

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Mai 2018 (24.05.2018)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/091448 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 65/18 (2006.01) C08G 65/334 (2006.01)
C08G 65/22 (2006.01) C08G 65/335 (2006.01)
B01F 17/00 (2006.01) C08G 65/326 (2006.01)
C08G 65/329 (2006.01) C08G 65/328 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/079159

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. November 2017 (14.11.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
16198965.2 15. November 2016 (15.11.2016) EP

(71) Anmelder: BYK-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Abelstraße
45, 46483 Wesel (DE).

(72) Erfinder: BESSEL, Michael; Abelstraße 45, 46483 We-
sel (DE). JAUNKY, Guillaume, Wojciech; Abelstraße
45, 46483 Wesel (DE). PIESTERT, Frederik; Abelstraße
45, 46483 Wesel (DE). NAGEL, Carsten; Abelstraße 45,
46483 Wesel (DE). MEYER, Sandra, Sabrina; Abelstra-

ße 45, 46483 Wesel (DE). LEVERING, Dennis; Abelstra-
ße 45, 46483 Wesel (DE).

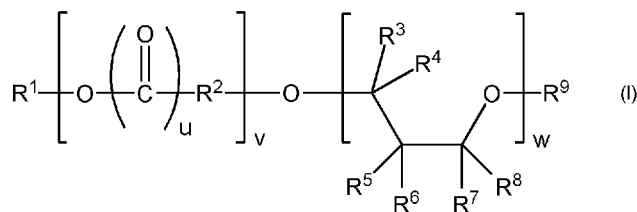
(74) Anwalt: ALTANA IP DEPARTMENT; ALTANA Che-
mie GmbH, Abelstraße 45, 46483 Wesel (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,

(54) Title: POLYETHERS BASED ON OXETANES FOR USE AS WETTING AGENTS AND AS DISPERSANTS AND PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: POLYETHER AUF BASIS VON OXETANEN ZUR VERWENDUNG ALS NETZ- UND DISPERGIERMITTEL SOWIE DEREN HERSTELLUNG



(57) Abstract: The invention relates to polyethers of the following general formula (I), wherein the residues R¹, R², R³, R⁴, R^{5a} (as a special case of residue R⁵), R⁶, R⁷ and R⁸ are free of carboxy, hydroxy, thiol, imino, and primary and secondary amino groups, the residues R^{5b} (as a special case of R⁵) and R⁹ contain hydroxyl groups, which can be present in salt form analogously to polymers or otherwise capped, u = 0 or 1, v = 1 to 60 and w = 1 to 20, and at least one of the residues R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ and R⁸ contains an aromatic or araliphatic residue. The invention further relates to wetting agents and dispersants that contain the aforementioned polyethers or consist thereof and to a method for producing said wetting agents and dispersants, to the use of the polyethers and reaction products of the method according to the invention as wetting agents and dispersants, and to compositions containing the polyethers, wetting agents and/or dispersants or reaction products of the method according to the invention and particulate solids.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Polyether der folgenden allgemeinen Formel (I), worin die Reste R¹, R², R³, R⁴, R^{5a} (als Sonderfall des Rest R⁵), R⁶, R⁷ und R⁸ frei sind von Carboxy-, Hydroxy-, Thiol-, Imino- sowie primären und sekundären Amino- gruppen, die Reste R^{5b} (als Sonderfall des Rests R⁵) und R⁹ Hydroxylgruppen enthalten, welche polymeranalog versalzt oder anderweitig verkappt vorliegen können, u = 0 oder 1 ist, v = 1 bis 60 und w = 1 bis 20 ist, und wenigstens einer der Reste R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ einen aromatischen oder araliphatischen Rest enthält. Die vorliegende Erfindung betrifft auch Netz- und Dispergiermittel, die obige Polyether enthalten oder aus diesen bestehen sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Netz- und Dispergiermittel, die Verwendung der Polyether und Reaktionsprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens als Netz- und Dispergiermittel und Zusammensetzungen enthaltend die Polyether, Netz- und/oder Dispergiermittel oder Reaktionsprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens sowie partikelförmige Feststoffe.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2018/091448 A1

LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

Polyether auf Basis von Oxetanen zur Verwendung als Netz- und Dispergiermittel sowie deren Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft als Netz- und/oder Dispergiermittel geeignete
5 Polyether auf Basis von Oxetanen, sowie deren Herstellung, deren Einsatz als
oder in Netz- und/oder Dispergiermitteln und den Einsatz der Netz- und Disper-
giermittel in verschiedenen Zusammensetzungen.

Technologischer Hintergrund der Erfindung

10

Um Feststoffe in einem flüssigen oder festen Medium, wie beispielsweise in
Lacken, wässrigen oder organische Lösungsmittel aufweisenden Dispersionen
oder Polymerformmassen, stabil und homogen zu verteilen, werden Netz-
und/oder Dispergiermittel als Hilfsstoffe benötigt. Dafür müssen diese zwei unter-
15 scheidliche Funktionen erfüllen.

Erstens müssen sie mit der Feststoffoberfläche so in Wechselwirkung treten
können, dass deren Benetzung erleichtert wird. Dies wird dadurch erreicht, dass
die Netz- und Dispergiermittel bestimmte chemische Gruppen, sogenannte Haft-
20 gruppen, aufweisen. Beispiele für hydrophile Haftgruppen sind tertiäre Amino-
Gruppen, protonierte oder quaternisierte Aminogruppen, Phosphorsäure-Gruppen,
Carbonsäure-Gruppen, Sulfonsäure-Gruppen oder Amid-, Urethan- und/oder
Harnstoff-Gruppen.

25 Für wässrige Dispersionen eignen sich als Haftgruppen beispielsweise hydro-
phobe Gruppen wie Alkylreste, Phenyl- oder Benzyl-Reste, wie sie beispielsweise
in Adv. Mater. 1998, 10, 1215-1218 beschrieben sind.

Zweitens müssen Netz- und Dispergiermittel mit dem Dispergiermedium gut ver-
30 träglich sein. Für organische Dispergiermedien sollten daher üblicherweise Disper-
giermittel hydrophobe Reste wie beispielsweise längerkettige Alkyl-Reste oder
Aryl-Reste aufweisen. Für wässrige Dispergiermedien sollten die Dispergiermittel

wasserlösliche, hydrophile Reste, wie beispielsweise versalzte Carbonsäuren aufweisen.

Durch Polymerisation von Monomeren erhält man polymere Dispergiemittel, die
5 gegebenenfalls nachträglich durch eine polymeranaloge Reaktion beispielsweise
in den Seitenketten modifiziert werden können. Je nach Durchführung der Polymerisation sind die Monomeren in der Polymerkette statistisch oder alternierend,
gradientenartig oder blockartig eingebaut. Bei einem statistischen oder alternierenden
10 Aufbau der Polymerketten zeigen solche Dispergiemittel üblicherweise sehr
gute feststoffbenetzende Eigenschaften, aber im Vergleich zu Netz- und Dispergiemitteln mit einem gradientenartigen oder blockartigen Aufbau eine schlechtere
Stabilisierung der Feststoffdispersion. Dagegen kann der blockartige Aufbau von
Dispergiemitteln mit sehr guten stabilisierenden Eigenschaften dazu führen, dass
15 bei stark unterschiedlich polaren Blöcken es zu einer Mizellenbildung der Polymerketten kommt, die zu einem schlechteren Benetzungsverhalten der Feststoffoberfläche des zu dispergierenden Feststoffes führt.

Eine große Gruppe von Netz- und Dispergiemitteln basiert auf Polymeren aus
ethylenisch ungesättigten Monomeren wie z. B. Acrylaten oder Methacrylaten,
20 wobei die zum Einsatz kommenden Polymere sowohl einen statistischen, gradientenartigen oder blockartigen Aufbau aufweisen können. Sofern Polymere bzw. Copolymere einen statistischen Aufbau aufweisen, werden sie durch radikalische Polymerisation mit Hilfe von üblichen Startern hergestellt. Sofern sie einen gradientenartigen oder blockartigen Aufbau aufweisen, werden sie durch eine kontrollierte
25 Polymerisation wie z. B. Atom Transfer Radical Polymerisation (ATRP), Group Transfer Polymerisation (GTP), Nitroxyl Mediated Polymerisation (NMP) oder einen Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Process (RAFT) hergestellt. Für die Herstellung von Copolymeren mit einem blockartigen oder gradientenartigen Aufbau nach kontrollierten Polymerisationstechnologien werden
30 üblicherweise spezielle und damit teure Initiatoren oder Katalysatoren benötigt. Netz- und Dispergiemittel auf Basis solcher Polymere sind dem Fachmann aus

der einschlägigen Literatur bekannt. Bereits aufgrund der unterschiedlichen chemischen Ausgangsstoffe sind diese Netz- und Dispergiermittel jedoch nicht mit den Polyethern der vorliegenden Erfindung verwandt.

5 Eine weitere bedeutende Gruppe von Netz- und Dispergiermitteln beruht auf Polyalkylenoxiden. Durch Polymerisation von Ethylenoxid zeigen diese Netz- und Dispergiermittel einen hydrophilen Charakter, während durch Copolymerisation von Propylen-, Butylen- oder Styrol-oxid hydrophobe Gruppen in das dem Netz- und Dispergiermittel zu Grunde liegende Polymere eingearbeitet werden können. Da
10 es nur eine geringe Auswahl an kommerziell verfügbaren Alkylenoxiden gibt und bei diesen Polymeren als funktionelle Gruppe für Modifikationen nur endständige OH-Gruppen in Frage kommen, gibt es nur eine eingeschränkte Möglichkeit zur Modifikation der Polymeren und damit für deren Einsatz als Netz- und Dispergiermittel.

15

Als Lösung für die Nachteile der vorgenannten reinen Polyalkylenoxide werden in der US 2011/257326 A1 oxetangruppenfreie Polyglycidyletherblockcopolymeren als Dispergiermittel vorgeschlagen, die mittels anionischer Ringöffnungspolymerisation erhalten werden.

20

JP 2005 068292 A offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Polyethermonoolen oder Polyetherpolyolen durch Ringöffnungscopolymerisation eines Oxetans und Oxirans mit mehr als 3 Kohlenstoffatomen in Gegenwart eines Initiators mit mindestens einer Hydroxylgruppe und einem komplexen Metallcyanid-Komplex als
25 Katalysator.

EP 2 468 835 A1 offenbart kationisch polymerisierbare Klebstoffe umfassend ein Polyetherpolyol, eine Oxetanylgruppen enthaltende Verbindung, einen aromatischen Glycidylether und einen Polymerisationsinitiator für die kationische Polymerisation.
30

US 6 124 402 A beschreibt Polyadditions-Copolymeren, welche Struktureinheiten umfassen, die sich von Bisphenol A und Bisoxetanen ableiten.

US 2006/041032 A1 offenbart Präpolymermischungen umfassend zwei Katalysatorkomponenten, wobei die erste einen kationischen Photoinitiator und die zweite einen freien radikalischen Photoinitiator enthält, und eine Monomerenkomponente gewählt aus Oxetan- und Epoxidmonomeren.

