden ein- bis vierwertige Polyetheralkohole oder Alkohole eingesetzt. Insbesondere bevorzugt werden einwertige Polyetheralkohole oder Alkohole eingesetzt. Vorteilhaft werden niedermolekulare Polyetherole mit Molmassen von 50 bis 2000 g/mol, die ihrerseits zuvor durch DMC-katalysierte Alkoxylierung hergestellt wurden, verwendet.

[0056] Neben Verbindungen mit aliphatischen und cycloaliphatischen OH-Gruppen eignen sich beliebige Verbindungen mit OH-Funktionen. Hierzu gehören beispielsweise Phenol, Alkyl- und Arylphenole.

[0057] Als 2 bis 4-fach-OH-funktionelle Startverbindungen, z.B. der Formel D^x mit $t = 2$ bis 4, werden vorzugsweise Verbindungen mit Molmassen von 62 bis 10.000 g/mol, bevorzugt 92 bis 7000 g/mol, besonders bevorzugt 122 bis 5000 g/mol und insbesondere bevorzugt 2000 bis 4000 g/mol eingesetzt. Die Startverbindungen können in beliebigen Mischungen miteinander oder als Reinsubstanz eingesetzt werden. Es können auch seitenständig Alkoxysilylgruppen enthaltende Substituenten oder direkt mit Alkoxysilylgruppen substituierte Hydroxylverbindungen, wie die in EP 2093244 beschriebenen Silylpolyether als Startverbindungen eingesetzt werden. Vorteilhaft werden niedermolekulare Polyetherole mit Molmassen von 62 bis 4000 g/mol, die ihrerseits zuvor durch DMC-katalysierte Alkoxylierung hergestellt wurden, als Starterverbindungen verwendet.

[0058] Neben Verbindungen mit aliphatischen und cycloaliphatischen OH-Gruppen eignen sich beliebige Verbindungen mit OH-Funktionen. Hierzu gehören beispielsweise Phenol, Alkyl- und Arylphenole oder auch Kohlenhydrate wie z.B. Saccharide, insbesondere eignen sich Bisphenol A und Novolake als Startverbindungen.

[0059] Wenn die Parameter j , k und l der Formel (I) jeweils = 0 sind, dann betragen die mittleren Molmassen M_w der Einheit(en) M mit der Formel (Ia) vorzugsweise zwischen 1000 bis 50000 g/mol, bevorzugt zwischen 2000 und 20000 g/mol, sowie besonders bevorzugt von 4000 bis 14000 g/mol, und sind vorzugsweise bei Raumtemperatur flüssig.

[0060] Die mittleren Molmassen M_w der Alkoxylierungsprodukte der Einheit(en) D gemäß Formel (I) betragen vorzugsweise zwischen 4000 bis 50000 g/mol, bevorzugt zwischen 8000 und 20000 g/mol und besonders bevorzugt von 10000 bis 16000 g/mol. Vorzugsweise sind die Alkoxylierungsprodukte der Formel (I) bei Raumtemperatur flüssig.

[0061] Die Hydrophilie / Hydrophobie der Molekülteile M , D , T , Q der erfindungsgemäßen Alkoxylierungsprodukte kann durch die Wahl geeigneter Startermoleküle und/oder geeigneter Comonomere für die Alkoxylierung eingestellt werden.

[0062] Die erfindungsgemäßen Alkoxylierungsprodukte können auf verschiedene Arten und Weisen erhalten werden. Vorzugsweise erfolgt die Herstellung der erfindungsgemäßen Alkoxylierungsprodukte nach dem nachfolgend beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren.

[0063] Die Alkoxylierungsprodukte der Formel (I) zeichnen sich dadurch aus, dass sie hinsichtlich Struktur- und Molmasse gezielt und reproduzierbar hergestellt werden können. Die Sequenz der Monomereinheiten kann in weiten Grenzen variabel gestaltet werden. Epoxidmonomere können beliebig blockartig aneinander gereiht oder statistisch in die Polymerkette eingebaut sein. Die durch die Reaktion unter Ringöffnung der Reaktionskomponenten in die entstehende Polymerkette eingefügten Fragmente sind in ihrer Sequenz untereinander frei permutierbar, im Sinne von in beliebiger Reihenfolge anzuordnen, mit der Einschränkung, dass cyclische Anhydride sowie Kohlendioxid statistisch insertiert, also nicht in homologen Blöcken, in der Polyetherstruktur vorliegen, sowie nicht in direkter Nachbarschaft zueinander.

[0064] Die in den hier angeführten Formeln wiedergegebenen Indexzahlen und die Wertbereiche der angegebenen Indizes verstehen sich daher als die Mittelwerte der möglichen statistischen Verteilung der tatsächlichen

vorhandenen Strukturen und/oder deren Mischungen. Dies gilt auch für solche an sich exakt wiedergegebene Strukturformeln, wie beispielsweise für Formel (Ia) und/oder (II).

[0065] Je nach verwendetem epoxidfunktionellem Alkoxysilan und evtl. eingesetzten weiteren Monomeren, sowie evtl. auch Kohlendioxid können ester- oder carbonat-modifizierte Silylpolyether erhalten werden. Bevorzugt ist die Alkoxysilyleinheit in der Verbindung der Formeln (Ia) und (II) eine Trialkoxysilyleinheit, insbesondere Triethoxysilyleinheit.

[0066] Wie ^{29}Si -NMR- und GPC-Untersuchungen ergeben, bedingt durch das verfahrensbedingte Vorhandensein von kettenendständigen OH-Gruppen die Möglichkeit zu Umesterungsreaktionen am Siliziumatom sowohl während der DMC-katalysierten Herstellung als auch z.B. in einem nachgeschalteten Prozessschritt. Dabei wird formal der über ein Sauerstoffatom an das Silizium gebundene Alkylrest R gegen einen langkettigen modifizierten Alkoxysilylpolymerrest ausgetauscht. Bimodale wie auch multimodale GPC-Kurven belegen, dass die Alkoxylierungsprodukte neben den nicht umgeesterten Spezies, wie sie in Formel (I) wiedergegeben sind, solche mit der doppelten, zum Teil dreifachen oder gar vielfachen Molmasse enthalten. Formel (I) gibt mithin die komplexe chemische Realität nur vereinfacht wieder.

[0067] Somit stellen die Alkoxylierungsprodukte Mischungen dar, die auch Verbindungen enthalten können, in denen die Summe der Indices $f + g$ in Formel (Ia) im statistischen Mittel kleiner als 3 ist, da ein Teil der OR-Gruppen durch Silylpolyethergruppen ersetzt werden kann. Die Zusammensetzungen enthalten somit Spezies, die am Siliziumatom unter Abspaltung von $\text{R}^3\text{-OH}$ und Kondensationsreaktion mit der reaktiven OH-Gruppe eines weiteren Moleküls der Formel (II) ausgebildet werden. Diese Reaktion kann mehrfach ablaufen bis z.B. alle R^3O -Gruppen am Silizium gegen weitere Moleküle der Formel (II) ausgetauscht sind. Das Vorhandensein von mehr als einem Signal in typischen ^{29}Si -NMR-Spektren dieser Verbindungen untermauert das Auftreten von Silylgruppen mit unterschiedlichem Substitutionsmuster.

[0068] Die angegebenen Werte und Vorzugsbereiche für die Indizes a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, l, m, n, o, p, q, r, s, t, u, v, w, x und y der Verbindungen der Formeln (I), (Ia) und (II) sind somit als Mittelwerte über die verschiedenen, einzeln nicht fassbaren Spezies zu verstehen. Die Vielfalt an chemischen Strukturen und Molmassen spiegelt sich auch in den für Alkoxylierungsprodukte der Formel (I) typischen und für konventionelle DMC-basierende Polyether völlig ungewöhnlichen breiten Molmassenverteilungen von M_w/M_n von meist $\geq 1,5$ wider.

[0069] Untrennbar mit dem in der EP 2 093 244 dargelegten Verfahren der Alkoxylierung von epoxyfunktionellen Alkoxysilanen verbunden, ist die Besonderheit, dass an dem Kettenterminus bzw. den Kettentermini immer eine OH-Funktionalität vorhanden ist, hervorgegangen aus der Epoxidringöffnung des jeweils letzten Epoxidmonomers unter Anknüpfung an das OH-funktionelle Ende der wachsenden Kette.

[0070] In EP 2415796 (US 2012/028022) und der noch unveröffentlichten Patentanmeldung DE 10 2012 203737 war es Ziel die Absenkung der Reaktivität der OH-Gruppe von hydroxylgruppenterminierten Alkoxylierungsprodukten der Formel (I), die nicht ausschließlich terminale Alkoxysilylgruppen tragen, zu ermöglichen. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich durch die Reduzierung der Reaktivität der OH-Gruppen die Lagerstabilität und auch die Bruchdehnung des gehärteten/polymerisierten alkoxylierten Alkoxylierungsprodukts massiv verbessern lässt. Durch die Einführung einer Endverkappung der Hydroxylgruppe am Kettenende des Präpolymers konnte dies erreicht werden.

[0071] Die erfindungsgemäßen Produkte können auf unterschiedlichste Weise, insbesondere durch Verfahren, die sich an das in EP 2 093 244, EP 2415796 (US 2012/028022) oder EP 2415797 (US 2012/029090) beschriebene Verfahren anlehnen, hergestellt werden. Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Alkoxylierungsprodukte durch das nachfolgend beschriebene erfindungsgemäße Verfahren hergestellt.

[0072] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Alkoxylierungsprodukts mit intrinsisch reduzierter Viskosität gemäß Formel (I) zeichnet sich dadurch aus, dass mindestens ein Glycidylether der allgemeinen Formel (IVb) und mindestens ein Glycidylether der allgemeinen Formel (V) und gegebenenfalls mindestens ein Alkylperoxid umgesetzt werden. Bevorzugt wird mindestens ein Äquivalent des Glycidylethers der allgemeinen Formel (IVb) bezogen auf die Gesamtmenge an hergestelltem Alkoxylierungsprodukt eingesetzt.

[0073] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Alkoxylierungsprodukts mit intrinsisch reduzierter Viskosität kann bevorzugt aus bis zu zwei Verfahrensschritten bestehen. Im Ver-

fahrensschritt A wird bevorzugt eine Alkoxylierungsreaktion, welche in mehreren Stufen durchgeführt werden kann durchgeführt, woran sich gegebenenfalls ein Verfahrensschritt B, ein sogenannt Endverkappungsreaktion anschließt.

Verfahrensschritt A

[0074] Im Verfahrensschritt A wird eine DMC-katalysierte Alkoxylierung einer Startverbindung mit Epoxid-Gruppen aufweisenden Verbindungen (Alkylenoxiden und Glycidylethern) durchgeführt. Zum Starten der Alkoxylierungsreaktion nach erfindungsgemäßem Verfahren wird das Startgemisch, bestehend aus einem oder mehreren OH-funktionellen Startverbindungen D^X und dem Doppelmetallcyanid-Katalysator, der gegebenenfalls zuvor in einem Suspendiermittel aufgeschlämmt wurde, im Reaktor vorgelegt. Als Suspensionsmittel können entweder ein Polyether oder inerte Lösungsmittel benutzt werden oder vorteilhaft auch eine oder mehrere Startverbindungen D^X , oder alternativ ein Gemisch aus beiden Komponenten. Der vorgelegten Startmischung wird Propylenoxid oder zumindest eine andere Epoxidverbindungen zudosiert. Zum Starten der Alkoxylierungsreaktion und zur Aktivierung des Doppelmetallcyanid-Katalysators wird zunächst meist nur ein Teil der insgesamt zu dosierenden Menge an Epoxid zugefügt. Das molare Verhältnis von Epoxid zu den reaktiven Gruppen des Starters, insbesondere den OH-Gruppen im Startgemisch, liegt in der Startphase dabei vorzugsweise zwischen 0,1 zu 1 bis 10 zu 1, bevorzugt zwischen 0,2 zu 1 bis 5 zu 1, insbesondere zwischen 0,4 zu 1 bis 3 zu 1. Es kann vorteilhaft sein, wenn vor der Zugabe des Epoxids gegebenenfalls vorhandene, die Reaktion inhibierende Stoffe aus dem Reaktionsgemisch z.B. durch Destillation gegebenenfalls im Vakuum entfernt werden. Das Starten der exothermen Reaktion kann z.B. durch eine Druck- und/oder Temperaturüberwachung detektiert werden. Ein plötzlicher Abfall des Drucks im Reaktor zeigt bei gasförmigen Alkylenoxiden an, dass das Alkylenoxid eingebaut wird, die Reaktion somit gestartet und das Ende der Startphase erreicht ist. Bei nicht gasförmigen Glycidylethern/-estern oder epoxidfunktionellen Alkoxysilanen wird das Anspringen der Reaktion durch die einsetzende Wärmetönung angezeigt.