US 2007/144400 A1 offenbart eine kationisch polymerisierbare Harzzusammensetzung, umfassend eine Verbindung mit mindestens einer funktionellen Gruppe, die zur kationischen Ringöffnungspolymerisation fähig ist, einen kationischen Polymerisationsinitiator, der zur Generierung aktiver Spezies durch elektromagnetischen Wellen oder Partikelstrahlung befähigt ist und eine Verbindung, die zur Carbokationenbildung durch vorgenannte aktive Spezies befähigt ist.

US 3 499 759 A betrifft ein lichtempfindliches Kopiermaterial mit einer lichtvernetzbaren Schicht, die vernetzbare Polyether enthält oder aus solchen besteht, wobei die Schicht als vernetzbare Polyether mindestens ein lichtempfindliches Polymerisat eines Oxetans oder ein Mischpolymerisat aus einem solchen Oxetan und einem nicht lichtempfindlichen, gegebenenfalls substituierten Oxiran, Oxetan, Oxolan oder Tetrahydrofuran enthält.

Trotz der Verwendung von aus obigem Stand der Technik bekannten Styroloxid-Alkylenoxid-Blockcopolymeren und Polyglycidyletherblockcopolymeren besteht weiterhin der dringende Bedarf an verbesserten Netz- und Dispergiermitteln, speziell an einer verbesserten Verträglichkeit von Pigmentkonzentraten, die mit diesen Netz- und Dispergiermitteln hergestellt werden, mit unterschiedlichen Auflackbindemitteln. Dies gilt umso mehr, wenn diese für eine Vielzahl von Anwendungsgebieten eingesetzt werden sollen.

Strukturell zu den Spezies der vorliegenden Erfindung ähnliche Verbindungen sind in der US 8,258,189 B2 für den Kosmetikbereich offenbart. Die darin beschriebenen Verbindungen weisen jedoch keine aromatischen Reste auf, die über Oxirane oder Oxetane in der vorliegenden Erfindung in die Zielspezies einge-

bracht werden. Derartige in der US 8,258,189 B2 beschriebene Verbindungen liefern jedoch insbesondere in bei der Herstellung von pigmentierten Pasten keine brauchbaren Ergebnisse.

- 5 Zu den vielfältigen Anwendungsgebieten zählen unter anderem auch pigmentierte und/oder Füllstoffe enthaltende Kunstharze beziehungsweise Formmassen, wovon auch vorgenannte SMC und BMC fallen, die häufig und insbesondere aus Verstärkungsfasern und Füllstoffe enthaltenden ungesättigten Polyesterharzen bestehen. Hierfür geeignete, aber in ihrer Wirksamkeit und Verträglichkeit verbesser-
- 10 bare Netz- und Dispergiermittel auf der Basis phosphatierter oxetangruppenfreier Polyether-Polyester sind beispielsweise aus der US 5,130,463 bekannt.

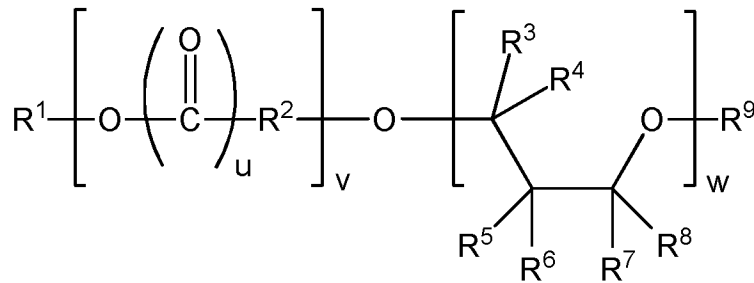
Eine strukturelle Ähnlichkeit zu den Spezies der vorliegenden Erfindung weisen auch die in der US 2013/0289195 A1 beschriebenen Spezies auf, die zwingend

15 über eine endständige ethylenisch ungesättigte funktionelle Gruppe wie beispielsweise eine Acrylat-, Methacrylat-, Vinyl- oder Allylgruppe verfügen. Deren Wirkung beruht unter anderem auf der direkten Anbindung der ethylenisch ungesättigten Gruppe an Bestandteile des Dispersionsmediums.

- 20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Mittel zur Phasenvermittlung zwischen fest und flüssig zur Verfügung zu stellen, das heißt Netz- und/oder Dispergiermittel, die sowohl in hydrophoben als auch in hydrophilen Medien zu entsprechend lagerstabilen Systemen mit einer verbesserten Verträglichkeit mit unterschiedlichen Auflackbindemitteln und mit breiten Anwendungsmöglichkeiten
- 25 führen. Besonders herauszustellen ist auch die Aufgabe Netz- und Dispergiermittel zu finden, welche selbst ohne den Einsatz zusätzlicher Bindemittel in der Lage sind homogene Pigmentanreibungen zu erhalten, die dann universell in verschiedenen Beschichtungsmittelsystemen einsetzbar sind und eine hohe Farbtonstabilität aufweisen.

30

Die obigen Aufgaben konnten durch Bereitstellung von Polyethern der folgenden allgemeinen Formel (I) beziehungsweise Netz- und/oder Dispergiermitteln, die aus diesen bestehen oder diese enthalten, gelöst werden:



(I)

worin

- 5 u für 0 oder 1 steht
 v für 1 bis 60, vorzugsweise 2 bis 45, besonders bevorzugt 6 bis 40 steht,
 w für 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10, besonders bevorzugt 1 bis 6 steht,
 R¹ für einen einwertigen organischen Rest mit 1 bis 100 vorzugsweise 1 bis 80
 und besonders bevorzugt 1 bis 50 Kohlenstoffatomen steht,
 10 R² für einen zweiwertigen organischen Rest steht, und der
 wenn u = 0 ist für CHR^{2a}CHR^{2b} steht, wobei
 R^{2a} und R^{2b} unabhängig voneinander für
 Wasserstoff, oder
 einwertige organische Reste gewählt aus der Gruppe
 15 bestehend aus
 aliphatischen Resten mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen,
 aromatischen Resten mit 6 bis 8 Kohlenstoffatomen, oder
 araliphatischen Resten mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen stehen;
 und der
 20 wenn u = 1 ist für einen aliphatischen Rest mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen
 steht;
 R³, R⁴, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für
 Wasserstoff, oder
 einwertige organische Reste stehen und gewählt werden aus der Gruppe
 25 bestehend aus
 aliphatischen Resten mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen,
 aromatischen Resten mit 6 bis 8 Kohlenstoffatomen, oder
 araliphatischen Resten mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen,
 R⁵ für einen Rest R^{5a} oder R^{5b} steht, und

R^{5a} für

einen einwertigen organischen Rest steht und der gewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

5

aliphatischen Resten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,
aromatischen Resten mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen,
araliphatischen Resten mit 7 bis 24 Kohlenstoffatomen,

R^{5b} für

einen Rest CH₂-O-R^{5c} steht, worin R^{5c} für Wasserstoff oder

10

einen einwertigen ein oder mehrere Hydroxylgruppen enthaltenden organischen Rest steht und der gewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

15

aliphatischen Resten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen,
aromatischen Resten mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, und
araliphatischen Resten mit 7 bis 18 Kohlenstoffatomen,

R⁶ für Wasserstoff oder einen Rest R^{5a} steht

R⁹ wie R^{5c} definiert ist und unabhängig von R^{5c} gewählt ist; und wobei

20

(a) die Reste R¹, R², R³, R⁴, R^{5a}, R⁶, R⁷ und R⁸ frei sind von Carboxy-, Hydroxy-, Thiol-, Imino- sowie primären und sekundären Aminogruppen,

25

(b) wenigstens einer, vorzugsweise 2 bis 6, besonders bevorzugt 2 bis 4 der in Formel (I) enthaltenen Reste R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ aromatische oder araliphatische Reste sind oder einen aromatischen oder araliphatischen Rest enthalten, und

30

(c) 0 bis 100 mol-%, bevorzugt 10% bis 100 mol-%, besonders bevorzugt 20% oder 30 bis 100 mol-% der über die obigen Reste R^{5b} und R⁹ oder durch Abspaltung von hydrolytisch abspaltbaren Resten entstandenen Hydroxylgruppen durch Reste OT ersetzt sind, die gewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

Resten $-O-P(O)(OH)_{2-x}(O^{\ominus}Z^{\oplus})_x$, worin x für 0, 1 oder 2 steht,

Resten $-O-S(O_2)(OH)_{1-y}(O^{\ominus}Z^{\oplus})_y$, worin y für 0 oder 1 steht, und

5

Resten $-O-(C=O)_s-(NH)_t-T^a$, worin s für 0 oder 1 und t für 0 oder 1 steht und für den Fall, dass $s = 0$ auch $t = 0$ gilt, und worin T^a für einen einwertigen organischen Rest mit 1 bis 100 Kohlenstoffatomen steht, der gegebenenfalls ein oder mehrere der folgenden Reste

10

COOH,

$-COO^{\ominus}Z^{\oplus}$,

$-O-P(O)(OH)_{2-x}(O^{\ominus}Z^{\oplus})_x$ und

$-O-S(O_2)(OH)_{1-y}(O^{\ominus}Z^{\oplus})_y$ enthält,

15

und die obigen Reste Z^{\oplus} unabhängig voneinander für Alkalimetallkationen, ein Ammoniumion oder protonierte oder quaternisierte Amine stehen.

Der Begriff „organischer Rest“ steht hierin für einen aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest.

20

Der Begriff „aliphatischer Rest“ bedeutet hierin – in Übereinstimmung mit der IUPAC-Nomenklatur (zum Stichwort: „aliphatic compounds“, Pure & Appl. Chem., 67 (8/9) (1995), 1307-1375, 1313) –, dass es sich um einen acyclischen oder cyclischen, gesättigten oder ungesättigten, nicht-aromatischen Rest einer Kohlenstoff-

25

verbindung handelt. Unter den Begriff des aliphatischen Rests fallen somit auch die cycloaliphatischen Reste (auch als alicyclische Reste bezeichnet). Für die

Reste, für die Carboxygruppen (COOH-Gruppen) nicht explizit ausgeschlossen

sind, könnte es sich bei einem aliphatischen Rest prinzipiell auch um eine Car-

30

boxygruppe handelt, da es sich um den nichtaromatischen Rest einer Kohlenstoff-

verbindung, nämlich der Ameisensäure handelt. Ein aliphatischer Rest enthält neben

Kohlenstoffatomen üblicherweise auch Wasserstoffatome. Darüber hinaus

darf ein aliphatischer Rest auch Heteroatome enthalten, wobei es sich in letzterem

Fall um einen sogenannten heteroaliphatischen Rest handelt.