[0075] Nach der Startphase, also nach Initialisierung der Reaktion, werden je nach angestrebter Molmasse entweder gleichzeitig weitere Startverbindung und weiteres Alkylenoxid oder nur weiteres Alkylenoxid zudosiert. Alternativ kann auch ein beliebiges Gemisch von unterschiedlichen Alkylenoxidverbindungen und Verbindungen der Formeln (IVa), (IVb) und (V) addiert werden, wobei diese auch separat in beliebiger Reihenfolge nacheinander addiert werden können. Die Umsetzung kann z.B. zwecks Viskositätserniedrigung des Reaktionsgemisches in einem inerten Lösemittel durchgeführt werden. Als inerte Lösungsmittel eignen sich Kohlenwasserstoffe, insbesondere Toluol, Xylol oder Cyclohexan. Dies ist jedoch weniger bevorzugt. In den erfindungsgemäßen Produkten beträgt das molare Verhältnis der Summe der dosierten Epoxide, inklusive der bereits in der Startphase zugefügten Epoxide, bezogen auf die eingesetzte Startverbindung, insbesondere bezogen auf die Anzahl der OH-Gruppen der eingesetzten Startverbindung, dabei vorzugsweise 1 bis 10^5 zu 1, insbesondere 1 bis 10^4 zu 1.

[0076] Die Anlagerung der Alkylenoxidverbindungen geschieht vorzugsweise bei einer Temperatur von 60 bis 250 °C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 90 bis 160 °C. Der Druck, bei dem die Alkoxylierung stattfindet, beträgt vorzugsweise 0,02 bar bis 100 bar, besonders bevorzugt 0,05 bis 20 bar und insbesondere von 0,2 bis 2 bar absolut. Durch die Durchführung der Alkoxylierung bei Unterdruck kann die Reaktion sehr sicher durchgeführt werden. Gegebenenfalls kann die Alkoxylierung in Gegenwart eines Inertgases (z.B. Stickstoff) oder – zur Herstellung von Polyethercarbonaten – in Gegenwart von Kohlendioxid auch bei einem Überdruck von dann vorzugsweise 1 bis 20 bar absolut durchgeführt werden.

[0077] Die für die Herstellung von estermodifizierten Polyethern einsetzbaren Lactone oder cyclischen Anhydride können sowohl bereits in der Startphase dem Starter-Katalysator-Gemisch zugefügt als auch zu einem späteren Zeitpunkt parallel zur Alkylenoxiddosierung zugeführt werden. Die genannten Comonomere können auch jeweils nacheinander alternierend mit Alkylenoxiden in den Reaktor dosiert werden. Das molare Verhältnis der Alkylenoxidmonomere zu cyclischen Anhydriden ist dabei variabel. Üblicherweise werden mindestens äquimolare Mengen Alkylenoxidmonomere bezogen auf Anhydride eingesetzt. Bevorzugt ist die Verwendung der Alkylenoxide in einem molaren Überschuss, um die vollständige Anhydridumsetzung zu gewährleisten. Lactone können während der Alkoxylierung wahlweise im stöchiometrischen Unterschuss oder Überschuss bezogen auf die Alkylenoxidmonomere zugefügt werden.

[0078] Nach der Monomer-Addition und eventueller Nachreaktion zur Vervollständigung des Monomerumsatzes werden evtl. vorhandene Reste von nicht abreagiertem Monomer und eventuell weiteren leicht flüchtigen Bestandteilen, üblicherweise durch Vakuumdestillation, Gasstrippen oder andere Methoden der Desodorierung entfernt. Die Entfernung leichtflüchtiger Nebenkomponenten kann sowohl diskontinuierlich (batchweise)

als auch kontinuierlich erfolgen. Beim erfindungsgemäßen Verfahren auf Basis der DMC-Katalyse kann im Normalfall auf eine Filtration verzichtet werden.

[0079] Die Verfahrensschritte können bei identischen oder verschiedenen Temperaturen ausgeführt werden. Die im Reaktor zum Reaktionsstart vorgelegte Mischung aus Startsubstanz, DMC-Katalysator und gegebenenfalls Suspensionsmittel kann vor Beginn der Monomerdosierung gemäß der Lehre von WO 98/52689 durch Strippen vorbehandelt werden. Dabei wird über die Reaktorzuführung ein Inertgas dem Reaktionsgemisch zugemischt und mit Hilfe einer an das Reaktorsystem angeschlossenen Vakuumanlage werden leichter flüchtige Komponenten durch Anlegen eines Unterdrucks aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Auf diese einfache Weise können aus dem Reaktionsgemisch Stoffe, die den Katalysator inhibieren können, wie z. B. niedere Alkohole oder Wasser, entfernt werden. Die Zugabe von Inertgas und das gleichzeitige Entfernen der leichter flüchtigen Komponenten kann insbesondere beim Anfahren/Starten der Reaktion von Vorteil sein, da durch die Zugabe der Reaktanden oder durch Nebenreaktionen auch inhibierende Verbindungen in das Reaktionsgemisch gelangen können.

[0080] Als Doppelmetallcyanidkatalysatoren (DMC-Katalysatoren) werden im erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise die in EP 2 093 244 beschriebenen, insbesondere die dort als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt beschriebenen DMC-Katalysatoren eingesetzt.

[0081] Im Reaktionsgemisch liegt die Katalysatorkonzentration vorzugsweise bei > 0 bis 1.000 wppm (Massen-ppm), bevorzugt bei > 0 bis 500 wppm, besonders bevorzugt bei 0,1 bis 300 wppm und ganz besonders bevorzugt bei 1 bis 200 wppm. Diese Konzentration ist dabei bezogen auf die Gesamtmasse der entstehenden Alkoxylierungsprodukte. Vorzugsweise wird der Katalysator nur einmal in den Reaktor dosiert. Die Katalysatormenge ist so einzustellen, dass eine ausreichende katalytische Aktivität für das Verfahren gegeben ist. Der Katalysator kann als Feststoff oder in Form einer Katalysatorsuspension dosiert werden. Wird eine Suspension verwendet, so eignet sich insbesondere der Starter D^x als Suspensionsmittel. Bevorzugt wird aber auf eine Suspendierung verzichtet.

[0082] Es kann vorteilhaft sein, wenn der Verfahrensschritt A des erfindungsgemäßen Verfahrens so durchgeführt wird, dass die Alkoxylierung in zumindest drei Stufen durchgeführt wird. In Stufe 1 wird die Starterverbindung D^x mit einer kleinen Menge Propylenoxid in Gegenwart des DMC-Katalysators wie zuvor beschrieben zur Reaktion gebracht. Anschließend wird weiter Propylenoxid angelagert, wobei hierdurch bevorzugt maximal eine Molmasse von 500 bis 5 000 g/mol, besonders bevorzugt maximal 1000 bis 3 000 g/mol zusätzlich zum genutzten Starter aufgebaut wird. In Stufe 2 erfolgt die Zugabe von weiterem Propylenoxid und/oder Ethylenoxid unter Zugabe mindestens eines Glycidylethers der Formel (IVb) und gegebenenfalls einem oder mehrerer der oben genannten Glycidylether der Formel (IVa); in Stufe 3 erfolgt die Zugabe von einer oder mehrerer der Verbindungen der Formel (V) gegebenenfalls unter weiterer Zugabe von Propylenoxid und/oder Ethylenoxid; wobei die Stufen 2 und 3 auch zu einer Stufe zusammengefasst werden können. In einer besonderen Ausführungsform des beanspruchten Verfahrens ist es aber auch möglich die zuvor beschriebenen Stufen 2 und 3 zusammenzufassen und gleichzeitig mindestens einen Glycidylether der Formel (IVb) und ggf. einem oder mehrerer der oben genannten Glycidylether der Formel (IVa) gemeinsam mit einer oder mehrerer der Verbindungen der Formel (V) gegebenenfalls unter weiterer Zugabe von Propylenoxid und/oder Ethylenoxid zu dosieren. Durch die Anlagerung einer Mischung aus Verbindung der Formel (V) und Propylenoxid in Stufe 3 wird die Alkoxysilanfunktionalität statistisch über die Polymerkette/den Polymerblock eingebracht. Die Reihenfolge der Durchführung der Stufen 2 und 3 ist beliebig. Vorzugsweise wird nach Stufe 1 zuerst Stufe 2 durchgeführt bevor Stufe 3 durchgeführt wird. Die Stufen 2 und 3 können mehrfach nacheinander durchgeführt werden. Bei der mehrmaligen Durchführung der Stufen 2 und 3 können die eingesetzten Alkylenoxide sowie der Komponenten der Formeln (IVa), (IVb) und (V) gleich oder verschieden sein. Die zuvor beschriebene detaillierte Verfahrensbeschreibung dient lediglich der besseren Veranschaulichung und repräsentiert eine bevorzugte Dosagereihenfolge der Reaktionsteilnehmer. Hieraus darf kein strikt blockweiser Aufbau der erfindungsgemäßen Alkoxylierungsprodukte mit reduzierter Viskosität abgeleitet werden.

[0083] Stufe 1 wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 70–160 °C, bevorzugt bei 80–150 °C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 100–145 °C, insbesondere bevorzugt bei 110–130 °C durchgeführt. Stufe 2 wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 70–160 °C, bevorzugt bei 80–150 °C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 100–145 °C, insbesondere bevorzugt bei 110–130 °C durchgeführt. Stufe 3 wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 70–140 °C, bevorzugt bei 75–120 °C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 80–110 °C durchgeführt. Werden die Stufen 2 und 3 zusammengefasst so ist die Reaktionstemperatur, der unter Stufe 3 bevorzugten Temperatur anzupassen.

Verfahrensschritt B

[0084] Es kann vorteilhaft sein, wenn anschließend ein Verfahrensschritt B durchgeführt wird, bei dem die endständige(n) OH-Gruppe(n) des Alkoxylierungsproduktes so umgesetzt wird/werden, dass keine freie OH-Gruppe mehr vorhanden ist.

[0085] In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrensschritts B kann die Umsetzung mit Silanol-Bildnern oder Monoisocyanaten, bevorzugt mit einem Monoisocyanat durchgeführt werden, wie in der Anmeldung EP 2415797 (US 2012/029090) beschrieben. Als geeignete Monoisocyanate können im einfachsten Fall Alkyl-, Aryl-, Arylalkylisocyanate eingesetzt werden. Bevorzugt können Methyl-, Ethyl-, Butyl-, Hexyl-, Octyl-, Dodecyl- und Stearylisocyanat eingesetzt werden, insbesondere bevorzugt ist Butylisocyanat. Besonders geeignete monofunktionelle Isocyanate sind auch solche, die ihrerseits vernetzbare Alkoxyisilylgruppen im Molekül tragen. Hierzu gehören bevorzugt Isocyanatoalkyl-trialkoxysilane und Isocyanatoalkylalkyldialkoxysilane.

[0086] Als geeignete alkoxyisilanfunktionelle Monoisocyanate können Isocyanatotrimethoxysilan, Isocyanatomethyltriethoxysilan, (Isocyanatomethyl)methyldimethoxysilan, (Isocyanatomethyl)methyldiethoxysilan, 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan, 3-Isocyanatopropylmethyldimethoxysilan, 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan und 3-Isocyanatopropylmethyldiethoxysilan eingesetzt werden. Bevorzugt ist hier die Verwendung von 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan und -triethoxysilan.

[0087] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrensschritts B zur Herstellung der erfindungsgemäßen Alkoxylierungsprodukte mit intrinsisch reduzierter Viskosität der Formel (I) zeichnet sich dadurch aus, dass in einem ersten Umsetzungsschritt (a) Polyether der Formel PE mit Diisocyanaten umgesetzt werden und in einem zweiten Umsetzungsschritt (b) das Produkt/Produktgemisch des ersten Umsetzungsschrittes (a) mit einem Moleküle der Formel H-M umgesetzt werden. Die Polyether der Formel PE sind oben beschrieben. Die Moleküle der Formel H-M sind Verbindungen enthaltend Wasserstoff gebunden an das Fragment M, welches oben beschrieben ist.

[0088] Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren die Diisocyanate im molaren Überschuss gegenüber den Polyethern PE eingesetzt.

[0089] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrensschritts B zur Herstellung der erfindungsgemäßen Alkoxylierungsprodukte mit intrinsisch reduzierter Viskosität der Formel (I) können, wenn die Indices j, k und l der Formel (I) null sind, die Fragmente M im weiteren Umsetzungsschritt ausschließlich mit Polyisocyanaten umgesetzt werden, wobei eine quantitative Umsetzung sowohl der terminalen OH-Funktionen des Polyethers, als auch der Isocyanatgruppen der Polyisocyanate angestrebt wird. Nach diesem Reaktionsprinzip können also über ein entsprechendes Polyisocyanat, je nach Anzahl der Isocyanatgruppen im Polyisocyanat Di-, Tri- oder Tetramere der Alkoxyisilylpolyetherfragmente M aufgebaut werden.

[0090] Weiterhin werden in der besonders bevorzugten Ausführungsform des Umsetzungsschritts (b) des Verfahrensschritts B des erfindungsgemäßen Verfahrens die Polyether PE so gewählt, dass im Produkt mehr Alkoxyisilylgruppen als Guppen UR enthalten sind.