Der Begriff „aromatischer Rest“ bedeutet hierin – in Übereinstimmung mit der üblichen Bedeutung –, dass es sich um den Rest eines Ringsystems einer Kohlenstoffverbindung handelt, der nach der Hückelregel in konjugierten Doppelbindungen, freien Elektronenpaaren oder unbesetzten p-Orbitalen eine Anzahl von $4n+2$ (mit $n \geq 0$) an delokalisierten Elektronen enthält. Ein aromatischer Rest enthält üblicherweise neben Kohlenstoffatomen auch Wasserstoffatome. Darüber hinaus darf ein aromatischer Rest auch Heteroatome enthalten, wobei es sich im letzteren Fall um einen sogenannten heteroaromatischen Rest handelt. In Heteroaromaten bevorzugte Heteroatome sind beispielsweise Stickstoffatome und/oder Sauerstoffatome.

Der Begriff „araliphatischer Rest“ bedeutet hierin einen aliphatischen Rest, der mit einem oder mehreren aromatischen Resten substituiert ist.

Der Begriff „Kohlenwasserstoff-Rest“ steht hierin entsprechend der IUPAC-Nomenklatur für einen Rest, der lediglich Kohlenstoffatome und Wasserstoffatome enthält. In den Fällen, in welchen ein solcher Rest zusätzlich ein oder mehrere Heteroatome enthalten darf (beispielsweise Ethersauerstoffatome) oder mit einem oder mehreren heteroatomgruppenhaltigen Resten substituiert ist (beispielsweise Hydroxylgruppen) wird ausdrücklich darauf hingewiesen.

Die Reste R¹

Vorzugsweise steht der einwertige organische Rest R¹, der frei ist von Carboxy-, Hydroxy-, Thiol-, Imino- sowie primären und sekundären Aminogruppen, für einen aliphatischen Rest mit 1 bis 100, besonders bevorzugt 1 bis 50 und ganz besonders bevorzugt 1 bis 20 Kohlenstoffatomen noch bevorzugter 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen Rest mit 6 bis 20, besonders bevorzugt 1 bis 16 und ganz besonders bevorzugt 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, oder einen araliphatischen Rest mit 7 bis 30, besonders bevorzugt 7 bis 20 und ganz besonders bevor-

zugt 7 bis 12 Kohlenstoffatomen. Soweit die genannten Reste die obigen Bedingungen erfüllen, dürfen diese definitionsgemäß auch Heteroatome wie beispielsweise Polyoxazolin-Reste enthalten.

- 5 Handelt es sich beim einwertigen organischen Rest R^1 um einen aliphatischen Rest, so steht dieser vorzugsweise für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40, besonders bevorzugt 1 bis 20 und ganz besonders bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder es handelt sich um einen verzweigten oder unverzweigten, ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2
10 bis 40, besonders bevorzugt 2 bis 20 und ganz besonders bevorzugt 2 bis 10 Kohlenstoffatomen.

Es können als aliphatische ethylenisch ungesättigte Reste R^1 auch Allyl- oder Vinylgruppen enthaltende Reste eingesetzt werden. Eine Untergruppe der letzt-
15 genannten Reste sind beispielsweise Reste R^1 , die Acryl- oder Methacryl-Reste enthalten, wie beispielsweise die Reste $H_2C=CH-(CO)-O-CH_2CH_2$ oder $H_2C=C(CH_3)-(CO)-O-CH_2CH_2$. Das Einbringen derartiger Reste ermöglicht beispielsweise den festen Einbau der Polyether der Formel (I) in strahlungshärtenden Zusammensetzungen, insbesondere strahlungshärtbaren Beschichtungsmittelzu-
20 sammensetzungen.

Handelt es sich beim einwertigen organischen Rest R^1 um einen aromatischen Rest, so steht dieser vorzugsweise für einen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 20, besonders bevorzugt 6 bis 16 und ganz besonders bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoff-
25 atomen. Der aromatische Rest darf hierbei als Substituenten aliphatische Kohlenwasserstoffreste tragen, wobei deren Kohlenstoffzahl in der vorgenannten Anzahl an Kohlenstoffatomen des aromatischen Rests enthalten ist. So ist beispielsweise ein Methylphenyl-Rest ein aromatischer Rest mit 7 Kohlenstoffatomen.

30 Handelt es sich beim einwertigen organischen Rest R^1 um einen araliphatischen Rest, so steht dieser vorzugsweise für einen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 30, besonders bevorzugt 7 bis 20 und ganz besonders bevorzugt 7 bis 12 Kohlenstoffatomen. Ein Phenylmethyl-Rest, auch Benzylrest genannt, ist beispielsweise ein

araliphatischer Rest mit 7 Kohlenstoffatomen. Der Rest darf hierbei als Substituenten weitere aliphatische Kohlenwasserstoffreste beispielsweise am aromatischen Ring tragen, wobei deren Kohlenstoffzahl in der vorgenannten Anzahl an Kohlenstoffatomen des araliphatischen Rests enthalten ist. So ist beispielsweise ein p-Methylbenzyl-Rest ein araliphatischer Rest mit 8 Kohlenstoffatomen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind als Reste R^1 vorzugsweise die vorgenannten aliphatischen Reste, insbesondere die vorgenannten gesättigten aliphatischen Reste und ganz besonders die vorgenannten bevorzugten, besonders bevorzugten und ganz besonders bevorzugten aliphatischen Kohlenwasserstoffreste in der allgemeinen Struktur der Formel (I) verwirklicht. Besonders bevorzugt sind diese heteroatomfrei.

15 Die Reste R^2 (für $u = 0$)

Wenn $u = 0$ ist, steht R^2 für einen zweiwertigen organischen Rest der Formel $CHR^{2a}CHR^{2b}$. Vorzugsweise steht hierin wenigstens einer der Reste R^{2a} und R^{2b} für Wasserstoff.

Stehen, wenn $u = 0$ ist, beide Reste R^{2a} und R^{2b} für Wasserstoff, so handelt es sich beim Rest $CHR^{2a}CHR^{2b}$ um einen Ethylenrest CH_2CH_2 .

25 Steht, wenn $u = 0$ ist, hingegen nur einer der Reste R^{2a} und R^{2b} für Wasserstoff, so steht der zweite, nicht für Wasserstoff stehende Rest vorzugsweise für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, bevorzugt gesättigten, aliphatischen Rest mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 16, besonders bevorzugt 1 bis 10 oder 1 bis 9 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen Rest mit 6 bis 16, 30 besonders bevorzugt 6 bis 12 und ganz besonders bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, oder einen araliphatischen Rest mit 7 bis 18, bevorzugt 7 bis 14 und besonders bevorzugt 7 bis 12 Kohlenstoffatomen.

Wenn $u = 0$ ist, und genau einer der Reste R^{2a} und R^{2b} für Wasserstoff steht, dann sind unter den vorgenannten aliphatischen Resten solche bevorzugt, bei welchen es sich um vorzugsweise gesättigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 16, besonders bevorzugt 1 bis 10 oder 1 bis 9 Kohlenstoffatomen handelt. Steht genau einer der Reste R^{2a} oder R^{2b} für Wasserstoff und der andere für eine Methylgruppe, so handelt es sich beim Rest $\text{CHR}^{2a}\text{CHR}^{2b}$ um einen i-Propylenrest.

Die aliphatischen, vorzugsweise gesättigten Kohlenwasserstoffreste können auch ein oder mehrere Ethersauerstoffatome $-\text{O}-$ und oder eine oder mehrere Carbonsäureestergruppen $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ enthalten. Andere Heteroatome, insbesondere Stickstoffatome, sind in diesen Resten vorzugsweise nicht enthalten. Sind Ethersauerstoffatome oder Carbonsäureestergruppen enthalten, so ist im entsprechenden Rest vorzugsweise genau ein Ethersauerstoffatom oder genau eine Carbonsäureestergruppe enthalten. Im Falle einer Carbonsäureestergruppe zählt deren Kohlenstoffatom zur Gesamtzahl der Kohlenstoffatome des Rests. Besonders bevorzugt handelt es sich bei den vorgenannten bevorzugten aliphatischen Resten R^{2a} oder R^{2b} um Kohlenwasserstoffreste, die kein Ethersauerstoffatom und keine Carbonsäureestergruppe enthalten, oder die genau ein Ethersauerstoffatom oder eine Carbonsäureestergruppe enthalten.

Handelt es sich bei den aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Resten R^{2a} oder R^{2b} um solche mit genau einem Ethersauerstoffatom oder genau einer Carbonsäureestergruppe, so besitzen diese Reste besonders bevorzugt folgende Formel $\text{CH}_2-\text{O}[\text{CO}]_i-\text{R}^{2c}$, worin i für 0 oder 1 steht und R^{2c} für einen Kohlenwasserstoff-Rest mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 14 und besonders bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatomen steht. Ist $i = 0$, so enthält der Rest R^{2c} genau ein Ethersauerstoffatom, ist $i = 1$, so enthält der Rest R^{2c} genau eine Carbonsäureestergruppe. Ganz besonders bevorzugt ist in diesen Gruppen $i = 0$.

30

Wenn der Kohlenwasserstoffrest R^{2c} ein aliphatischer Rest ist, so ist dieser unverzweigt oder verzweigt. Ist der Kohlenwasserstoffrest R^{2c} aliphatisch unverzweigt,

so enthält er vorzugsweise 1 bis 19, besonders bevorzugt 1 bis 15 oder ganz besonders bevorzugt 1 bis 9 oder 1 bis 8 Kohlenstoffatome. Ist der Rest R^{2c} aliphatisch verzweigt, so enthält er vorzugsweise 3 bis 19, besonders bevorzugt 3 bis 15 oder ganz besonders bevorzugt 3 bis 9 oder 4 bis 8 Kohlenstoffatome.

5

Wenn der Kohlenwasserstoffrest R^{2c} ein aromatischer Rest ist, so enthält er vorzugsweise 6 bis 14, besonders bevorzugt 6 bis 12 oder ganz besonders bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatome.

10

Wenn der Kohlenwasserstoffrest R^{2c} ein araliphatischer Rest ist, so enthält er vorzugsweise 7 bis 16, besonders bevorzugt 7 bis 12 oder ganz besonders bevorzugt 7 bis 10 Kohlenstoffatome.

15

In den Polyethern der Formel (I) ist oder enthält wenigstens einer der Reste R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 einen aromatischen oder araliphatischen Rest. Falls daher keiner der Reste R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 oder R^8 ein aromatischer oder araliphatischer Rest ist oder einen solchen enthält, muss in einem solchen Fall der Rest R^2 einen aromatischen oder araliphatischen Rest enthalten. In einem solchen Fall ist es bevorzugt, dass für mindestens einen Rest $[O-R^2]$ der Rest R^2 für einen Rest $CHR^{2a}CHR^{2b}$ steht, in welchem R^{2a} oder R^{2b} für Wasserstoff steht und der andere der beiden Reste für einen Rest $CH_2-O[CO]_i-R^{2c}$ steht, worin R^{2c} für einen aromatischen Rest mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 6 bis 10 oder 6 bis 8 Kohlenstoffatomen steht und besonders bevorzugt für einen Phenylrest steht.