[0091] Bevorzugt werden die beiden Umsetzungen (a) und (b) zeitlich voneinander getrennt durchgeführt. Dabei werden bevorzugt zunächst die Polyether PE mit den Diisocyanaten umgesetzt. In diesem Schritt bestimmen die stöchiometrischen Verhältnisse die Anzahl der UR-Fragmente im Produkt. Im zweiten Umsetzungsschritt (b) werden die nicht abreagierten Isocyanatgruppen mit dem Molekül H-M umgesetzt.

[0092] Die Umsetzung mit dem Molekül H-M entspricht einem Endcapping-Verfahren. Es wird mit diesem Umsetzungsschritt angestrebt, bevorzugt alle Isocyanatgruppen zur Abreaktion zu bringen.

[0093] Der Verfahrensschritt B des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Alkoxyisilylverbindungen gemäß Formel (I) wird bevorzugt mit Isophorondiisocyanat in Gegenwart eines Übergangsmetallkatalysators durchgeführt und detailliert in der noch unveröffentlichten Patentanmeldung DE 10 2012 203737 beschrieben. Prinzipiell eignen sich jedoch alle bekannten Isocyanate als isocyanatgruppenhaltige Verbindungen. Bevorzugt im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre sind z.B. aromatische, aliphatische und cycloaliphatische Polyisocyanate mit einer zahlenmittleren Molmasse von unter 800 g/mol. So sind beispielsweise geeignet Diisocyanate aus der Reihe 2,4-/2,6-Toluoldiisocyanat (TDI), Methyldiphenyldiisocyanat (MDI), Triisocyanatononan (TIN), Naphthyldiisocyanat (NDI), 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 3-Isocyanatomethyl-3,3,5-trimethylcyclohexylisocyanat (Isophorondiisocyanat = IPDI), Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat

(HDI), 2-Methylpentamethylendiisocyanat, 2,2,4-Trimethyl-hexamethylendiisocyanat (THDI), Dodecamethylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanato-Cyclohexan, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyl-dicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylpropan-(2,2), 3-Isocyanatomethyl-1-methyl-1-isocyanatocyclohexan (MCI), 1,3-Diisooctylcyanato-4-methyl-cyclohexan, 1,3-Diisocyanato-2-methyl-cyclohexan und $\alpha,\alpha',\alpha',\alpha'$ -Tetramethyl-m- oder -p-xylylen-diisocyanat (TMXDI), sowie aus diesen Verbindungen bestehende Gemische. Als bevorzugte Diisocyanate für die Herstellung der Alkoxylierungsprodukte gemäß Formel (I) können Hexamethylendiisocyanat (HDI), Isophorondiisocyanat (IPDI) und/oder 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan eingesetzt werden, insbesondere kann bevorzugt Isophorondiisocyanat (IPDI) eingesetzt werden. Ebenfalls geeignet als isocyanathaltige Ausgangskomponenten sind Umsetzungsprodukte der zuvor erwähnten Isocyanate mit sich selbst oder untereinander zu Uretidionen oder Isocyanuraten. Beispielhaft seien genannt Desmodur[®] N3300, Desmodur[®] N3400 oder Desmodur[®] N3600 (alle BayerMaterialScience, Leverkusen, DE). Weiterhin geeignet sind auch Derivate von Isocyanaten, wie Allophanate oder Biurete. Beispielhaft genannt seien Desmodur[®] N100, Desmodur[®] N75 MPA/BA oder Desmodur[®] VPLS2102 (alle BayerMaterialScience, Leverkusen, DE).

[0094] Die Schriften EP 2415797 (US 2012/029090), deren Offenbarung in Bezug auf die dort offenbarten Verfahren sind hiermit vollumfänglich als Bestandteil dieser Anmeldung zu sehen.

[0095] Es kann vorteilhaft sein, wenn der Verfahrensschritt B so durchgeführt wird, dass > 20 Gew.-%, bevorzugt > 50 Gew.-% und besonders bevorzugt > 75 Gew.-% der erhaltenen Alkoxylierungsprodukte keine freie OH-Gruppe mehr aufweist.

[0096] Die erfindungsgemäßen Alkoxylierungsprodukte können z. B. zur Herstellung von härtbaren Zusammensetzungen verwendet werden.

[0097] Erfindungsgemäße härtbare Zusammensetzungen zeichnen sich dadurch aus, dass sie eines oder mehrere der oben beschriebenen erfindungsgemäßen Alkoxylierungsprodukte der Formel (I) und zumindest einen Härtungskatalysator aufweisen.

[0098] Es kann vorteilhaft sein, wenn die erfindungsgemäße Zusammensetzung nur Alkoxylierungsprodukte der Formel (I) mit $i = 2$, $j = 1$ bis 4, $k = 0$, $l = 0$, $u = (j + 1)$ und $v = 0$ bis 4 wie oben definiert und keine Alkoxylierungsprodukte der Formel (I) aufweist, bei denen $i = 0$, $j = 1$, $k = 0$, $l = 0$, $u = 0$ und $v = 0$ ist.

[0099] Es kann aber auch vorteilhaft sein, wenn die erfindungsgemäße Zusammensetzung neben Alkoxylierungsprodukten der Formel (I) mit $i = 1$ bis 2, $j = 1$ bis 4, $k = 0$, $l = 0$, $u = (j + 1)$ und $v = 0$ bis 4 wie oben definiert auch solche Alkoxylierungsprodukte der Formel (I) aufweist, bei denen $i = 0$, $j = 1$, $k = 0$, $l = 0$, $u = 0$ und $v = 0$ ist. Liegen beide Arten von Alkoxylierungsprodukten in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung vor, so beträgt das Massenverhältnis (Verhältnis der Massenteile) von Alkoxylierungsprodukten der Formel (I) mit $i = 1$ bis 2, $j = 1$ bis 4, $k = 0$, $l = 0$, $u = (j + 1)$ und $v = 0$ bis 4 zu Alkoxylierungsprodukten der Formel (I), bei denen $i = 0$, $j = 1$, $k = 0$, $l = 0$, $u = 0$ und $v = 0$ ist, von 100:>0 bis 10:90, bevorzugt zwischen 95:5 und 15:85 und besonders bevorzugt zwischen 80:20 und 30:70. Vorzugsweise weisen auch die Alkoxylierungsprodukte der Formel (I), bei denen $i = 0$, $j = 1$, $k = 0$, $l = 0$, $u = 0$ und $v = 0$ ist, als Alkoxysilylgruppen überwiegend oder ausschließlich, vorzugsweise ausschließlich Ethoxysilylgruppen, bevorzugt Triethoxysilylgruppen auf.

[0100] Es kann aber auch vorteilhaft sein, wenn die erfindungsgemäße Zusammensetzung neben Alkoxylierungsprodukten der Formel (I) mit $i = 1$ bis 4, $j = 0$, $k = 0$, $l = 0$, $u = 1$ und $v = 0$ bis 2 wie oben definiert auch solche Alkoxylierungsprodukte der Formel (I) aufweist, bei denen $i = 1$, $j = 0$, $k = 0$, $l = 0$, $u = 0$ und $v = 0$ ist. Liegen beide Arten von Alkoxylierungsprodukten in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung vor, so beträgt das Massenverhältnis (Verhältnis der Massenteile) von Alkoxylierungsprodukten der Formel (I) mit $i = 1$ bis 2, $j = 0$, $k = 0$, $l = 0$, $u = 1$ und $v = 0$ bis 4 zu Alkoxylierungsprodukten der Formel (I), bei denen mit $i = 1$, $j = 0$, $k = 0$, $l = 0$, $u = 0$ und $v = 0$ und $v = 0$ ist, von 100:>0 bis 10:90, bevorzugt zwischen 95:5 und 15:85 und besonders bevorzugt zwischen 80:20 und 30:70. Vorzugsweise weisen auch die Alkoxylierungsprodukte der Formel (I), bei denen $i = 0$, $j = 1$, $k = 0$, $l = 0$, $u = 0$ und $v = 0$ ist, als Alkoxysilylgruppen überwiegend oder ausschließlich, vorzugsweise ausschließlich Ethoxysilylgruppen, bevorzugt Triethoxysilylgruppen auf.

[0101] Der Anteil der erfindungsgemäßen Alkoxylierungsprodukte an der erfindungsgemäßen Zusammensetzung beträgt vorzugsweise von 10 bis kleiner 90 Gew.-%, bevorzugt von 15 bis 70 Gew.-%, und besonders bevorzugt von 20 Gew.-% bis 65 Gew.-%.

[0102] Als Härtungs-Katalysatoren (für die Vernetzung oder Polymerisation der erfindungsgemäßen Zusammensetzung oder deren chemische Fixierung auf Partikel- oder makroskopischen Oberflächen) können die

üblicherweise zur Hydrolyse und Kondensation von Alkoxysilanen eingesetzten Katalysatoren eingesetzt werden. Vorzugsweise werden als Härtings-Katalysatoren organischen Zinnverbindungen, wie z.B. Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinndiacetylacetonat, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndioctoat, oder Dioctylzinndilaurat, Dioctylzinndiacetylacetonat, Dioctylzinndiketanoat, Dioctylstannoxan, Dioctylzinndicarboxylat, Dioctylzinnoxid, bevorzugt Dioctylzinndiacetylacetonat, Dioctylzinndilaurat, Dioctylzinndiketanoat, Dioctylstannoxan, Dioctylzinndicarboxylat, Dioctylzinnoxid, besonders bevorzugt Dioctylzinndiacetylacetonat und Dioctylzinndilaurat eingesetzt. Des Weiteren können auch Zinksalze, wie Zinkoctoat, Zinkacetylacetonat und Zink-2-ethylcaproat, oder Tetraalkylammoniumverbindungen, wie N,N,N-Trimethyl-N-2-hydroxypropylammoniumhydroxid, N,N,N-Trimethyl-N-2-hydroxypropylammonium-2-ethylhexanoat oder Cholin-2-ethylhexanoat verwendet werden. Bevorzugt ist die Verwendung von Zinkoctoat (Zink-2-ethylhexanoat) und der Tetraalkylammoniumverbindungen, besonders bevorzugt diejenige von Zinkoctoat. Des Weiteren können auch Wismutkatalysatoren, z.B. Borchl[®]-Katalysatoren, Titanate, z.B. Titan(IV)isopropylat, Eisen(III)-Verbindungen, z.B. Eisen(III)-acetylacetonat, Aluminiumverbindungen, wie Aluminiumtriisopropylat, Aluminiumtri-sec-butylat und andere Alkoholate sowie Aluminiumacetylacetonat, Calciumverbindungen, wie Calciumdinatriummethylen-diamintetraacetat oder Calciumdiacetylacetonat, oder auch Amine, z.B. Triethylamin, Tributylamin, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en, N,N-Bis-(N,N-dimethyl-2-aminoethyl)-methylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N-Dimethylphenylamin, N-Ethylmorpholin etc., eingesetzt werden. Auch organische oder anorganische Brönstedtsäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Methansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure oder Benzoylchlorid, Salzsäure, Phosphorsäure deren Mono- und/oder Diester, wie z.B. Butylphosphat, (Iso-)Propylphosphat, Dibutylphosphat etc., sind als Katalysatoren geeignet. Selbstverständlich können auch Kombinationen mehrerer Katalysatoren eingesetzt werden.

[0103] Der Anteil der Härtings-Katalysatoren an der erfindungsgemäßen Zusammensetzung beträgt vorzugsweise von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,15 bis 2 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,2 bis 0,75 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung.

[0104] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann weitere Zusatzstoffe ausgewählt aus der Gruppe der Weichmacher, Füllstoffe, Lösungsmittel, Haftvermittler, Additive zur Anpassung des Fließverhaltens, sogenannten Rheologieadditiven und Trocknungsmittel, insbesondere chemische Feuchtigkeits-Trocknungsmittel enthalten.

[0105] Vorzugsweise enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung einen oder mehrere Haftvermittler und/oder ein oder mehrere Trocknungsmittel, insbesondere chemische Feuchtigkeits-Trocknungsmittel.