25

Sind in Formel (I) für $u = 0$ unterschiedliche Arten an Resten $CHR^{2a}CHR^{2b}$ vertreten, so können diese in Blöcken, statistisch oder gradientenartig angeordnet sein. Ist beispielsweise $v = 20$ und gilt beispielsweise für 10 der 20 Reste $CHR^{2a}CHR^{2b}$, dass $R^{2a} = R^{2b} = H$ und für die restlichen 10 der 20 Reste $CHR^{2a}CHR^{2b}$, dass $R^{2a} = H$ und $R^{2b} = CH_3$ ist, dann handelt es sich beim Rest $(O-R^2)_{20}$ um einen Ethylenoxid/Propylenoxid-Rest mit jeweils 10 Ethylenoxid- und 10 Propylenoxid-Einheiten, wobei diese 20 Einheiten in zwei oder mehr Blöcken, statistisch oder gradientenartig angeordnet sein können.

30

Die Reste R^2 (für $u = 1$)

- 5 Wenn $u = 1$ ist steht R^2 vorzugsweise für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, bevorzugt gesättigten, aliphatischen Kohlenwasserstoff-Rest mit 2 bis 24, besonders bevorzugt 2 bis 16, bevorzugter 2 bis 8 und ganz besonders bevorzugt 4 oder 5 Kohlenstoffatomen.
- 10 Sind in Formel (I) für $u = 1$ unterschiedliche Arten an Resten R^2 vertreten, so können diese in Blöcken, statistisch oder gradientenartig angeordnet sein.

Die Reste R^2 , wenn $u = 0$ und $u = 1$ gleichzeitig in Formel (I) verwirklicht sind

- 15 Gilt gleichzeitig für einen Teil der v Reste $[O-(C=O)_u-R^2]$, dass $u = 0$ ist und für die anderen der v Reste $[O-(C=O)_u-R^2]$, dass $u = 1$ ist, so gelten die obigen Ausführungen gleichermaßen. Zusätzlich gilt, dass auch die $[O-R^2]$ - und $[O-(C=O)-R^2]$ -
- 20 Reste in Blöcken, statistisch oder gradientenartig angeordnet sein. Bevorzugt ist jedoch, dass die $[O-R^2]$ -Reste und $[O-(C=O)-R^2]$ -Reste in getrennten Blöcken vorliegen. Innerhalb dieser bevorzugten Anordnung liegen die $[O-R^2]$ -Rest in ihrem Block oder ihren Blöcken ebenfalls blockartig oder statistisch vor und die $[O-(C=O)-R^2]$ -Reste liegen innerhalb ihrem Block oder ihren Blöcken vorzugsweise blockartig oder statistisch vor. Bevorzugt ist mindestens einer der Blöcke für die $u = 1$ gilt an den Rest R^1 gebunden.
- 25 Allgemein gilt für die Reste $[O-(C=O)_u-R^2]$, dass es bevorzugt ist, wenn $u = 0$ ist.

Die Reste R^3 , R^4 , R^7 und R^8

- 30 Die Reste R^3 , R^4 , R^6 , R^7 und R^8 stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einwertige organische Reste, wobei letztere gewählt sind aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen Resten mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, aromatischen

Resten mit 6 bis 8 Kohlenstoffatomen, oder araliphatischen Resten mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen.

5 Besonders bevorzugt sind stehen die Reste R^3 , R^4 , R^7 und R^8 für Wasserstoff oder einen unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder einen verzweigten Alkylrest mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen. Ganz besonders bevorzugt stehen die Reste R^3 , R^4 , R^7 und R^8 für Wasserstoff und/oder Methyl, am bevorzugtesten für Wasserstoff.

10 Der Rest R^5

Der Rest R^5 steht für einen Rest R^{5a} oder R^{5b} .

15 Hierin steht R^{5a} für einen einwertigen organischen Rest der frei ist von Carboxy-, Hydroxy-, Thiol-, Imino- sowie primären und sekundären Aminogruppen und der vorzugsweise gewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen und araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 7 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei alle vorstehend genannten Kohlenwasserstoffreste ein Ethersauerstoffatom enthalten dürfen. Wasserstoffatome
20 dürfen in den Resten durch Halogenatome, bevorzugt Chloratome substituiert sein, wobei, sofern eine entsprechende Substituierung vorliegt, monochlorsubstituierte Reste bevorzugt sind.

25 Besonders bevorzugt steht R^{5a} für einen verzweigten oder unverzweigten Rest $\text{CH}_2\text{-O-(C}_{1-10}\text{-Alkyl)}$ oder einen Rest $\text{CH}_2\text{-O-Phenyl}$.

Enthält der Rest R^{5a} ein Ethersauerstoffatom, so steht dieser vorzugsweise für einen Rest $\text{CH}_2\text{-O-}R^{5d}$, worin R^{5d} für einen einwertigen organischen Rest der frei
30 ist von Ethersauerstoffatomen und Carboxy-, Hydroxy-, Thiol-, Imino- sowie primären und sekundären Aminogruppen und der vorzugsweise gewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 8 Kohlen-

stoffatomen, aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 6 bis 8 Kohlenstoffatomen, araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen. Der Rest R^{5d} kann jedoch beispielsweise über eine diesem Rest R^{5d} zuzuordnende Gruppe $C=O$ an das Sauerstoffatom im Rest CH_2-O-R^{5d} gebunden sein. Es
5 kann sich beim Rest R^{5d} beispielsweise auch um einen Rest $-S(=O)_2$ -Phenyl handeln.

Falls keiner der Reste R^2 , R^3 , R^4 , R^{5b} , R^6 , R^7 oder R^8 ein aromatischer oder araliphatischer Rest ist oder einen solchen enthält, muss in einem solchen Fall der
10 Rest R^{5a} ein aromatischer oder araliphatischer Rest sein oder einen solchen enthalten. In einem solchen Fall ist es bevorzugt, wenn der Rest R^{5a} für einen Rest CH_2-O-R^{5d} steht, worin R^{5d} für einen aromatischen Rest mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 6 bis 10 oder 6 bis 8 Kohlenstoffatomen steht und besonders bevorzugt für einen Phenylrest steht.

15 Der Rest R^{5b} steht für einen Rest CH_2-O-R^{5c} , worin R^{5c} für Wasserstoff oder einen einwertigen ein oder mehrere Hydroxylgruppen enthaltenden organischen Rest steht, der vorzugsweise ein oder mehrere Ethersauerstoffatome enthält, und gewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen Resten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, aromatischen Resten mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, und
20 araliphatischen Resten mit 7 bis 18 Kohlenstoffatomen.

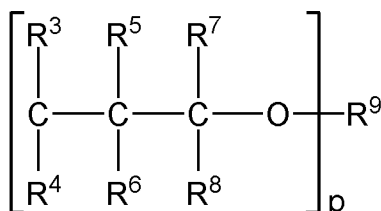
Handelt es sich beim Rest R^{5b} um einen einwertigen, ein oder mehrere Hydroxylgruppen und ein oder mehrere Ethersauerstoffatome enthaltenden Rest, so
25 lässt sich dieser Rest ausgehend von einem Rest $R^{5b} = CH_2-O-R^{5c}$ mit $R^{5c} = H$, also einem Rest CH_2-OH beispielsweise durch Ringöffnungspolymerisation von Oxiranen, Lactonen, Lactiden oder Oxetanen, insbesondere auch Hydroxyoxetanen oder durch Kondensation von Hydroxycarbonsäuren aufbauen. Hierfür geeignete Spezies sind weiter unten unter den allgemeinen Formeln (IV), (V), (Va), (Vb) und (VII) aufgeführt.
30

Steht R^{5c} für Wasserstoff, so ist es bevorzugt, wenn dies für höchstens 50 % der $v+w$ Einheiten, besonders bevorzugt 1 bis 30 % und ganz besonders bevorzugt 1

bis 20 % der Einheiten $v+w$ gilt. Mit anderen Worten, wenn beispielsweise $v + w = 4 + 12 = 16$, dann sollte in vorzugsweise nicht mehr als 8 Einheiten der 12 „w-Einheiten“ R^{5c} für Wasserstoff stehen.

- 5 Unter den bevorzugten Resten R^{5b} sind solche bevorzugt, die ein oder mehrere Hydroxylgruppen und/oder die ein oder mehrere Ethersauerstoffatome enthalten. Unter diesen sind wiederum solche bevorzugt, deren Ethersauerstoffatom(e) durch 2 oder 3 Kohlenstoffatome in kürzester Kette mit einem weiteren Ethersauerstoffatom oder einer OH-Gruppe verbunden sind, das heißt die unabhängig von
 10 möglichen Substituenten oder Wasserstoffatomen an den Kohlenstoffatomen folgende Motive aufweisen: $-O^*-C-C-O^{**}-$ oder $-O^*-C-C-C-O^{**}-$. Hierin steht das mit einem * gekennzeichnete Sauerstoffatom für das mindestens eine Ethersauerstoffatom und das mit ** gekennzeichnete Sauerstoffatom für ein weiteres Ethersauerstoffatom oder das Sauerstoffatom in einer OH-Gruppe. Werden die OH-Gruppen
 15 teilweise oder vollständig in Reste OT überführt, so gilt die vorstehende Aussage für OH-Gruppen auch für Reste OT.

- Ganz besonders bevorzugt steht der ein oder mehrere Ethersauerstoffatome und ein oder mehrere Hydroxylgruppen enthaltende organische Rest R^{5c} für einen
 20 Rest der allgemeinen Formel (II):



(II)

- 25 worin R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 und R^9 unabhängig voneinander wie oben beziehungsweise unten definiert sind, und p für 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 3 steht. Bevorzugt steht $w + p$ für einen Wert von ≤ 30 , besonders bevorzugt für einen Wert von 1 bis 20, ganz besonders bevorzugt für einen Wert
 30 von 1 bis 10 und noch besser für einen Wert von 1 bis 8, 1 bis 6 oder 1 bis 5.

Solche Reste lassen sich durch Addition von Oxiranen der weiter unten angegebenen allgemeinen Formel (VII) an einen Hydroxylrest, insbesondere den Hydroxylrest in der Formel $\text{CH}_2\text{-O-R}^{5c}$ mit $\text{R}^{5c} = \text{H}$, also $\text{CH}_2\text{-OH}$ einführen.

5 Der Rest R^6

Wenn der Rest R^5 für einen Rest R^{5b} steht, so ist der Rest R^6 vorzugsweise wie der Rest R^{5a} definiert oder er steht für Wasserstoff. Besonders bevorzugt steht der Rest R^6 für einen Alkylrest mit 1 bis 10, ganz besonders bevorzugt 2 bis 6 und
 10 noch besser 2 bis 4, insbesondere 2 Kohlenstoffatomen.

Verbundene Reste R^5 und R^6

Es ist auch möglich, dass die Reste R^5 und R^6 gemeinsam durch Ringschluss verbunden sind. Solche Ringe enthalten vorzugsweise 4 oder 5 Kohlenstoffatome
 15 und gegebenenfalls ein N-alkyliertes Stickstoffatom.

Die Reste R^9 in den allgemeinen Formeln (I) und (II)

20 Der Rest R^9 steht für Wasserstoff, oder einen einwertigen organischen Rest gewählt aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen Resten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, aromatischen Resten mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, araliphatischen Resten mit 7 bis 18 Kohlenstoffatomen, oder einen Rest T gewählt aus der Gruppe bestehend aus $\text{P(O)(OH)}_{2-x}(\text{O}^\ominus\text{Z}^\oplus)_x$, $\text{S(O}_2\text{)(OH)}_{1-y}(\text{O}^\ominus\text{Z}^\oplus)_y$, worin x für
 25 0, 1 oder 2 steht und y für 0 oder 1 steht, und $(\text{C=O})_s\text{-(NH)}_t\text{-T}^a$, worin s für 0 oder 1 und t für 0 oder 1 steht und für den Fall, dass $s = 0$ auch $t = 0$ gilt, und worin T^a für einen einwertigen organischen Rest mit 1 bis 100 Kohlenstoffatomen steht, der gegebenenfalls ein oder mehrere der folgenden Reste $\text{COO}^\ominus\text{Z}^\oplus$, $-\text{O-P(O)(OH)}_{2-x}(\text{O}^\ominus\text{Z}^\oplus)_x$ und
 30 $-\text{O-S(O}_2\text{)(OH)}_{1-y}(\text{O}^\ominus\text{Z}^\oplus)_y$, mit obigen Definitionen enthält, und die Reste Z^\oplus unabhängig voneinander für ein Alkalimetallkation, vorzugsweise Li^+ , Na^+ oder K^+ , ein Kation der Formel $^+\text{N(R}^{9a})_4$ worin die Reste R^{9a} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen organischen Rest stehen. Stehen alle vier Reste R^{9a} für

Wasserstoff, so handelt es sich um ein Ammoniumion. Stehen alle Reste R^{9a} für Kohlenwasserstoffreste, vorzugsweise Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, so spricht man von einer besonderen Ausführungsform eines quaternären Ammoniumrestes.

5

Steht der Rest R^9 für einen aliphatischen Rest mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, so steht er besonders bevorzugt für einen Rest der Formel: $[R^{9b}(\text{CO})_m\text{O}]_nR^{9c}$, worin R^{9b} wie R^2 definiert ist, R^{9c} für Wasserstoff steht oder wie T definiert ist, m wie u definiert ist und n wie v definiert ist, wobei R^{9b} unabhängig von R^2 gewählt ist, die

10

R^{9c} unabhängig von T gewählt ist, m unabhängig von u gewählt ist, und n unabhängig von v gewählt ist.

Ersatz der Hydroxylgruppen durch Gruppen OT

15

Wie oben definiert können bis zu 100 mol-%, wenn vorhanden bevorzugt 10% bis 100 mol-%, besonders bevorzugt 20 oder 30% bis 100 mol-% der über die obigen Reste R^{5b} und R^9 oder durch Abspaltung von hydrolytisch abspaltbaren Resten entstandenen Hydroxylgruppen durch (i) Reste $-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_{2-x}(\text{O}^\ominus\text{Z}^\oplus)_x$, (ii) Reste $-\text{O}-\text{S}(\text{O}_2)(\text{OH})_{1-y}(\text{O}^\ominus\text{Z}^\oplus)_y$ und/oder (iii) Reste $-\text{O}-\text{C}(\text{O})_s-\text{NH}_t-\text{T}^a$ ersetzt (Definitio-

20

nen der Reste wie oben) sein. Wenngleich in einer Spezies der Formel (I) verschiedene Reste (i), (ii) und (iii) verwirklicht werden können, so ist es üblicherweise bevorzugt, dass nur eine oder zwei Arten von Resten (i), (ii) oder (iii) in

25

einem Polyether der Formel (I) vorliegen. Alle prozentualen Angaben stellen dann auch Grenzen für (i), (ii) und (iii), alleine dar. Dies bedeutet mit anderen Worten, dass sofern die Hydroxylreste ganz oder teilweise nur durch Reste (i) $-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_{2-x}(\text{O}^\ominus\text{Z}^\oplus)_x$ ersetzt sind die Grenzen „10 bis 100 mol-%“, „20% bis 100 mol-%“, und „30% bis 100 mol-%“ auch für diese Spezies alleine gelten. Denkbar ist jedoch auch, dass beispielsweise jeweils 5 mol-% der Hydroxylgruppen durch

30

Spezies (i) und (ii) ersetzt sind, was in der Summe ebenfalls die Untergrenze von 10 mol-% realisiert.

Die Werte für v, w und p

In jeder einzelnen Spezies der allgemeinen Formel (I) sind ganzzahlige Werte für v , w und p verwirklicht. Insbesondere bei niedrigen Werten für v , w und p kann der Polyether der allgemeinen Formel (I) ein molekular einheitliches Produkt darstellen, bei welchem zahlenmittleres und gewichtsmittleres Molekulargewicht identisch sind. Bei höheren Werten von v , w und p lässt sich gegebenenfalls nur ein mittlerer Wert für v , w und p angeben, welcher dem Zahlenmittelwert der einzelnen Spezies entspricht. Liegen zahlenmittlere Werte für v , w und p vor, so müssen sich diese in den für die Werte v , w und p angegebenen Grenzen befinden.

Vorzugsweise beträgt der Wert für $v = 1$ bis 50, besonders bevorzugt steht v für einen Wert von 2 bis 45, ganz besonders bevorzugt von 6 bis 40.

Vorzugsweise beträgt der Wert für $w = 1$ bis 15, besonders bevorzugt steht w für einen Wert von 1 bis 10, ganz besonders bevorzugt von 1 bis 6.

15

Molekulargewichte

Die Polyether allgemeinen Formel (I) besitzen vorzugsweise ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w (bestimmt mittels GPC wie im experimentellen Teil angegeben) von 400 bis 5000 g/mol, besonders bevorzugt von 600 bis 4000 g/mol, ganz besonders bevorzugt 800 bis 3000 g/mol. Die Polydispersität P_D , welche ebenfalls mittels GPC bestimmbar ist, beträgt vorzugsweise 1,05 bis 2,0, besonders bevorzugt 1,05 bis 1,6 und ganz besonders bevorzugt 1,1 bis 1,4.

25 Besonders bevorzugte Polyether der Formel (I)

Wenngleich die vorgenannten Reste und Werte der Indizes prinzipiell in den oben angegebenen Bereichen frei kombinierbar sind, insbesondere um hydrophile und hydrophobe Bereiche gut an das jeweilige Anwendungsprofil der Polyether der Formel (I) beziehungsweise der erfindungsgemäßen Netz- und Dispergiemittel anpassen zu können, haben sich für den Bereich pigmentierter Zusammensetzungen, insbesondere pigmentierter Beschichtungsmittelzusammensetzungen die im Folgenden aufgeführten Kombinationen als besonders vorteilhaft herausgestellt.

Besonders bevorzugt steht in den Polyethern der Formel (I):

R¹ für einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 20, besser noch 1 bis 16 oder 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,

5 u vorzugsweise für 0,

R² vorzugsweise für Ethylenreste, Propylenreste und/oder CH₂CH(CH₂-O-Phenyl)-Reste,

v bevorzugt für einen Wert von 4 bis 50, besonders bevorzugt für einen Wert von 6 bis 40,

10 R³, R⁴, R⁷ und R⁸ vorzugsweise für Wasserstoff,

R⁵ vorzugsweise für einen Rest R^{5b}, das heißt für einen Rest CH₂-O-R^{5c}, worin R^{5c} vorzugsweise für Wasserstoff, einen einwertigen, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest, der vorzugsweise 2 bis 24 Kohlenstoffatome enthält, und der optional ein oder mehrere Hydroxylgruppen und ein oder mehrere Sauerstoffatome enthält,

15 oder einen aromatischen Rest mit 6 bis 8 Kohlenstoffatomen, steht,

R⁶ vorzugsweise für einen Alkylrest mit 1 bis 6, besonders bevorzugt 2 bis 5 und ganz besonders bevorzugt mit 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, und

R⁹ vorzugsweise für H, wobei vorzugsweise 0 bis 100 mol-% der über die obigen Reste R^{5b} und R⁹ oder durch Abspaltung von hydrolytisch abspaltbaren Resten

20 entstandenen Hydroxylgruppen nur durch Gruppen P(O)(OH)_{2-x}(O[⊖]Z[⊕])_x ersetzt sind, und worin x und Z⁺ wie oben definiert sind.

Besonders bevorzugt liegen alle über die obigen Reste R^{5b} und R⁹ oder durch Abspaltung von hydrolytisch abspaltbaren Resten entstandenen Hydroxylgruppen als

25 Hydroxylgruppen vor. Dies gilt insbesondere wenn die erfindungsgemäßen Polyether der Formel (I) oder die erfindungsgemäßen Netz- und Dispergiermittel zur Herstellung pigmentierter Zusammensetzungen, wie beispielsweise pigmentierter Mahlgüter oder Pigmentpasten eingesetzt werden sollen. Solche Mahlgüter und Pigmentpasten lassen sich üblicherweise ohne zusätzliche Bindemittel herstellen,

30 was diese besonders universell einsetzbar macht, insbesondere bei der Herstellung pigmentierter Überzugsmittel.

Netz- und/oder Dispergiemittel enthaltend oder bestehend aus den erfindungsgemäßen Polyethern

Die vorliegende Erfindung betrifft auch Netz- und/oder Dispergiemittel, enthaltend
5 oder bestehend aus einem oder mehreren Polyethern der allgemeinen Formel (I).
Diese werden auch als erfindungsgemäße Netz- und/oder Dispergiemittel
bezeichnet.

Die Netz- und/oder Dispergiemittel werden wie im folgenden Abschnitt dargelegt
10 hergestellt. Vorzugsweise bestehen diese Netz- und Dispergiemittel aus
Polyethern der allgemeinen Formel (I). Die Netz- und/oder Dispergiemittel können
jedoch auch in gelöster Form vorliegen. Wird Lagerstabilität gefordert, so werden
zur Herstellung derartiger Lösungen Lösemittel verwendet, die gegenüber den
gelösten Feststoffen inert sind. Geeignete organische Lösemittel sind beispiels-
15 weise Ether, Ester, aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe, es kann
aber auch Wasser eingesetzt werden. Ebenfalls möglich ist eine Lösung der erfin-
dungsgemäßen Netz- und/oder Dispergiemittel in ethylenisch ungesättigten mo-
nomeren Verbindungen (sogenannten Reaktivverdünnern). Auch können die im
Rahmen der Synthese der Polyether der Formel (I) genannten Lösemittel oder
20 deren Mischungen eingesetzt werden.