[0106] Als Haftvermittler können die aus dem Stand der Technik bekannten Haftvermittler, insbesondere Aminosilane in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthalten sein. Als Haftvermittler können vorzugsweise Alkoxysilyl-Gruppen tragende Verbindungen die zusätzlich über primäre oder sekundäre Amingruppen, Vinylgruppen, Thiolgruppen, Arylgruppen oder alternativ Oxirangruppen verfügen, wie 3-Aminopropyltrimethoxysilan (Dynasytan[®] AMMO (Evonik), N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan (Dynasytan[®] DAMO (Evonik)), N-(n-Butyl)aminopropyltrimethoxysilan (Dynasytan[®] 1189 (Evonik)), 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan (Dynasytan[®] MTMO, Evonik), 3-Glycidyloxy-propyltriethoxysilan (Dynasytan[®] GLYEO, Evonik) 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (Dynasytan[®] GLYMO, Evonik), Phenyltrimethoxysilan (Dynasytan[®] 9165 oder Dynasytan[®] 9265, Evonik) oder oligomere Amino/Alkyl-Alkoxysilane wie z.B. Dynasytan[®] 1146 (Evonik), jeweils alleine oder in Mischung eingesetzt werden. Bevorzugte vorhandene Haftvermittler sind z. B. 3-Aminopropyltriethoxysilan (Geniosil[®] GF 93 (Wacker), Dynasytan[®] AMEO (Evonik[®])) und/oder (3-Aminopropyl)methyldiethoxysilan (Dynasytan[®] 1505 (Evonik[®])), 3-Aminopropyltrimethoxysilan (Dynasytan[®] AMMO (Evonik)), N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan (Dynasytan[®] DAMO (Evonik)), Dynasytan[®] 1146 (Evonik), besonders bevorzugt 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, Dynasytan[®] 1146, und insbesondere bevorzugt sind 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan und Dynasytan[®] 1146. Der Anteil der Haftvermittler an der erfindungsgemäßen Zusammensetzung beträgt vorzugsweise von größer 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 4 Gew.-% und besonders bevorzugt von 1 bis 2,5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung.

[0107] Es kann vorteilhaft sein, wenn die erfindungsgemäße Zusammensetzung ein Trocknungsmittel aufweist, z. B. zum Binden von durch Formulierungskomponenten eingetragenen, oder nachträglich durch den Abfüllprozess oder die Lagerung eingebrachten Wassers oder Feuchtigkeit. Als Trocknungsmittel können in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen prinzipiell alle aus dem Stand der Technik bekannten Trocknungsmittel eingesetzt werden. Als chemische Trocknungsmittel kann z.B. Vinyltrimethoxysilan (Dynasytan[®] VTMO, Evonik oder Geniosil[®] XL 10, Wacker AG), Vinyltriethoxysilan (Dynasytan[®] VTEO, Evonik oder Genio-

sil® GF 56, Wacker), Vinyltriacetoxysilan (Geniosil® GF 62, Wacker), N-Trimethoxysilylmethyl-O-methyl-carbammat (Geniosil® XL 63, Wacker), N-Dimethoxy(methyl)silylmethyl-O-methyl-carbammat, N-Methyl[3-(Trimethoxysilyl)-propyl]carbammat (Geniosil® GF 60, Wacker), Vinyldimethoxymethylsilan (Geniosil® XL 12, Wacker), Vinyltris(2-methoxyethoxy)silan (Geniosil® GF 58, Wacker) Bis(3-triethoxysilylpropyl)amin (Dynasytan® 1122, Evonik), Bis(3-trimethoxysilylpropyl)amin (Dynasytan® 1124), N-Dimethoxy(methyl)silylmethyl-O-methyl-carbammat (Geniosil® XL 65, Wacker) oder oligomere Vinylsilane wie beispielsweise Dynasytan® 6490 und Dynasytan® 6498 (beide zu beziehen von Evonik) alleine oder in Mischung verwandt werden. Vorzugsweise werden Vinyltrimethoxysilan (Dynasytan® VTMO, Evonik oder Geniosil® XL 10, Wacker AG), Vinyltriethoxysilan (Dynasytan® VTEO, Evonik oder Geniosil® GF 56, Wacker) als Trocknungsmittel eingesetzt. Als chemisches Feuchtigkeits-Trocknungsmittel enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung bevorzugt Vinyltrimethoxysilan (Dynasytan® VTMO, Evonik oder Geniosil® XL 10, Wacker AG). Ferner kann zusätzlich oder alternativ zur chemischen Trocknung ein physikalisches Trocknungsmittel, wie z.B. Zeolithe, Molsiebe, wasserfreies Natriumsulfat oder wasserfreies Magnesiumsulfat verwendet werden.

[0108] Der Anteil der Trocknungsmittel an der erfindungsgemäßen Zusammensetzung beträgt vorzugsweise von größer 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 bis 3 Gew.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung.

[0109] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann einen oder mehrere Zusatzstoffe ausgewählt aus der Gruppe der Weichmacher, Füllstoffe, Lösungsmittel und Additive zur Anpassung des Fließverhaltens (Rheologieadditive) enthalten.

[0110] Die Weichmacher können z. B. ausgewählt werden aus der Gruppe der Phthalate, der Polyester, Alkylsulfonsäureester des Phenols, Cyclohexandicarbonsäureester oder auch der Polyether. Als Weichmacher werden nur solche Verbindungen eingesetzt, die von den erfindungsgemäßen Alkoxylierungsprodukten der Formel (I) verschieden sind.

[0111] Wenn Weichmacher in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorhanden sind, beträgt der Anteil der Weichmacher an der erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorzugsweise von größer 0 Gew.-% bis 90 Gew.-%, bevorzugt 2 Gew.-% bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung.

[0112] Als Füllstoffe können z. B. gefällte oder gemahlene Kreide, anorganische Carbonate im allgemeinen, gefällte oder gemahlene Silikate, gefällte oder pyrogene Kieselsäuren, Glaspulvern, Glashohlkugeln (sog. Bubbles), Metalloxiden, wie z.B. TiO_2 , Al_2O_3 , natürliche oder gefällte Bariumsulfate verstärkende Fasern, wie Glasfasern oder Kohlefasern, lang oder kurzfasrige Wollastonite, Kork, Ruß oder Graphit eingesetzt werden. Vorteilhaft können hydrophobierte Füllstoffe eingesetzt werden, da diese Produkte einen geringeren Wassereintrag aufweisen und die Lagerstabilität der Formulierungen verbessern.

[0113] Wenn Füllstoffe in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorhanden sind, beträgt der Anteil der Füllstoffe an der erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorzugsweise von 1 bis 70 Gew.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, wobei für die hier genannten Füllstoffe mit Ausnahme der pyrogenen Kieselsäuren Konzentrationen von 30 bis 65 Gew.-% besonders bevorzugt sind. Werden pyrogene Kieselsäuren verwendet ist ein Anteil der pyrogenen Kieselsäuren von 2 bis 20 Gew.-% besonders bevorzugt.

[0114] Als Rheologieadditive, vorzugsweise zusätzlich zum Füllstoff enthalten, können aus der Gruppe der Amidwachse, zu beziehen z.B. von Cray Valley unter dem Markennamen Crayvallac®, gehärtete Pflanzenöle und Fette, pyrogene Kieselsäuren, wie z.B. Aerosil® R202 oder R805 (beide zu beziehen von Evonik) oder Cab-O-Sil® TS 720 oder TS 620 oder TS 630 (vertrieben von Cabot) ausgewählt werden. Werden pyrogene Kieselsäuren bereits als Füllstoff verwendet, kann die Zugabe eines Rheologieadditivs entfallen.

[0115] Wenn Rheologieadditive in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorhanden sind, beträgt der Anteil der Rheologieadditive an der erfindungsgemäßen Zusammensetzung je nach gewünschtem Fließverhalten vorzugsweise von größer 0 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 2 Gew.-% bis 6 Gew.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung.

[0116] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können Lösungsmittel enthalten. Die Lösungsmittel können dabei beispielsweise der Erniedrigung der Viskosität der unvernetzten Mischungen dienen oder das Aufziehen auf die Oberfläche begünstigen. Als Lösungsmittel kommen prinzipiell sämtliche Lösungsmittel sowie Lösemittelmischungen in Betracht. Bevorzugte Beispiele für solche Lösungsmittel sind Ether wie z.B. t-Butyl-methylether, Ester, wie z.B. Ethylacetat oder Butylacetat oder Diethylcarbonat sowie Alkohole, wie z.B.

Methanol, Ethanol sowie die verschiedenen Regioisomere des Propanols und Butanols oder auch anwendungsspezifisch ausgewählte Glykolytypen. Weiterhin können aromatische und/oder aliphatische Lösemittel wie auch halogenierte Lösemittel, wie z.B. Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Fluorkohlenwasserstoffe (FREON) u.a.m zum Einsatz kommen, aber auch anorganische Lösemittel wie beispielsweise Wasser, CS₂, überkritisches CO₂ u.a.m..

[0117] Bei Bedarf können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen außerdem eine oder mehrere Substanzen, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Co-Vernetzer, Flammenschutzmittel, Entlüfter, antimikrobielle und konservierende Stoffe, Farbstoffe, Färbemittel und Pigmente, Frostschutzmittel, Fungizide und/oder Reaktivverdünner sowie Komplexbildner, Sprühhilfsmittel, Netzmittel, Duftstoffe, Lichtschutzmittel, Radikalfänger, UV-Absorber und Stabilisatoren, insbesondere Stabilisatoren gegen thermische und/oder chemische Belastungen und/oder Belastungen durch ultraviolettes und sichtbares Licht, enthalten.

[0118] Als UV-Stabilisatoren können z. B. bekannte Produkte auf Basis gehinderter Phenolischer Systeme eingesetzt werden. Als Licht-Stabilisatoren können z. B. sogenannte HALS-Amine eingesetzt werden. Als Stabilisatoren können z. B. die dem Fachmann bekannten Produkte oder Produktkombinationen aus z.B. Tinuvin®-Stabilisatoren (Ciba), wie z. B. Tinuvin®-Stabilisatoren (Ciba), beispielsweise Tinuvin® 1130, Tinuvin® 292 oder auch Tinuvin® 400, bevorzugt Tinuvin® 1130 in Kombination mit Tinuvin® 292 eingesetzt werden. Ihre Einsatzmenge richtet sich nach dem Grad der erforderlichen Stabilisierung.

[0119] Zusätzlich können den härtbaren Zusammensetzungen Covernetzer zur Steigerung von mechanischer Härte und Reduktion der Fließneigung beigemischt werden. Solche Covernetzer sind typischerweise Substanzen die in der Lage sind 3, 4 oder mehr vernetzungsfähige Gruppen zur Verfügung zu stellen. Beispiele im Kontext dieser Erfindung sind 3-Aminopropyltriethoxysilan, Tetramethoxysilan oder Tetraethoxysilan.

[0120] Bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzungen weisen zumindest ein Alkoxylierungsprodukt der Formel (I) und einen Weichmacher, einen Füllstoff, einen Haftvermittler, ein Trocknungsmittel oder einen (Härtungs-)katalysator auf.

[0121] Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzungen weisen von 10 bis 90 Gew.-% oder kleiner 80 Gew.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung an Alkoxylierungsprodukt der Formel (I), das vorzugsweise im Mittel zwischen 2,0 und 8,0, Ethoxysilyl-Funktionen pro Alkoxylierungsprodukt der Formel (I) aufweist, von 0,3 Gew.-% bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 Gew.-% bis 4,0 Gew.-%, und besonders bevorzugt von 1,0 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung an Haftvermittler, weniger als 30 Gew.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung an Weichmacher, wobei besonders bevorzugt das Massenverhältnis von Alkoxylierungsprodukt der Formel (I) und Weichmacher weniger als das 1,1fache des Alkoxylierungsprodukts der Formel (I) beträgt, von 1 bis 70 Gew.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung an Füllstoffen, von 0,2 bis 3,0 Gew.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung an chemischen Feuchtigkeits-Trocknungsmitteln und von 0,1 Gew.-% bis 5,00 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 3,00 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung an Härtungs-Katalysatoren, auf. Bei ganz besonders bevorzugten Zusammensetzungen sind die genannten Anteile der Formulierungsbestandteile so gewählt, dass sich die Gesamtsumme der Anteile auf 100 Gew.-% summiert.

[0122] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können z. B. Dicht- oder Klebstoff sein oder zur Herstellung eines Dicht- oder Klebstoffs verwendet werden.

[0123] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung, insbesondere die so erhaltenen erfindungsgemäßen Zusammensetzung härtet in, zu bisher kommerziell verfügbaren und technisch eingesetzten Produkten vergleichbaren, Zeiträumen aus, und vernetzt, so sie in dickeren Schichten appliziert wurde, auch sehr gut in die Tiefe. Die Flankenhaftung und Anbindung an verschiedene Substrate, wie beispielsweise Stahl, Aluminium, verschiedene Kunststoffe und mineralische Untergründe wie beispielsweise Stein, Beton und Mörtel, ist besonders gut.