Das gemäß der im Folgenden dargestellten Synthese hergestellte Netz- und/oder
Dispergiemittel kann unter Umständen Nebenprodukte enthalten, so dass das
Reaktionsprodukt gegebenenfalls nicht zu 100 Gew.-% aus Spezies der allgemei-
25 nen Formel (I) besteht. Vorzugsweise handelt es sich bei den Spezies der allge-
meinen Formel (I) um den Hauptbestandteil des Reaktionsprodukts, das heißt es
werden durch die nachfolgend beschriebene Synthese vorzugsweise Reaktions-
produkte erhalten, die zu mehr als 50 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens
60 oder mindestens 65 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mindestens 70
30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Reaktionsprodukts an Spezies enthalten,
die unter die Formel (I) fallen. Da der Bezugspunkt das Gewicht des Reaktions-
produkts ist, zählen hierzu nicht die Einwaagen an Lösemitteln und eventuell ein-

gesetzten, nicht im Reaktionsprodukt chemisch gebundenen Hilfsstoffen wie beispielsweise Katalysatoren. Die gewichtsprozentualen Anteile sind somit bezogen auf die Summe der Einwaagen der Reaktanten, abzüglich eventuell entstehender Abspaltungsprodukte wie Reaktionswasser oder Alkoholen. Im Optimalfall bestehen die Reaktionsprodukte aus Spezies der allgemeinen Formel (I). Sollten Nebenprodukte enthalten sein, so müssen diese in der Regel nicht abgetrennt werden. Es kommt in solchen Fällen das Reaktionsprodukt einschließlich eventueller Nebenprodukte als Netz- und/oder Dispergiermittel zum Einsatz.

10

Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Netz- und Dispergiermittel oder der Polyether der allgemeinen Formel (I)

Die erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden Polyether der Formel (I) beziehungsweise die diese enthaltenden oder aus diesen bestehenden erfindungsgemäßen Netz- und Dispergiermittel werden vorzugsweise durch Polymerisation unter Ringöffnung, ganz besonders bevorzugt durch kationische Polymerisation unter Ringöffnung erhalten. Die kationische Polymerisation erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren. Geeignete Verfahrensparameter, Katalysatoren und Reaktionsmedien sind unter anderem in der WO 2002/040572 A1 und den dort aufgeführten Zitaten zu finden.

In den nachfolgenden Beispielen wird in allgemeiner Form die Herstellung der erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden Polyether der Formel (I) beziehungsweise die diese enthaltenden oder aus diesen bestehenden erfindungsgemäßen Netz- und Dispergiermittel durch entsprechende Verfahrensschemata erläutert.

Die im Folgenden verwendeten Benennungen der Reste und die Verwendung der Indices, entsprechen allen obigen Definitionen der Reste in Bezug auf die Polyether der Formel (I). So entspricht beispielsweise der Rest R^1 in der Formel (I) dem Rest R^1 in der Formel R^1OH . Somit sind alle folgenden Benennungen mit den Benennungen zu Formel (I) identisch. Insoweit für das Herstellverfahren besondere Ausgestaltungen der in Formel (I) definierten Reste und Indices angeführt

werden, gelten diese auch als besondere Ausführungsformen der Formel (I). Dies gilt gleichermaßen für die aus den konkreten Verbindungen direkt ableitbaren Reste.

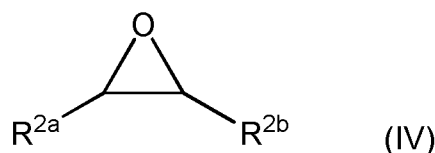
- 5 Typischerweise geht die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyether der Formel (I) beziehungsweise der diese enthaltenden oder aus diesen bestehenden erfindungsgemäßen Netz- und Dispergiermittel von Monoalkoholen der Formel (III) aus:



Beim Rest R^1 handelt es sich um einen einwertigen organischen Rest mit 1 bis 100 Kohlenstoffatomen. Bevorzugte Ausgestaltungen dieses Rests sind unter der obigen Überschrift „Die Reste R^1 “ aufgeführt. Dieser Rest darf beispielsweise auch
 15 von den Gruppen $(O-R^2)$ verschiedene Polyethergruppen oder Polyoxazolingruppen enthalten, ist jedoch vorzugsweise frei von Heteroatomen.

Der Aufbau der Struktureinheiten $[O-(C=O)_u-R^2]_v$ erfolgt vorzugsweise durch Ringöffnungsreaktionen von Oxiranen der Formel (IV) für $u = 0$:

20



worin R^{2a} und R^{2b} unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen aliphatischen Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen Rest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, oder einen araliphatischen Rest mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen
 25 stehen. Bevorzugte Ausgestaltungen der Reste R^{2a} und R^{2b} sind unter der obigen Überschrift „Die Reste R^2 “ aufgeführt.

Die durch Addition von Spezies der allgemeinen Formel (IV) an die Spezies der
 30 allgemeinen Formel (III) erhaltenden Addukte können unter Verwendung einer ein-

zigen Spezies der Formel (IV) oder verschiedenen Spezies der Formel (IV) erhalten werden. In letzterem Fall können die verschiedenen Spezies gleichzeitig eingesetzt werden, was in der Regel zu einer statistischen Verteilung führt, oder nacheinander, was in der Regel zu einem blockartigen Aufbau führt, oder in einer

5 Dosierung bei welcher eine Spezies der Formel (IV) zunächst im Überschuss gegenüber einer mehreren weiteren Spezies der Formel (IV) eingesetzt wird und später im Unterschuss vorliegt, was in der Regel zu einem gradientenartigen Aufbau führt.

10 Handelt es sich bei R^{2a} und R^{2b} jeweils um Wasserstoff, so handelt es sich bei den Einheiten $[O-R^2]$ um Ethylenoxideinheiten. Handelt es sich bei R^{2a} um Wasserstoff und bei R^{2b} um eine Methylgruppe, so handelt es sich bei den Einheiten $[O-R^2]$ um Propylenoxideinheiten. Die daraus erhaltenen besonders bevorzugten Produkte sind dementsprechend R^1 -verkappte Polyethylenoxide, R^1 -verkappte Polypropy-

15 lenoxide oder R^1 -verkappte statistische, blockartige oder gradientenartige Poly(ethylenoxid/propylenoxid)-Addukte.

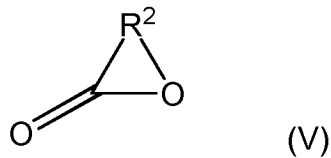
Die als Starteinheiten für die Oxetanpolymerisation verwendeten Addukte aus (III) und (IV) können auch aus alkoxylierten Alkoholen gewählt werden. Solche alkoxy-

20 lierten Monoalkohole (beispielsweise erhältlich unter dem Handelsnamen Lutensol® von der Firma BASF SE, Ludwigshafen) werden durch basisch-katalysierte Ringöffnung von Ethylenoxid oder Propylenoxid oder beidem an Alkoholen, wie Methanol, Butanol, n-Decanol, iso-Decanol, Oleylalkohol, Behenylalkohol oder Guerbet-Alkoholen erhalten. Als basische Alkoxylierungskatalysatoren werden im

25 Allgemeinen KOH, NaOH, CsOH oder K₂OtBu und NaOCH₃ eingesetzt. Es wird üblicherweise bei Temperaturen zwischen 80 und 140°C und bei Drücken zwischen 2 und 10 bar gearbeitet.

Der Aufbau der Struktureinheiten $[O-(C=O)_u-R^2]_v$ kann auch durch

30 Ringöffnungspolymerisation von Lactonen der Formel (V) für $u = 1$ erfolgen:

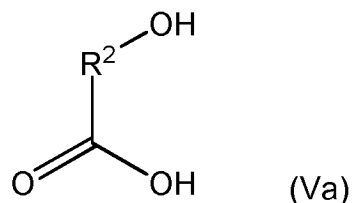


worin R^2 wie oben definiert ist und besonders bevorzugt für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen steht.

5

Ebenfalls einsetzbar, jedoch aufgrund des frei werdenden Reaktionswassers weniger bevorzugt, sind die Hydroxycarbonsäuren (Va), die durch Kondensationsreaktion an endständige Hydroxylgruppen beispielsweise der Formel (III) gebunden werden können

10

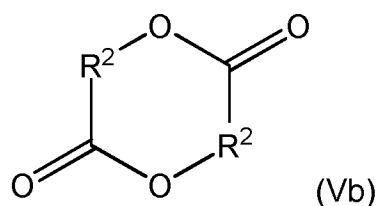


Die in der allgemeinen Formel (Va) an den selbst hydroxylgruppenfreien Rest R^2 gebundene Hydroxylgruppe kann an beliebiger Stelle im Rest R^2 gebunden sein.

15 In Frage kommen beispielsweise die ungesättigten Hydroxycarbonsäuren, welche in Ricinusöl vorkommen oder deren hydrierte Analoga wie beispielsweise 12-Hydroxystearinsäure.

Auch einsetzbar sind die cyclischen Diester von alpha-Hydroxycarbonsäuren

20 (auch als Lactide bezeichnet) wie sie in Formel (Vb) dargestellt sind.



25 Ein Beispiel hierfür ist der Diester der Milchsäure, wobei R^2 für CH-CH_3 steht.

Bevorzugte Ausgestaltungen der Reste R^2 sind unter der obigen Überschrift „Die Reste R^2 “ aufgeführt.

- 5 Die durch ein- oder mehrfache Addition von Spezies der allgemeinen Formel (V) und (Vb) beziehungsweise ein- oder mehrfache Kondensation der Spezies der Formel (Va) an die Verbindungen der allgemeinen Formel (III) erhaltenden Addukte können unter Verwendung einer oder mehrerer Spezies der Formel (V), (Va) und (Vb) erhalten werden. Werden mehrere verschiedene Spezies gleichzei-
- 10 tig eingesetzt so führt dies in der Regel zu einer statistischen Verteilung der Reste innerhalb der sich bildenden Kette, werden sie nacheinander eingesetzt so führt dies in der Regel zu einem blockartigen Aufbau. Werden sie so dosiert, dass eine Spezies der Formel (V), (Va) oder (Vb) zunächst im Überschuss gegenüber einer mehreren weiteren Spezies eingesetzt werden und diese später im Unterschuss
- 15 vorliegt, so führt dies in der Regel zu einem gradientenartigen Aufbau.

Handelt es sich bei R^2 um einen Rest $(CH_2)_5$, so handelt es sich bei der Spezies der allgemeinen Formel (V) um epsilon-Caprolacton und bei der Formel (Va) um 6-Hydroxyhexansäure. Handelt es sich bei R^2 um einen Rest $(CH_2)_4$, so handelt es

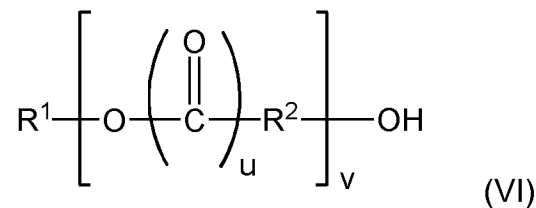
20 sich bei der Spezies der allgemeinen Formel (V) um delta-Valerolacton beziehungsweise bei der Formel (Va) um 5-Hydroxyvaleriansäure. Die daraus erhaltenen bevorzugten Produkte sind dementsprechend R^1 -verkappte Polycaprolactone, R^1 -verkappte Polyvalerolactone oder R^1 -verkappte statistische, blockartige oder gradientenartige Poly(caprolacton/valerolacton)-Addukte.

25 Es ist auch möglich zunächst eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (III) mit einer oder mehreren Spezies der Formel (IV) umzusetzen und anschließend das erhaltene Addukt mit einer oder mehreren Spezies der Formel (V), (Va) und/oder (Vb).

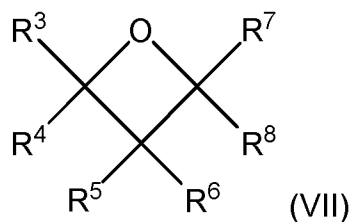
30 Ebenfalls möglich ist, dass zunächst eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (III) mit einer oder mehreren Spezies der Formel (V), (Va)

und/oder (Vb) umgesetzt werden und anschließend das erhaltene Addukt mit einer oder mehreren Spezies der Formel (IV).

- Auf die vorgenannte Art und Weise können beispielsweise blockartig aufgebaute Strukturen aus Polyetherblöcken ($u = 0$) und Polyesterblöcken ($u = 1$) aufgebaut werden, die wiederum innerhalb der Blöcke, wie oben dargestellt statistisch, blockartig oder gradientenartig aufgebaut sein können. Es können sich auch mehrere Polyether- und/oder Polyester-Blöcke abwechseln.
- 10 Durch die Wahl der Verbindung der Formel (III) und des Oxirans nach Formel (IV) oder der Spezies nach Formel (V), (Va) und/oder (Vb) lassen sich hydrophile und hydrophobe Strukturen auch innerhalb der Spezies der folgenden Formel (VI) kombinieren.
- 15 Die erhaltenen Produkte besitzen vorzugsweise folgende Struktur der Formel (VI):



- 20 An die Spezies der Formel (VI) lassen sich wiederum ein oder mehrere Oxetane der Formel (VII) addieren:



Die Reste R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 sind wie unter Formel (I) definiert. Bevorzugte Ausgestaltungen der Reste R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 sind unter den obigen Überschriften „Die Reste R^3 , R^4 , R^7 und R^8 “, „Der Rest R^5 “ und „Der Rest R^6 “ beziehungsweise „Verbundene Reste R^5 und R^6 “ aufgeführt.

5

Ganz besonders bevorzugt stehen die Reste R^3 , R^4 , R^7 und R^8 für Methyl oder Wasserstoff, am bevorzugtesten für Wasserstoff.

Bevorzugte Beispiele für Reste R^{5a} sind lineare Alkylreste mit 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 oder 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, verzweigte oder cyclische Alkylreste mit 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, Arylreste mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, Arylalkylreste mit 7 bis 14 Kohlenstoffatomen, Alkylarylreste mit 7 bis 14 Kohlenstoffatomen. Wasserstoffatome können in diesen Resten durch Halogenatome ersetzt sein. Ist dies der Falls so handelt es sich beim Halogen vorzugsweise um Chlor. Bevorzugt wird nur ein Wasserstoffatom durch ein Halogenatom ersetzt. Besonders bevorzugt enthalten die Reste R^{5a} jedoch keine Halogenatome.

15

Ebenfalls bevorzugte Reste R^{5a} , sind Reste CH_2-O-R^{5d} , in welchen R^{5d} für einen Rest R^{5a} steht, insbesondere einen der im vorangegangenen Absatz als bevorzugt genannten Reste R^{5a} . Handelt es sich bei der Gruppe R^{5d} um eine unter Hydrolysebedingungen leicht abspaltbare Alkylgruppe wie beispielsweise eine tert.-Butylgruppe so kann diese nach erfolgter Additionsreaktion auch abgespalten werden, wobei eine Gruppe R^{5b} der Formel CH_2-OH gebildet wird. Der Fachmann kennt weitere leicht abspaltbare Gruppen, die auch als Schutzgruppen bezeichnet werden. Auch die so erhaltenen Hydroxylgruppen zählen zu den zu 10 bis 100 mol-% durch Reste OT zu ersetzenden Hydroxylgruppen.

25

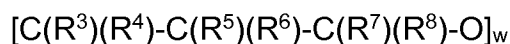
Kommerziell erhältliche Verbindungen dieser Art sind beispielsweise 3-Ethyl-3-((phenoxy)methyl)-oxetane (OXT-211, erhältlich von Toagosei Co., Ltd., Japan) und 3-Ethyl-3-((2-ethylhexyloxy)methyl)-oxetane (OXT-212, erhältlich von Toagosei Co., Ltd., Japan).

30

Ganz besonders bevorzugt steht R^5 für einen Rest R^{5b} und der R^6 für R^{5a} .

Üblicherweise wird die kationische Polymerisation von Oxetanen der Formeln (VII) an Spezies der Formel (VI) oder vorzugsweise *in-situ* gebildete Hydroxylgruppen
 5 in Spezies der Formel (I) unter Ringöffnung in Gegenwart eines Katalysators ohne Zusatz eines Lösungsmittels durchgeführt. Die Polymerisation kann jedoch auch unter Mitverwendung eines unter den Polymerisationsbedingungen inerten Lösungsmittels – wie unten im Detail beschrieben – durchgeführt werden.

10 Je nach Reihenfolge der Zugabe der unter Ringöffnung kationisch polymerisierbaren Spezies der Formel (VII) kann ein statistischer, blockartiger oder gradiententartiger Aufbau innerhalb des Rests



15 erhalten werden. Index w ist wie in Formel (I) definiert.

Durch Reaktion der Spezies der Formel (VI) mit Spezies der Formel (VII) resultieren Spezies der Formel (I) mit $R^9 = H$, also einer endständigen Hydroxylgruppe.

20 Werden zusätzlich Spezies der allgemeinen Formel (I) mit $R^5 = R^{5b}$ eingesetzt, so resultieren Spezies, die weitere, über den Rest R^{5b} eingebrachte Hydroxylgruppen enthalten.

25 Diese Hydroxylgruppen sind in den Polyethern der Formel (I) nicht endständig, sondern liegen als hydroxyfunktionelle Seitengruppen am Polyether-Rückgrat des Polyethers (I) vor.

30 An diese seitständigen Hydroxylgruppen in den Resten R^{5b} , aber auch an die terminale Hydroxylgruppe OR^9 mit $R^9 = H$, lassen sich wiederum Oxirane der Formel (IV), Lactone der Formel (V) oder Oxtetane der Formel (VI) addieren, so dass aus den Hydroxylgruppen enthaltenden Seitengruppen am Polyether schließlich Hydroxylgruppen und Ethersauerstoffatome enthaltende Seitenketten generierbar

sind beziehungsweise die endständige Hydroxylgruppe OR^9 mit $R^9 = H$ unter Bildung mindestens einer weiteren Hydroxylgruppe modifiziert wird.

5 Enthalten die so an eine seitenständige oder terminale Hydroxylgruppe addierten Oxirane der Formel (IV), Spezies der Formeln (V), (Va) und (Vb) oder Oxtetane der Formel (VI) selbst keine Hydroxylgruppen, so bleiben die Seitenketten monohydroxyfunktionell beziehungsweise wird die Hauptkette verlängert.

10 Enthalten die so an eine seitenständige oder terminale Hydroxylgruppe addierten Oxtetane der Formel (VI) jedoch selbst Hydroxylgruppen (diese Oxetane werden im Folgenden auch Hydroxyoxetane genannt), so findet pro Addition eines solchen Hydroxyoxetans nicht nur durch Ringöffnung eine Fortpflanzung der bereits vorhandenen Hydroxylgruppe statt, sondern auch die Einführung der bereits am Hydroxyoxetan befindlichen Hydroxylgruppe oder Hydroxylgruppen. Sowohl an die
15 durch Ringöffnung gebildete als auch die bereits am Hydroxyoxetan befindliche oder befindlichen Hydroxylgruppen können weitere Oxirane der Formel (IV), Spezies der Formeln (V), (Va) und/oder (Vb) oder Oxtetane der Formel (VI), insbesondere Oxetane der Formel (VI), die selbst hydroxyfunktionell, vorzugsweise monohydroxyfunktionell sind addiert werden. In diesem Fall können am Polyether
20 der Formel (I), seitenständig oder terminal, verzweigte, vorzugsweise hyperverzweigte, oder quasi-dentritische hydroxyoxetanbasierte Strukturen aufgebaut werden. Ob nur eine einzige oder wenige seit- oder endständige Hydroxylgruppen durch Addition eines Hydroxyoxetans gebildet werden sollen oder verzweigte beziehungsweise hochverzweigte Strukturen generiert werden sollen kann durch
25 die Einsatzmenge der Hydroxyoxetane gesteuert werden. Vorteilhaft kann es auch sein, dass ein hydroxyoxetanbasierter Block durch einen hydrophoben der aus nicht hydroxygruppenhaltigen Oxetanen aufgebaut ist eingeleitet wird.

30 Die erhaltenen Polyether der Formel (I) sind somit in Abhängigkeit von der Verwendung oder „Nichtverwendung“ hydroxyfunktioneller Oxetane insgesamt monohydroxyfunktionell oder polyhydroxyfunktionell, wobei die Hydroxygruppen wie unten beschrieben auch vollständig oder teilweise durch Gruppen OT ersetzt sein können.

Generell lässt sich feststellen, dass für den Fall, dass streng-lineare Polyether der Formel (I) erhalten werden sollen, keine Hydroxyoxetane zum Einsatz gelangen, das heißt keine Oxetane der Formel (VII) mit dem Rest R^{5b} eingesetzt werden.

5 Solche Spezies besitzen in dem oder den Polyoxetan-Abschnitten eher hydrophobe Eigenschaften. Um dennoch eine amphiphile Spezies der Formel (I) zu erzeugen werden in einem solchen Fall vorzugsweise R^{2a} und R^{2b} für Wasserstoff stehen. Das heißt der oder die Polyoxetan-Abschnitte werden durch hydrophile Polyethylenoxid-Abschnitte eingeleitet.

10

Die Polyether der Formel (I) bei denen die Hydroxylgruppe beziehungsweise die Hydroxylgruppen nicht durch Reste OT ersetzt sind, sind bereits als Netz- und Dispergiermittel geeignet. Sie können insbesondere vorteilhaft in Beschichtungsmittelzusammensetzungen, vor allem pigmentierten Beschichtungsmittelzusammensetzungen eingesetzt werden. Sie dienen jedoch auch als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Polyethern der Formel (I), bei welchen vorhandene Hydroxylgruppen vollständig oder teilweise durch Gruppen OT ersetzt sind. Derartige Reste OT enthaltende Polyether der Formel (I) sind ebenfalls in Beschichtungsmittelzusammensetzungen, aber insbesondere auch in High-Solids- oder lösemittelfreien Systemen und besonders bevorzugt in SMC und BMC einsetzbar.