[0124] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können insbesondere zur Verstärkung, Nivellierung, Modifikation, Verklebung, Abdichtung und/oder Beschichtung von Substraten verwendet werden. Geeignete Substrate sind z. B. partikuläre oder flächige Substrate, in der Bauindustrie oder im Fahrzeugbau, Konstruktionselemente, Bauteile, Metalle, insbesondere Konstruktionswerkstoffe wie Eisen, Stahl, Edelstahl und Guss-eisen, keramische Materialien, insbesondere basierend auf festen Metall- oder Nichtmetalloxiden oder Carbiden, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid oder Calciumoxid, mineralische oder organische Substrate, insbesondere Kork und/oder Holz, mineralische Untergründe, Span- und Faserplatten aus Holz oder Kork, Verbundwerkstoffe wie beispielsweise Holzverbundstoffe wie MDF-Platten (mitteldichte Faserplatten), WPC-Artikel (Wood

Plastic Composites), Spanplatten, Korkartikel, laminierte Artikel, Keramiken, aber auch Naturfasern und Kunstfasern (aufweisende Substrate) oder Mischungen unterschiedlicher Substrate. Besonders bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Abdichtung und/oder Beschichtung von partikulären oder flächigen Substraten, in der Bauindustrie oder im Fahrzeugbau, zur Abdichtung und Verklebung von Konstruktionselementen und Bauteilen, sowie zur Beschichtung von porösen oder nicht-porösen, partikulären oder flächigen Substraten, zur Beschichtung und Modifikation von Oberflächen und zur Anwendungen auf Metallen, insbesondere auf Konstruktionswerkstoffe wie Eisen, Stahl, Edelstahl und Gusseisen, zur Anwendung auf keramischen Materialien, insbesondere basierend auf festen Metall- oder Nichtmetalloxiden oder Carbiden, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid oder Calciumoxid, auf mineralischen Substraten oder organische Substraten, insbesondere auf Kork und/oder Holz, zur Bindung, Verstärkung und Nivellierung von unebenen, porösen oder brüchigen Substraten, wie z.B. mineralischen Untergründen, Span- und Faserplatten aus Holz oder Kork, Verbundwerkstoffe wie beispielsweise Holzverbundstoffe wie MDF-Platten (mitteldichte Faserplatten), WPC-Artikel (Wood Plastic Composites), Spanplatten, Korkartikel, laminierte Artikel, Keramiken, aber auch Naturfasern und Kunstfasern, oder Mischungen unterschiedlicher Substrate, verwendet.

[0125] Durch dieses breite Haftungsspektrum sind sie auch für die Verklebung von Materialkombinationen aus den genannten Substraten geeignet. Hierbei ist es nicht ausschlaggebend, ob die Oberflächen glatt oder angeraut oder porös sind. Angeraute oder poröse Oberflächen sind aufgrund der größeren Kontaktfläche zum Klebstoff zu bevorzugen.

[0126] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden bevorzugt in einem Temperaturbereich von 10°C–40°C appliziert und härten auch unter diesen Bedingungen gut aus. Aufgrund des feuchtigkeitsabhängigen Härtungsmechanismus ist eine relative Luftfeuchtigkeit von min. 35% bis max. 75% für eine gute Härtung besonders bevorzugt. Die ausgehärtete Verklebung (Zusammensetzung) ist in einem Temperaturbereich von –10°C bis 80°C einsetzbar. Die mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen hergestellten Verklebungen sind beständig gegen Wasser bei $T < 60^\circ\text{C}$ und gegen nicht quellende Lösungsmittel. Nicht beständig ist die Verklebung gegen die Formulierung quellende Lösungsmittel, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Toluol, Tetrahydrofuran, Aceton, Isopropanol.

[0127] Die Quellbarkeit durch Ethanol, welches bei der Vernetzungsreaktion der Alkoxylierungsprodukte entsteht, ist eine grundlegende Voraussetzung, da das entstehende Ethanol auch innerhalb großer Flächenverklebungen die Härtung nicht behindert. Es wird zu den Rändern hin abtransportiert und dampft dort ab. Somit wird eine zügige Härtung der Flächenverklebung mit den erfindungsgemäßen Formulierungen gewährleistet.

[0128] 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.

Beispiele:

Allgemeines:

[0129] Die Viskosität wurde Scherraten-abhängig bei 25°C mit dem Rheometer MCR301 von Anton Paar in einer Platte-Platte-Anordnung mit einer Spaltbreite von 1 mm bestimmt. Der Durchmesser der oberen Platte betrug 40 mm. Die Viskosität bei einer Scherrate von 10 s^{-1} wurde abgelesen und ist in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt.

Beispiel 1:

[0130] Synthese eines PPG-basierten alkoxy-silyl-funktionellen Polyethers – Eingesetzt für nicht erfindungsgemäße Formulierungen (Vergleichsbeispiel):

[0131] In einem 5 Liter Autoklaven wurden 353 g PPG 20100 vorgelegt und mit 150 ppm (bezogen auf den Gesamtansatz) eines Zinkhexacyanocobaltat-Doppelmetallcyanid-Katalysators versetzt. Zum Inertisieren wurde der Reaktor bis 3 bar mit Stickstoff beaufschlagt und anschließend auf Normaldruck entspannt. Der Vorgang wurde noch zweimal wiederholt. Unter Rühren wurde der Reaktorinhalt auf 130 °C erhitzt und auf ca. 20 mbar evakuiert, um leichtflüchtige Komponenten zu entfernen. Nach 30 min wurden zur Aktivierung des Katalysators 80 g Propylenoxid in den evakuierten Reaktor dosiert. Der Innendruck stieg zunächst auf ca. 0,8 bar an. Nach ca. 6 min sprang die Reaktion an, was sich durch einen Abfall im Reaktordruck bemerkbar machte. Nun wurden innerhalb von ca. 50 Minuten kontinuierlich 1218 g Propylenoxid zudosiert. Es schloß sich eine ein-

stündige Nachreaktion an, während derer die Temperatur auf 95°C abgesenkt wurde. Bei dieser Temperatur wurde ein Gemisch aus 196 g Dynasylan® GLYEO (Firma Evonik) und 1233 g Propylenoxid kontinuierlich so zudosiert, dass die Temperatur konstant blieb. Nach einer erneuten einstündigen Nachreaktion wurde durch Anlegen eines Drucks ($P < 100$ mbar) desodoriert, um Reste an nicht umgesetztem Alkylenoxid zu entfernen. Anschließend wurden 500 ppm Irganox® 1135 (Firma BASF) für 15 Minuten eingerührt. Es wurde ein farbloses, hochviskoses Produkt erhalten. Die jeweiligen Molverhältnisse der eingesetzten Reaktanden bezogen auf 1 mol Starter sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Beispiel 2 und 3:

Synthese PPG-basierter alkoxy-silyl-funktioneller Polyether – Eingesetzt für nicht erfindungsgemäße Formulierungen (Vergleichsbeispiel):

[0132] Die Synthese wurde analog Beispiel 1 mit angepassten Einwaagen so durchgeführt, dass sich die in Tabelle 1 aufgeführten Molverhältnisse der eingesetzten Reaktanden bezogen auf 1 mol Starter ergeben. Der Starter für Beispiel 3 wurde vor dem Versuch bei 80 °C aufgeschmolzen.

Beispiel 4–8:

Synthese alkoxy-silyl-funktioneller Polyether mit intrinsisch reduzierter Viskosität (erfindungsgemäß):

[0133] Die Synthesen wurden analog Beispiel 1–3 durchgeführt, wobei das Zielprodukt durch Anlagerung von drei Blöcken an das jeweilige Startmolekül aufgebaut wurde. Nach der Anlagerung des ersten Blocks, der aus PO als Alkylenoxid aufgebaut wurde, folgte nach einer 30-minütigen Nachreaktion ein zweiter Block, in dem neben PO auch 2-Ethylhexylglycidylether (EHGE/ Rohstoff: IPOX RD 17) zudosiert wurde. Nach erfolgter Dosage schloß sich eine einstündige Nachreaktion an. Im abschließenden dritten Block erfolgte die Addition eines Gemisches aus Dynasylan® GLYEO und PO gefolgt von einer einstündigen Nachreaktionszeit. Die beiden ersten Blöcke wurden bei 130°C angelagert, der dritte Block bei 95°C. Abschließend wurde das Reaktionsgemisch bei 95°C für 15 Minuten entgast und 500 ppm Antioxidanz (Irganox® 1135) eingerührt. Die Molverhältnisse der eingesetzten Reaktanden bezogen auf 1 mol Starter sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Beispiel 9:

Synthese alkoxy-silyl-funktioneller Polyether mit intrinsisch reduzierter Viskosität (erfindungsgemäß):

[0134] Die Synthesen wurden analog Beispiel 4–8 durchgeführt, wobei das Zielprodukt durch Anlagerung von zwei Blöcken an das jeweilige Startmolekül aufgebaut wurde. Nach der Anlagerung des ersten Blocks, der aus PO als Alkylenoxid aufgebaut wurde, folgte nach einer 30-minütigen Nachreaktion ein zweiter Block, in dem neben PO auch 2-Ethylhexylglycidylether (EHGE/ Rohstoff: IPOX RD 17), sowie Dynasylan® GLYEO zudosiert wurden. Nach erfolgter Dosage schloß sich eine einstündige Nachreaktion an. Der erste Block wurde bei 130°C angelagert, der zweite Block bei 95°C. Abschließend wurde das Reaktionsgemisch bei 95°C für 15 Minuten entgast und 500 ppm Antioxidanz (Irganox® 1135) eingerührt. Die Molverhältnisse der eingesetzten Reaktanden bezogen auf 1 mol Starter sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1:

Bsp.	Starter	Block						Viskosität (25°C)
		1.	2.	3.				
Nr.		nPO [mol]	nPO [mol]	nEH- GE** [mol]	nGLYEO [mol]	nPO [mol]	nEH- GE** [mol]	[mPa·s]
1	PPG 2000*	119	0	0	4	120,5	0	11,0
4	PPG 2000*	18	97	4	4	120,5	0	6,2
5	PPG 2000*	18	93	8	4	120,5	0	3,3
2	PPG 2000*	87	0	0	4	103	0	12,1
6	PPG 2000*	18	65	4	4	103	0	6,0

7	PPG 2000*	34	61	8	4	103	0	3,5
3	PolyTHF-2000*	51,7	0	0	3	71,8	0	22,9
8	PolyTHF-2000*	13,2	34,5	4	3	71,8	0	6,0
9	PolyTHF-2000*	51,7	0	0	3	67,8	4	6,4

* Polypropylenglykol-Polyether mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000 g/mol

** 2-Ethylhexylglycidylether = EHGE = IPOX RD 17 (IpoX Chemicals)

+ Bei Poly THF® 2000 (erhältlich bei der BASF) handelt es sich um Polytetrahydrofuran mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000 g/mol.

Endverkappung (Verfahren nach DE 102012203737):

[0135] Die in den Beispielen 1–9 hergestellten Alkoxylierungsprodukte wurden im Anschluß mittels IPDI nach den Verfahren A oder B umgesetzt.

Beispiele gemäß Verfahren A

Beispiel 10:

[0136] 185,4 g Silylpolyether aus Beispiel 1 wurden vorgelegt und auf 60 °C erhitzt. Anschließend wurden 5,8 g IPDI zugesetzt, fünf Minuten gerührt und 0,2 g TIB Kat 722 zugesetzt. Es wurde 45 min lang gerührt, auf 80 °C aufgeheizt und 11,6 g eines Polyethers der allgemeinen Formel $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5,6}H$ zugesetzt. Anschließend wurde weitere 3 h lang gerührt.

Beispiel 11:

[0137] 509,4 g Silylpolyether aus Beispiel 4 wurden vorgelegt und auf 60 °C erhitzt. Anschließend wurden 15,51 g IPDI zugesetzt, fünf Minuten gerührt und 0,6 g TIB Kat 722 zugesetzt. Es wurde 45 min lang gerührt, auf 80 °C aufgeheizt und 31,1 g eines Polyethers der allgemeinen Formel $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5,6}H$ zugesetzt. Anschließend wurde weitere 3 h lang gerührt.

Beispiel 12:

[0138] 505,1 g Silylpolyether aus Beispiel 5 wurden vorgelegt und auf 60 °C erhitzt. Anschließend wurden 14,95 g IPDI zugesetzt, fünf Minuten gerührt und 0,6 g TIB Kat 722 zugesetzt. Es wurde 45 min lang gerührt, auf 80 °C aufgeheizt und 30,0 g eines Polyethers der allgemeinen Formel $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5,6}H$ zugesetzt. Anschließend wurde weitere 3 h lang gerührt.

Beispiel 13:

[0139] 706,8 g Silylpolyether aus Beispiel 2 wurden vorgelegt und auf 60 °C erhitzt. Anschließend wurden 26,68 g IPDI zugesetzt, fünf Minuten gerührt und 0,8 g TIB Kat 722 zugesetzt. Es wurde 45 min lang gerührt, auf 80 °C aufgeheizt und 53,5 g eines Polyethers der allgemeinen Formel $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5,6}H$ zugesetzt. Anschließend wurde weitere 3 h lang gerührt.

Beispiel 14:

[0140] 703,7 g Silylpolyether aus Beispiel 6 wurden vorgelegt und auf 60 °C erhitzt. Anschließend wurden 25,64 g IPDI zugesetzt, fünf Minuten gerührt und 0,8 g TIB Kat 722 zugesetzt. Es wurde 45 min lang gerührt, auf 80 °C aufgeheizt und 51,4 g eines Polyethers der allgemeinen Formel $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5,6}H$ zugesetzt. Anschließend wurde weitere 3 h lang gerührt.

Beispiel 15:

[0141] 725,3 g Silylpolyether aus Beispiel 7 wurde vorgelegt und auf 60 °C erhitzt. Anschließend wurden 25,5 g IPDI zugesetzt, fünf Minuten gerührt und 0,8 g TIB Kat 722 zugesetzt. Es wurde 45 min lang gerührt, auf 80 °C aufgeheizt und 51,0 g eines Polyethers der allgemeinen Formel $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5,6}H$ zugesetzt. Anschließend wurde weitere 3 h lang gerührt.

Beispiele gemäß Verfahren B

Beispiel 16:

[0142] 703,1 g Silylpolyether aus Beispiel 2 wurden vorgelegt und auf 70 °C erhitzt. Anschließend wurden 26,5 g IPDI zugesetzt, fünf Minuten gerührt und 0,05 g TIB Kat 216 (Dioctylzinndilaurat) zugesetzt. Es wurde 30 min lang gerührt und 53,2 g eines Polyethers der allgemeinen Formel $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5,6}H$ zugesetzt. Anschließend wurde weitere 5 h lang gerührt.

Beispiel 17:

[0143] 701,2 g Silylpolyether aus Beispiel 6 wurden vorgelegt und auf 70 °C erhitzt. Anschließend wurden 25,5 g IPDI zugesetzt, fünf Minuten gerührt und 0,05 g TIB Kat 216 (Dioctylzinndilaurat) zugesetzt. Es wurde 30 min lang gerührt und 51,2 g eines Polyethers der allgemeinen Formel $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5,6}H$ zugesetzt. Anschließend wurde weitere 5 h lang gerührt.

Beispiel 18:

[0144] 722,5 g Silylpolyether aus Beispiel 7 wurden vorgelegt und auf 70 °C erhitzt. Anschließend wurden 25,4 g IPDI zugesetzt, fünf Minuten gerührt und 0,05 g TIB Kat 216 (Dioctylzinndilaurat) zugesetzt. Es wurde 30 min lang gerührt und 50,88 g eines Polyethers der allgemeinen Formel $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5,6}H$ zugesetzt. Anschließend wurde weitere 5 h lang gerührt.

Beispiel 19:

[0145] 2681,5 g Silylpolyether aus Beispiel 3 wurden vorgelegt und auf 70 °C erhitzt. Anschließend wurden 143,1 g IPDI zugesetzt, fünf Minuten gerührt und 0,19 g TIB Kat 216 (Dioctylzinndilaurat) zugesetzt. Es wurde 30 min lang gerührt und 286,8 g eines Polyethers der allgemeinen Formel $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5,6}H$ zugesetzt. Anschließend wurde weitere 5 h lang gerührt.

Beispiel 20:

[0146] 1181,4 g Silylpolyether aus Beispiel 8 wurden vorgelegt und auf 70 °C erhitzt. Anschließend wurden 59,9 g IPDI zugesetzt, fünf Minuten gerührt und 0,08 g TIB Kat 216 (Dioctylzinndilaurat) zugesetzt. Es wurde 30 min lang gerührt und 120,1 g eines Polyethers der allgemeinen Formel $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5,6}H$ zugesetzt. Anschließend wurde weitere 5 h lang gerührt.

Beispiel 21:

[0147] 1069,7 g Silylpolyether aus Beispiel 9 wurden vorgelegt und auf 70 °C erhitzt. Anschließend wurden 54,3 g IPDI zugesetzt, fünf Minuten gerührt und 0,07 g TIB Kat 216 (Dioctylzinndilaurat) zugesetzt. Es wurde 30 min lang gerührt und 108,8 g eines Polyethers der allgemeinen Formel $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5,6}H$ zugesetzt. Anschließend wurde weitere 5 h lang gerührt.

[0148] Die Beispiele 11, 12, 14, 15, 17, 18, 20 und 21 sind erfindungsgemäß, die Beispiele 10, 13, 16 und 19 dienen als Vergleichsbeispiele.

Tabelle 2:

Beispiel	Umsetzung von Alkoxylierungsprodukt aus Beispiel	Verfahren	Viskosität (25°C) [mPa·s]
10	1	A	68,4
11	4	A	46,0
12	5	A	35,5
13	2	A	72,0
14	6	A	32,6

15	7	A	22,2
16	2	B	34,5
17	6	B	23,6
18	7	B	15,0
19	3	B	59,0
20	8	B	32,2
21	9	B	36,8

Ansetzen der raumtemperaturapplizierbaren Kleb-/Dichtstoff-Formulierungen:

[0149] 25,9 Gew.-% des Alkoxylierungsprodukt nach den jeweiligen Beispielen wurde mit 18,1 Gew.-% von Diisoundecylphthalat, 51,1 Gew.-% einer gemahlene Kreide (Socal® U2S2, Solvay), 1,4% Haftvermittler (Dynasylan® AMMO, Evonik), 1,1% Trocknungsmittel (Dynasylan® VTMO, Evonik), 0,3% Antioxidanz (Irganox® 1135) und 0,4% des Härtungskatalysators (TIB® KAT 223, TIB) im Mischer (Speedmixer® FVS 600, Hausschild) intensiv vermischt. Die fertige Formulierung wurde in PE-Kartuschen überführt und vor der Applikation mindestens 24h bei Raumtemperatur gelagert. Da die Formulierungen der Alkoxylierungsprodukte in den oben genannten Beispielen in allen Fällen identisch waren, wurde die Ergebnisdiskussion anhand der Benennung des als Basis der Formulierung genutzten Alkoxylierungsproduktes durchgeführt.

Bestimmung von Bruchkraft und Bruchdehnung in Anlehnung an DIN 53504:

[0150] Die Formulierung wurde mit einer Schichtdicke von 2 mm auf einer PE-Oberfläche aufgerakelt. Die Filme wurden 7 Tage bei 23 °C und 50% relativer Luftfeuchte gelagert. Anschließend wurden aus den Filmen mit Hilfe einer Schneidform und einer Kniehebelpresse S2-Schulterstäbe ausgestanzt. Die so hergestellten Schulterstäbe wurden zur Prüfung in eine Universalprüfmaschine (Fa. Shimadzu) eingespannt, und es wurden die Bruchkraft und die Bruchdehnung beim Dehnen der Probekörper mit konstanter Geschwindigkeit (200 mm/min) ermittelt.

Bestimmung der Zugscherfestigkeit von Überlappungsklebung in Anlehnung an DIN EN 1465

[0151] Mit der angefertigten Formulierung wurden Überlappungsverklebungen erstellt. Hierbei wurden zwei Edelstahl Substrate (V2A, 1.4301) eingesetzt. Der Bereich der Überlappungsverklebung betrug 500 mm². Die Aushärtung der Verklebungen erfolgte bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchte. Nach 21 Tagen wurden die Verklebungen in eine Universalprüfmaschine (Fa. Shimadzu) eingespannt, und es wurde mit konstanter Geschwindigkeit (10 mm/min) eine Kraft auf die Verklebung ausgeübt, bis ein Bruch der Verklebung eintrat. Die Bruchkraft wurde ermittelt.

Tabelle 3:

Mechanische Kennwerte der ausgehärteten Formulierung am S2-Schulterstab und an einer Überlappungsverklebung zweier V2A-Bleche:

Polymer nach Beispiel	S2-Schulterstab		Verklebung [N/mm ²]
	Bruchdehnung [%]	Bruchspannung [N/mm ²]	
10	171	1,7	1,5
11	199	1,7	1,5
12	163	1,5	1,4
13	212	1,7	1,3
14	170	1,7	1,6
15	170	1,7	1,3
16	189	1,6	1,3
17	163	1,8	1,5

18	147	1,6	1,3
19	184	1,3	1,2
20	181	1,6	1,3
21	143	1,8	1,8

[0152] Aus den in den Tabellen 1 und 2 gezeigten Viskositäten geht eindeutig hervor dass die Viskosität der erfindungsgemäßen Alkoxylierungsprodukte durch den Ersatz von 4 bzw. 8 Mol PO durch die entsprechende Molanzahl IPOX RD 17 zu einer signifikanten Reduktion der Viskosität führt. Gemäß Tabelle 1 ist bei Alkoxylierungsprodukten mit terminalen OH-Gruppen für den Austausch von je 4 Mol PO gegen IPOX RD 17 eine Reduktion der Viskosität um mindestens 40 % und für den Austausch von je 8 Mol PO gegen IPOX RD 17 eine Reduktion der Viskosität um mindestens 60 % zu verzeichnen, dieser Trend ist auch in Tabelle 2 bei Alkoxylierungsprodukten ohne terminale OH-Gruppen abzulesen, wobei für den Austausch von je 4 Mol PO gegen IPOX RD 17 eine Reduktion der Viskosität um mindestens 25 % und für den Austausch von je 8 Mol PO gegen IPOX RD 17 eine Reduktion der Viskosität um mindestens 40 % zu verzeichnen ist. Ähnlich überzeugende Ergebnisse konnten für den Austausch von je 2 Mol PO gegen IPOX RD 17 mit einer Reduktion der Viskosität um mindestens 10 % und für den Austausch von je 1 Mol PO gegen IPOX RD 17 mit einer Reduktion der Viskosität um mindestens 5 % erzielt werden. Zudem konnten vergleichbare Ergebnisse mit anderen verzweigten Strukturelementen als Rest R¹² der Formeln (Ia) und (II) erzielt werden. Die Ergebnisse zeigen zudem, dass die Höhe der Abnahme der Viskosität in weiten Teilen über den molaren Anteil an verzweigtem Strukturelement steuerbar ist.

[0153] Die mechanischen Kennwerte der erfindungsgemäßen Alkoxylierungsprodukte mit intrinsisch reduzierter Viskosität sind in Tabelle 3 zusammengefasst und zeigen keine signifikanten Abweichungen zu den mechanischen Kennwerten der Alkoxylierungsprodukte aus den Vergleichsbeispielen mit erhöhter Viskosität. Es ist somit überraschend festzustellen, dass die Änderung der chemischen Natur der erfindungsgemäßen Alkoxylierungsprodukte keine merklichen Einflüsse auf die wesentlichen Anwendungseigenschaften der Formulierungen, die auf den erfindungsgemäßen Alkoxylierungsprodukten beruhen, zeigt und trotzdem anwendungstechnisch vergleichbare Produkte mit merklich reduzierter Viskosität erhalten werden können.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- WO 2006/136211 A1 [0004]
- EP 1036807 B1 [0004]
- WO 2010/004038 A1 [0004]
- JP 09012863 [0005]
- JP 09012861 [0005]
- JP 07062222 [0005]
- DE 69831518 [0006]
- WO 98/47939 A1 [0006]
- WO 2011/000843 A2 [0009]
- US 2012/108730 A1 [0009]
- EP 2093244 [0019, 0021, 0042, 0042, 0054, 0057, 0069, 0071, 0080]
- US 2010/0041910 [0019]
- EP 2415796 [0019, 0070, 0071]
- US 2012/028022 [0019, 0070, 0071]
- EP 2415797 [0019, 0071, 0085, 0094]
- US 2012/029090 [0019, 0071, 0085, 0094]
- DE 102012203737 [0019, 0070, 0093]
- WO 98/52689 [0079]

Patentansprüche

1. Alkoxylierungsprodukte mit intrinsisch reduzierter Viskosität der Formel (I)



Formel (I)

wobei die Fragmente M, D, T, Q nicht untereinander, sondern über die Gruppen UR und/oder AP miteinander verknüpft sind, und die Gruppen UR und AP nicht untereinander verknüpft sind, sondern dementsprechend über die Fragmente M, D, T oder Q miteinander verknüpft sind

$i = 0$ bis 16,

$j = 0$ bis 10,

$k = 0$ bis 6,

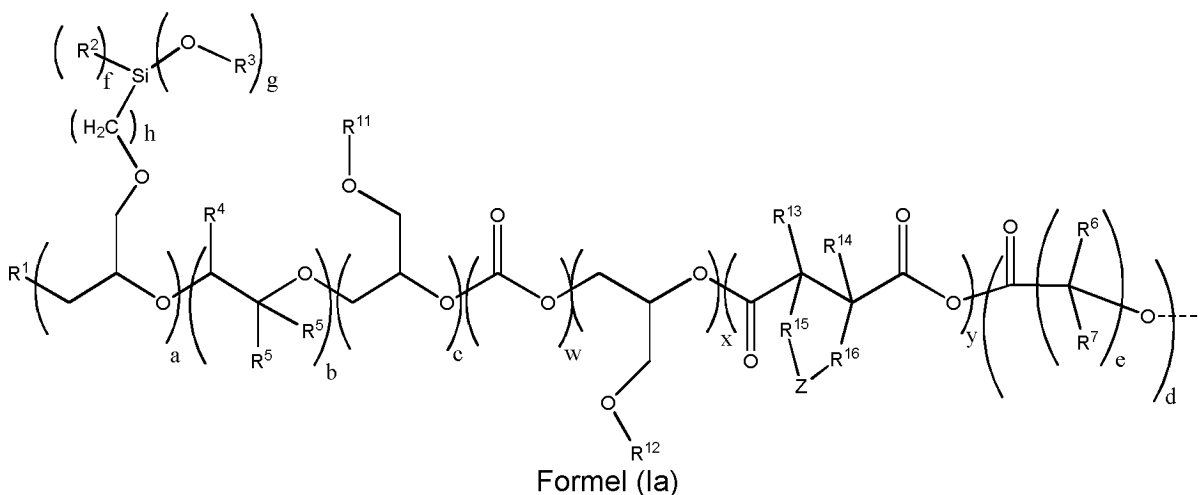
$l = 0$ bis 4,

$u = 0$ bis 17,

$v = 0$ bis 6,

mit der Maßgabe, dass $i + j + k + l > = 1$ ist

M ist unabhängig voneinander ein Sauerstoffradikal tragender Kohlenwasserstoffrest mit einer minimalen numerischen Molmasse von 88 g/mol, welcher gegebenenfalls durch Heteroatome unterbrochen sein kann, oder ein Rest der Formel (Ia) oder der Formel (Ib) oder der Formel (Ic) mit



wobei

$a = 0$ bis 1000 ist,

$b = 1$ bis 1000,

$c = 0$ bis 1000,

$d = 0$ bis 1000,

$w =$ eine ganze Zahl von 0 bis 1000

$x = 0$ bis 1000

$y =$ eine ganze Zahl von 0 bis 500,

$e = 1$ bis 10,

$f = 0$ bis 2

$g = 1$ bis 3

mit der Maßgabe, dass $g + f = 3$ und g mindestens gleich 1 ist,

$h = 0$ bis 10

und mit der Maßgabe, dass die verschiedenen Monomereinheiten der Fragmente mit den Indices a, b, c, d, w, x und y untereinander blockweise aufgebaut sein können oder aber einer statistischen Verteilung unterliegen und zudem untereinander frei permutierbar sind, wobei die Gruppen mit den Indices w und y jeweils nicht auf sich selbst oder auf die jeweils andere Gruppe folgen dürfen

und wobei

$R^1 =$ unabhängig voneinander ein gesättigter oder ungesättigter, linearer oder verzweigter organischer Kohlenwasserstoffrest ist, der als Heteroatome O, S und / oder N enthalten kann,

$R^2 =$ unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen,

$R^3 =$ unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen,

R^4 = unabhängig voneinander ein Wasserstoffradikal, eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Aryl- oder Alkarylgruppe, oder R^4 und einer der Reste R^5 können gemeinsam einen Ring bilden, der die Atome, an die R^4 und R^5 gebunden sind, einschließt, bevorzugt enthält dieser Ring 5 bis 8 Kohlenstoffatome,

R^5 = unabhängig voneinander ein Wasserstoffradikal oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen,

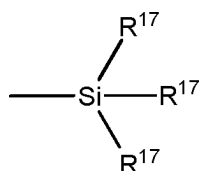
R^6 , R^7 = unabhängig voneinander ein Wasserstoffradikal, eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Aryl- oder Alkarylgruppe, und/oder Alkoxygruppe

R^{11} = unabhängig voneinander eine gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 bis 14 Kohlenstoffatomen ist, deren Kette durch Sauerstoff unterbrochen sein kann und weiter funktionelle Gruppen tragen kann wie z.B. Carboxylgruppen gegebenenfalls mit Alkoholen wie z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol oder Hexanol verestert, Hydroxygruppen gegebenenfalls mit Säuren wie Essigsäure, Buttersäure oder (Meth)Acrylsäure bzw. den Polymerisaten der (Meth)Acrylsäure verestert, oder eine Arylgruppe mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder eine Alkarylgruppe mit 7 bis 30, bevorzugt 7 bis 20 Kohlenstoffatomen,

R^{12} = unabhängig voneinander ein gesättigter oder ungesättigter, aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 30 C-Atomen insbesondere bis 24 C-Atomen, ist, deren Kette durch Sauerstoff unterbrochen sein kann und weiter funktionelle Gruppen tragen kann wie beispielsweise Carboxylgruppen oder Hydroxygruppen, wobei die Carboxylgruppen gegebenenfalls mit Alkoholen, bevorzugt mit Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol oder Hexanol, verestert sein können, und die Hydroxygruppen gegebenenfalls mit Säuren, bevorzugt mit Essigsäure, Neodecansäure oder Buttersäure verestert sein können, und/oder eine Alkarylgruppe mit 7 bis 30, bevorzugt 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, mit der Maßgabe, dass mindestens ein verzweigtes Strukturelement enthalten sein muss,

R^{13} , R^{14} = unabhängig voneinander Wasserstoff und/oder ein organischer Rest, bevorzugt Alkyl-, Alkenyl-, Alkyliden, Alkoxy-, Aryl- und/oder Aralkylgruppen, oder gegebenenfalls können R^{13} und/oder R^{14} auch nicht vorhanden sein, wobei wenn R^{13} und R^{14} nicht vorhanden sind, statt der Reste R^{13} und R^{14} eine C=C Doppelbindung vorhanden ist, das überbrückende Fragment Z kann vorhanden oder nicht vorhanden sein Ist das überbrückende Fragment Z nicht vorhanden so sind

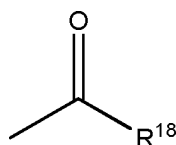
R^{15} , R^{16} = unabhängig voneinander Wasserstoff und/oder ein organischer Rest, bevorzugt Alkyl-, Alkenyl-, Alkyliden, Alkoxy-, Aryl- und/oder Aralkylgruppen wobei für den Fall, dass einer der Reste R^{13} oder R^{14} nicht vorhanden ist, der jeweilige geminale Rest (also R^{15} wenn R^{13} nicht vorhanden ist und R^{16} wenn R^{14} nicht vorhanden ist) ein Alkylidenrest, bevorzugt Methyliden ($=CH_2$), ist. Ist das überbrückende Fragment Z vorhanden, so sind R^{15} und R^{16} = Kohlenwasserstoffreste, die cycloaliphatisch oder aromatisch über das Fragment Z verbrückt sind, wobei Z einen divalenten Alkyl- oder Alkenylrest darstellt, der weiter substituiert sein kann,



Formel (Ib)

wobei

R^{17} = unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, gegebenenfalls weiter substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, eine Aryl- oder Alkarylgruppe ist,



Formel (Ic)

wobei

R^{18} = eine zweibindige lineare oder cyclische, gesättigte oder ungesättigte Alkyl- oder Arylgruppe ist, die substituiert sein kann

wobei gilt, wenn j, k und l jeweils = 0, dann muss M = Formel (Ia) sein.

und wobei für die Fragmente D, T und Q gilt:

D ist ein Polyetherrest PE mit t gleich 2,

T ist ein Polyetherrest PE mit t gleich 3 und

Q ist ein Polyetherrest PE mit t gleich 4

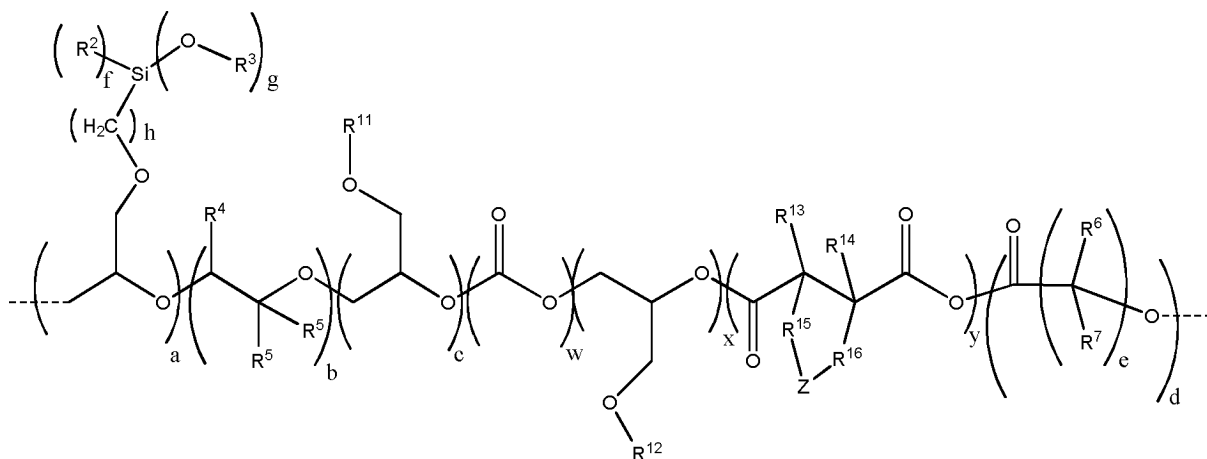
mit

PE ist unabhängig voneinander ein Polyetherrest der Formel $-(D^A)_t-D^X$,

wobei $t = 2$ bis 4, bevorzugt 2 bis kleiner 4 und

D^X ein t -valenter funktioneller, gesättigter oder ungesättigter, linearer oder verzweigter organischer Kohlenwasserstoffrest ist, der als Heteroatome O, S, Si und / oder N enthalten kann, wobei jeder der Reste D^A kovalent an den Rest D^X gebunden ist,

und wobei D^A ein Fragment der Formel (II)



Formel (II)

ist, mit a bis h , w , x und y und R_2 bis R_{16} unabhängig voneinander definiert wie in Formel (Ia),

mit der Maßgabe, die Summe aller Indizes a aus Formel (Ia) und Formel (II) gleich oder größer 1 sein muss, dadurch gekennzeichnet dass die Summe aller Indizes x aus Formel (Ia) und Formel (II) gleich oder größer 1 sein muss,

UR sind unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene divalente Reste der Form

$-U-D^C-U-$,

oder ein monovalenter Rest der Form D^D-U- ,

oder ein trivalenter Rest der Form $D^E U_3$,

oder ein tetravalenter Rest der Form $D^F U_4$,

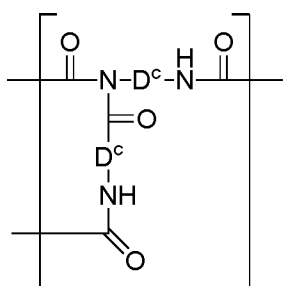
wobei U eine $-C(O)-NH$ -Gruppe ist, die über den Stickstoff an D^C , D^E , D^F bzw. D^D gebunden ist,

und D^C unabhängig voneinander ein divalenter substituierter oder unsubstituierter, linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen ist, ausgewählt aus Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Alkarylresten, welcher gegebenenfalls durch Heteroatome wie O, N und / oder S unterbrochen sein kann,

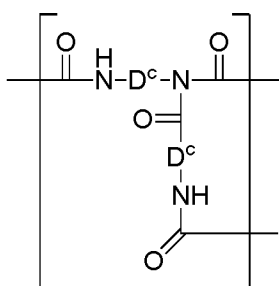
und D^D unabhängig voneinander ein ein monovalenter linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, ausgewählt aus Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Alkarylresten, welcher durch Heteroatome wie O, N und / oder S unterbrochen sein kann und/oder weitere funktionelle Gruppen tragen kann, und D unabhängig voneinander ein trivalenter substituierter oder unsubstituierter, linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen ist, ausgewählt aus Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Alkarylresten, welcher durch Heteroatome wie O, N und / oder S unterbrochen sein kann und/oder weitere funktionelle Gruppen tragen kann,

und D^F unabhängig voneinander ein tetravalenter substituierter oder unsubstituierter, linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen ist, ausgewählt aus Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Alkarylresten, welcher durch Heteroatome wie O, N und / oder S unterbrochen sein kann und/oder weitere funktionelle Gruppen tragen kann, und

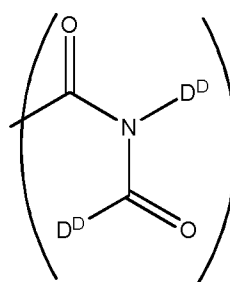
AP sind unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene Reste der allgemeinen Formel (IIIa), (IIIb) oder (IIIc)



(IIIa)



(IIIb)



(IIIc)

oder für den Fall, dass Polyisocyanate mit den Struktureinheiten D^E und/oder D^F eingesetzt werden, zusätzlich Strukturelemente analog Formel (IIIa) und/oder (IIIb), wobei die drei Urethaneinheiten die an D^E bzw. die vier Urethaneinheiten die an D^F gebunden sind, unabhängig voneinander, alle oder teilweise zu Allophanat-Struktureinheiten weiter umgesetzt wurden, wie im oberen Teil der Formeln (IIIa) und (IIIb) dargestellt.

2. Alkoxylierungsprodukte nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**, dass der Index x der Formeln (Ia) und (II) in Summe größer gleich 2, bevorzugt größer gleich 3 und b bevorzugt in Summe größer gleich 0 ist und R^{12} bevorzugt eine verzweigte Alkylkette mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ist.

3. Alkoxylierungsprodukte nach zumindest einem der Ansprüche 1 oder 2 **dadurch gekennzeichnet**, dass die Indices der Formel (I) k und l = 0, j = 0 bis 2, i = 2, u = j + 1 und v = 0 und die Indices der Formeln (Ia) und (II) x in Summe größer gleich 2 und b in Summe 2 bis 300 ist.

4. Alkoxylierungsprodukte nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3 wobei in Formel (I)

i = 2 bis 10,

j = 0 bis 6,

k = 0 bis 2

l = 0 bis 2

u = (1·j) + (2·k) + (3·l) + 1

v = 0

wobei M Formel (Ia) entspricht mit

a = 0 bis 6

b = 12 bis 500,

c = 0 bis 4

d = 0

w = 0

x = 0 bis 10,

y = 0,

e = 1 bis 10,

f = 0 bis 2

g = 1 bis 3

mit der Maßgabe, dass g + f = 3

h = 1, 2 oder 3 und

wobei für Formel (II) gilt

a = 1 bis 10,

b = 10 bis 700,

c = 0 bis 2,

d = 0

w = 0

x = 1 bis 10,

y = 0,

e = 1 bis 10,

f = 0 bis 2

g = 1 bis 3

mit der Maßgabe, dass g + f = 3

h = 1, 2 oder 3

und wobei für Formel (Ia) und Formel (II) gilt

R^2 = unabhängig voneinander eine Methyl- oder Ethyl-, Propyl-, oder Isopropylgruppe,

R^3 = unabhängig voneinander eine Methyl- oder Ethyl-, Propyl-, oder Isopropylgruppe,

R^4 = unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl- oder Ethyl-, insbesondere bevorzugt Wasserstoff,

R^5 = besonders bevorzugt Wasserstoff oder eine Methyl- oder Ethylgruppe,

R^{11} = unabhängig voneinander Methyl-, Ethyl-, Butyl-, Hexyl-, Octyl-, C_{12}/C_{14} -Alkyl, Phenyl-, Kresyl-, oder Benzylgruppe;

R^{12} = unabhängig voneinander eine gegebenenfalls substituierte Alkylkette mit mindestens einem verzweigten Strukturelement und mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 5 bis 16 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, bevorzugt eine $C(O)-(CH_2)_5-C-(CH_3)_3$ -gruppe oder 2-Ethylhexylgruppe,

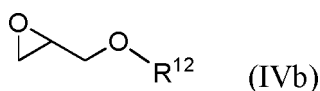
und wobei für UR gilt

UR sind unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene divalente Reste der Form $-U-D^C-U-$, mit D^C unabhängig voneinander ein divalenter substituierter oder unsubstituierter, linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, ausgewählt aus Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Alkarylresten,.

5. Alkoxylierungsprodukte nach zumindest einem der Ansprüche 1 oder 2 **dadurch gekennzeichnet**, dass mindestens ein Alkoxylierungsprodukt der Formel (I) mit jeweils unabhängig voneinander i, j, k oder l gleich 1 und v und u = 0 vorhanden ist.

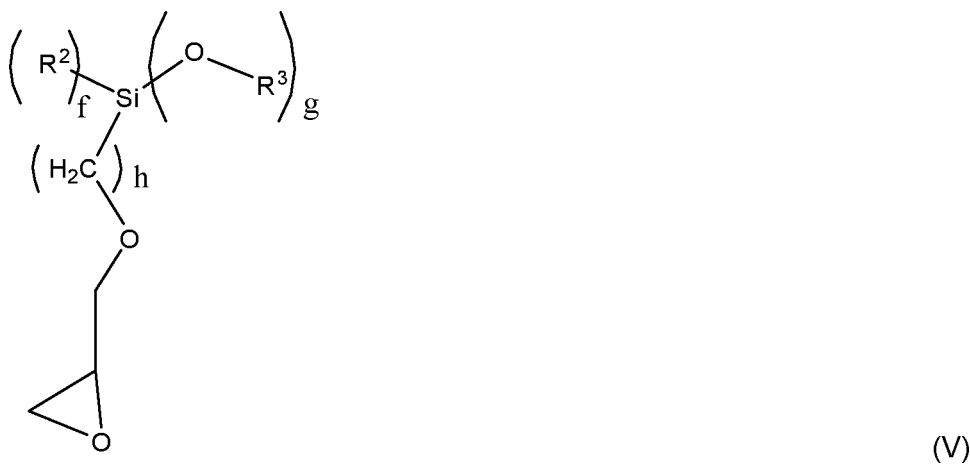
6. Alkoxylierungsprodukte nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5 **dadurch gekennzeichnet**, dass sich die Viskosität des Alkoxylierungsproduktes der Formel (I) um mindestens 10% erniedrigt gegenüber dem ansonsten gleichen Alkoxylierungsprodukt mit Index x der Formeln (Ia) und (II) = 0.

7. Verfahren zur Herstellung von Alkoxylierungsprodukten gemäß Formel (I) **dadurch gekennzeichnet**, dass mindestens ein Glycidylether der allgemeinen Formel (IVb)



mit R^{12} gemäß Formel (Ia)

und mindestens ein Glycidylether der allgemeinen Formel (V)



mit f, g, h, R und R gemäß Formel (Ia)

und gegebenenfalls mindestens einem Alkylenoxid umgesetzt werden.

8. Verfahren zur Herstellung von Alkoxylierungsprodukten nach Anspruch 7 **dadurch gekennzeichnet**, dass es in zwei Verfahrensschritten A und B unterteilt wird, wobei in Verfahrensschritt A die Alkoxylierung in zumindest zwei Schritten durchgeführt wird, wobei im 1. Schritt die Starterverbindung D^X mit einer kleinen Menge Propylenoxid, mit der maximal eine Molmasse von 500 bis 3000 g/mol zusätzlich zum genutzten Starter aufgebaut wird, Propylenoxid in Gegenwart des DMC-Katalysators zur Reaktion gebracht wird, im 2. Schritt die Zugabe und Reaktion von weiterem Propylenoxid, und einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (IVb) und einer oder mehrerer der Verbindungen der Formel (V) und gegebenenfalls die Zugabe eines oder mehrerer der oben genannten Comonomere zur Reaktionsmischung erfolgt.

9. Verfahren nach Anspruch 8 indem im 2. Schritt des Verfahrensschritts A die Zugabe und Reaktion von weiterem Propylenoxid, und einer Verbindung der Formel (IVb) gegebenenfalls unter Zugabe eines oder mehrerer der oben genannten Comonomere zur Reaktionsmischung erfolgt und in einem 3. Schritt die Zugabe und Reaktion von einer oder mehrerer der Verbindungen der Formel (V) gegebenenfalls unter weiterer Zugabe von Propylenoxid erfolgt.

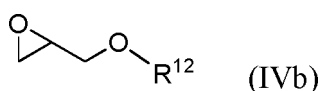
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 8 oder 9 indem in einem weiteren Verfahrensschritt B (a) Polyether der Formel PE mit Diisocyanaten umgesetzt werden und in einem zweiten Umsetzungsschritt (b) das Produkt des ersten Umsetzungsschrittes (a) mit einem Molekül der Formel H-M umgesetzt werden, mit PE und M wie in Anspruch 1 definiert.

11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 10 **dadurch gekennzeichnet**, dass als Verbindungen der Formel (IVb) Glycidylether mit R^{12} = Alkylketten mit insgesamt 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 5 bis 16 Kohlenstoffatomen, weiter bevorzugt mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere bevorzugt 2-Ethylhexylglycidylether, eingesetzt werden.

12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 11 **dadurch gekennzeichnet**, dass als Verbindungen der Formel (V) 3-Glycidyloxypropyltrimethoxy- oder -triethoxysilan eingesetzt werden.

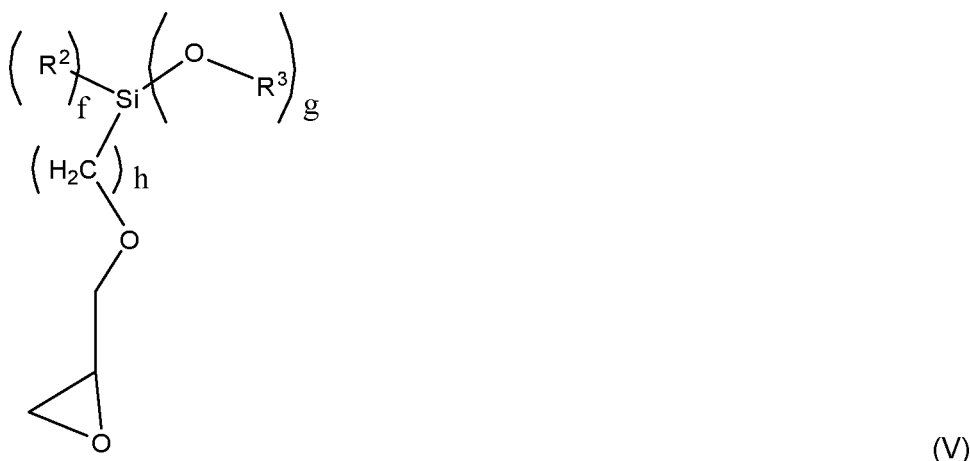
13. Verfahren zur Herstellung von Alkoxylierungsprodukten gemäß Anspruch 7 **dadurch gekennzeichnet**, dass Alkoxylierungsprodukte gemäß Formel (I) mit den Indices $i = 2$ bis 4 und $j, k, l = 0$ mit Polyisocyanaten umgesetzt werden, wobei unter Polyisocyanat mindestens zwei Isocyanatgruppen im Reaktionspartner enthalten sein müssen.

14. Alkoxylierungsprodukt dadurch erhältlich, dass mindestens ein Glycidylether der allgemeinen Formel (IVb)



mit

R^{12} = unabhängig voneinander ein gesättigter oder ungesättigter, substituierter oder nicht substituierter aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 30 C-Atomen, mit der Maßgabe, dass mindestens ein verzweigtes Strukturelement enthalten sein muss, und mindestens ein Glycidylether der allgemeinen Formel (V)



mit

$f = 0$ bis 2

$g = 1$ bis 3

mit der Maßgabe, dass $g + f = 3$ und g mindestens gleich 1 ist,

$h = 0$ bis 10

R^2 = unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen,

R^3 = unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen,

und mindestens ein weiteres polymerisierbares Monomer miteinander umgesetzt werden.

15. Härtbare Zusammensetzung, enthaltend zumindest ein Alkoxylierungsprodukt nach einem der Ansprüche 1 bis 6 und zumindest einen Härtungskatalysator.

16. Härtbare Zusammensetzung nach Anspruch 15, enthaltend zumindest ein weiteres Alkoxylierungsprodukt, welches keine Alkoxysilyl-funktionellen Gruppen gemäß der Einheit mit dem Index a der Formeln (Ia) und (II) aufweist, wobei das weitere Alkoxylierungsprodukt optional einem Alkoxylierungsprodukt gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, mit dem Index a = 0 entsprechen kann.

17. Härtbare Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 15 bis 16, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zusammensetzung weiterhin einen oder mehrere Haftvermittler und/oder einen oder mehrere chemische Feuchtigkeits-Trocknungsmittel enthält, wobei als Haftvermittler 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan oder oligomere Amino/Alkyl-Alkoxysilane und als chemisches Feuchtigkeits-Trocknungsmittel Vinyltriethoxysilan oder Vinyltrimethoxysilan enthalten ist.

18. Härtbare Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 15 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zusammensetzung weiterhin einen oder mehrere Zusatzstoffe ausgewählt aus der Gruppe der Weichmacher, Füllstoffe, Lösungsmittel und Additive zur Anpassung des Fließverhaltens und gegebenenfalls eine oder mehrere Substanzen, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Co-Vernetzer, Flammschutzmittel, Entlüfter, antimikrobielle und konservierende Stoffe, Farbstoffe, Färbemittel und Pigmente, Frostschutzmittel, Fungizide und/oder Reaktivverdünner sowie Komplexbildner, Sprühhilfsmittel, Netzmittel, Duftstoffe, Lichtschutzmittel, Radikalfänger, UV-Absorber und Stabilisatoren enthält.

19. Härtbare Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 15 bis 18, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zusammensetzung ein Dicht- oder Klebstoff ist oder zur Herstellung eines Dicht- oder Klebstoffs verwendet wird.

20. Härtbare Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 15 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zusammensetzung 10 bis kleiner 80 Gew.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung an Alkoxylierungsprodukt gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 aufweist, Haftvermittler mit einem Anteil von 0,3 Gew.-% bis 3 Gew.-%, Weichmacher mit einem Anteil von weniger als 30 Gew.-%, wobei besonders bevorzugt das Massenverhältnis von härtbarem Alkoxylierungsprodukt und Weichmacher weniger als das 1,1-fache des Alkoxylierungsprodukts beträgt, Füllstoffe mit einem Anteil von 18 bis 65 Gew.-%, chemische Feuchtigkeits-Trocknungsmittel mit einem Anteil von 0,2 bis 3 Gew.-% und Härtungskatalysatoren mit einem Anteil von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, aufweist.

21. Verwendung von härtbaren Zusammensetzungen gemäß zumindest einem der Ansprüche 15 bis 20 zur Verstärkung, Nivellierung, Modifikation, Verklebung, Abdichtung und/oder Beschichtung von Substraten.

Es folgen keine Zeichnungen