20

Gemäß der Definition der Polyether der Formel (I) können 0 bis 100 mol-% der Hydroxylgruppen in den Resten R^{5b} und R^9 durch einen Rest OT ersetzt sein, der gewählt wird aus der Gruppe bestehend aus

25

- (i) Resten $-O-P(O)(OH)_{2-x}(O^{\ominus}Z^{\oplus})_x$, worin x für 0, 1 oder 2 steht,
- (ii) Resten $-O-S(O_2)(OH)_{1-y}(O^{\ominus}Z^{\oplus})_y$, worin y für 0 oder 1 steht, und
- (iii) Resten $-O-(C=O)_s-(NH)_t-T^a$, worin s für 0 oder 1 und t für 0 oder 1 steht und für den Fall dass $s = 0$ auch $t = 0$ gilt, und worin T^a für einen einwertigen organischen Rest mit 1 bis 100, vorzugsweise 1 bis 50, besonders bevorzugt 1 bis 30 oder 1 bis 20 und ganz besonders bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatomen steht, der gegebenenfalls einen oder mehrere der folgenden Reste $COO^{\ominus}Z^{\oplus}$, $COOH$ und $-S(O_2)(OH)_{1-y}(O^{\ominus}Z^{\oplus})_y$ enthält,

30

und wobei die obigen Reste Z^{\oplus} unabhängig voneinander für Alkalimetallkationen, ein Ammoniumion oder protonierte oder quaternisierte Amine stehen.

Die unter (i) genannten Reste $-O-P(O)(OH)_{2-x}(O^{\ominus}Z^{\oplus})_x$ können beispielsweise
5 durch durch vollständige oder teilweise Phosphorylierung der Hydroxylgruppen mit Polyphosphorsäureanhydrid, Polyphosphorsäuren oder Phosphorsäurechloriden eingeführt werden.

Zur Einführung der unter (ii) genannten Reste $-O-S(O_2)(OH)_{1-y}(O^{\ominus}Z^{\oplus})_y$ können
10 die Hydroxylgruppen mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure, Oleum, Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure umgesetzt werden.

Andere Methoden für die Einführung von Sulfonsäuregruppen (ii) und Phosphorsäuregruppen (i) sind zum Beispiel im Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry 2001, 39, 955-963 beschrieben.
15

Die Einführung der Reste (iii) $-O-(C=O)_s-(NH)_t-T^a$ kann ebenfalls auf verschiedene Weise erfolgen. Für den Fall, dass $s = t = 1$ ist, können die Hydroxylgruppen mit einem Isocyanat der Formel $T^a-N=C=O$ umgesetzt werden. Durch eine Modifikation mit länger-kettigen Alkylisocyanaten, wie beispielsweise Stearylisocyanat,
20 kann die Polarität des Polymers so in Richtung Hydrophobie verändert werden, wodurch beispielsweise ein Einsatz der Polymere in unpolaren Thermoplasten erleichtert wird. Dagegen erzielt man eine Erhöhung der Hydrophilie und gegebenenfalls verbesserte Wasserlöslichkeit dadurch, dass freie Hydroxylgruppen des Polyethers der Formel (I) ganz oder teilweise mit hydrophilen Verbindungen, beispielsweise mit Toluylendiisocyanat-Monoaddukten umgesetzt werden. Geeignet sind beispielsweise Monoaddukte, die aus der Umsetzung von Toluylendiisocyanat (TDI) mit methanolgestartetem Polyethylenglykol erhalten werden. Durch entsprechende Mischungen von hydrophilen und hydrophoben Modifizierungen
25 lassen sich auch amphiphile Polyether der Formel (I) herstellen.
30

Die Einführung der Reste (iii) $-O-(C=O)_s-(NH)_t-T^a$ mit $s = 1$ und $t = 0$ ist beispielsweise durch die Umsetzung freier Hydroxylgruppen an Polyethern der Formel (I)

mit Mono- oder Polycarbonsäuren, beziehungsweise deren Anhydriden, Halogeniden, insbesondere Chloriden oder Estern möglich.

Beispielsweise können freie Hydroxylgruppen ganz oder teilweise mit Essigsäure verestert werden, hierbei steht T^a für eine Methylgruppe.

5

Durch den Einsatz von Polycarbonsäuren, deren Anhydriden, Halogeniden, insbesondere Chloriden oder Estern anstelle der vorgenannten Monocarbonsäuren, deren Anhydriden, Halogeniden, insbesondere Chloriden oder Estern, können Reste T^a eingeführt werden, die einen Rest $\text{COO}^\ominus \text{Z}^\oplus$ enthalten. Hierfür besonders geeignete Polycarbonsäuren, beziehungsweise deren Anhydride sind

10 cyclische Carbonsäureanhydride wie Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid und Trimellitsäureanhydrid.

Die erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden Polyether der Formel (I) weisen

15 vorzugsweise keine Estergruppen mit Ausnahme der vorgenannten Bernsteinsäuremonoestergruppen oder Maleinsäuremonoestergruppen auf.

Durch die vorstehend beschriebene Umsetzung freier Hydroxylgruppen mit Maleinsäureanhydrid und anschließender Sulfonierung mit beispielsweise

20 Natriumsulfid kann nach bekannten Methoden eine Sulfonsuccinatgruppe eingeführt werden. Der Rest T^a enthält dann sowohl einen Rest $\text{COO}^\ominus \text{Z}^\oplus$ als auch einen Rest $-\text{S}(\text{O}_2)(\text{OH})_{1-y}(\text{O}^\ominus \text{Z}^\oplus)_y$.

Die Einführung einer Carboxymethylgruppe ($T^a = \text{CH}_2\text{COOH}$) kann mit Hilfe von

25 Natriumhydrid und Natriumchloracetat erfolgen.

Weitere Methoden zur Einführung eines COOH - oder $\text{COO}^\ominus \text{Z}^\oplus$ -haltigen Rests T^a sind die Addition eines tert.-Butylacrylats oder Acrylnitrils mit anschließender Hydrolyse und gegebenenfalls einer Versalzung.

30

Durch Veretherung von Hydroxylgruppen, die ebenfalls nach Verfahren, die dem Fachmann bekannt sind erfolgen kann, lassen sich Spezies erzeugen für die $s = t = 0$ gilt.

5 Sofern die Indizes x und y den Wert 0 annehmen liegen freie Säuren vor. Es kann jedoch vorteilhaft sein diese in durch Versalzung in negativ geladene Gruppen zu überführen. Dies gilt insbesondere dann, wenn die zu dispergierenden Pigmente und/oder Füllstoffe eine starke Affinität zu negativ geladenen Haftgruppen besitzen.

10 Die aciden Wasserstoffatome der unterschiedlichen Säuregruppen können durch Reaktion mit einer Base in die entsprechenden Salze umgewandelt werden.

15 Geeignete Salze sind beispielsweise Ammoniumsalze, hergestellt durch Reaktion einer oder mehrerer der freien Säuregruppen mit Ammonium oder einem geeigneten organischen Amin, tertiären Aminen, vorzugsweise Triethylamin, Alkanolaminen, wie beispielsweise Triethanolamin, Ammoniumhydroxid oder Tetraalkylammoniumhydroxid. Weiterhin eignen sich zur Umsetzung mit den Säuregruppen Alkalihydroxide, wie beispielsweise Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder entsprechende Carbonate wie beispielsweise Kaliumcarbonat oder Dicarbonate wie Kaliumdicarbonat.

20 Die erfindungsgemäßen Polyether der Formel (I) besitzen vorzugsweise wenigstens einen hydrophilen und wenigstens einen hydrophoben Block, wobei bei Vorhandensein von mehr als einem hydrophilen und mehr als einem hydrophoben Block, die Blöcke vorzugsweise abwechselnd angeordnet sind.

25 Sofern bei der kationischen Polymerisation unter Ringöffnung verzweigte Struktureinheiten eingeführt werden sollen, wird vorzugsweise die kationische Polymerisation mit Hilfe eines Startermoleküls der Formel (III) oder (VI) vorzugsweise unter Polymerisation von Oxetanen der Formel (VII) mit $R^5 = R^{5a}$ zur Bildung eines eher entsprechenden hydrophoben Blocks, begonnen, gefolgt vor einem Block ver-
30 zweigter hydrophiler Strukturen aufgebaut aus Oxetanen der Formel (VII) mit $R^5 = R^{5b}$.

Die erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden Polyether der Formel (I) weisen in den Resten R^{5b} und R^9 vorzugsweise 2 bis 10, besonders bevorzugt 2 bis 8, ganz besonders bevorzugt 2 bis 6 und am bevorzugtesten 3 bis 4 Hydroxylgruppen auf, von welchen 10 bis 100 mol-%, bevorzugt 20% bis 100 mol-%, besonders bevorzugt 30% bis 100 mol-% zu obigen Resten $-O-P(O)(OH)_{2-x}(O^{\ominus}Z^{\oplus})_x$, $-O-S(O_2)(OH)_{1-y}(O^{\ominus}Z^{\oplus})_y$ und/oder $-O-(C=O)_s-(NH)_t-T^a$, umgesetzt sind. Eine Umsetzung zu den Resten $-O-P(O)(OH)_{2-x}(O^{\ominus}Z^{\oplus})_x$ ist besonders bevorzugt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Spezies der Formel (I) sind 10 bis 90 mol-%, besonders bevorzugt 20 bis 80 mol-%, ganz besonders bevorzugt 30 bis 70 mol-% der Hydroxylgruppen in den Resten R^{5b} und R^9 durch einen Rest OT ersetzt.

15 Typische Reaktionsbedingungen im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyether der Formel (I) beziehungsweise der erfindungsgemäßen Netz- und Dispergiermittel

Die als Starteinheiten für die Oxetanpolymerisation verwendeten Monoalkohole können, wie oben bereits erwähnt, auch aus alkoxylierten Alkoholen gewählt werden.

Werden als Spezies der Formel (IV) Glycidylether, wie beispielsweise Phenylglycidylether oder Glycidylester eingesetzt, so kann die Ringöffnungsreaktion beispielsweise wie in US 2011/257326 A1 ausführlich beschrieben durchgeführt werden.

Die ringöffnende Polymerisation der Oxetane der allgemeinen Formel (VII) an Spezies der allgemeinen Formeln (III) oder vorzugsweise (VI) erfolgt bevorzugt als kationische oxetan-ringöffnende Polymerisation bei etwa 30°C bis 130°C, vorzugsweise bei etwa 50°C bis 110°C, in Anwesenheit mindestens eines Katalysators.

Bevorzugt werden die Oxetane der Formel (VII) bei denen R^5 für R^{5a} oder R^{5b} steht oder deren Mischungen zu dem vorgewärmten Reaktionsgemisch dosiert, welches schon mindestens eine Spezies der allgemeinen Formeln (III) oder vorzugsweise mindestens eine der Spezies der allgemeinen Formel (VI) und mindestens einen

5 Katalysator enthält.

Wenn ein gezielter Aufbau von hydrophoben und hydrophilen Struktureinheiten im oxetanbasierten Teil des Polyethers der allgemeinen Formel (I) erzielt werden soll, werden die entsprechenden hydrophilen oder hydrophoben Oxetane der Formel

10 (VII) getrennt voneinander und nacheinander, gegebenenfalls mit einer Pause zwischen den unterschiedlichen Oxetan-Monomeren, dosiert.

Bevorzugt wird die Synthese der erfindungsgemäßen Polyether der Formel (I) mittels der kationischen, ringöffnenden Polymerisation der Oxetane der Formel

15 (VII) durch die Auswahl bestimmter Startmoleküle der Formeln (III) oder (VI) erleichtert.

Die Reaktionsführung gelingt in der Regel besonders gut mit Startmolekülen der allgemeinen Formel (VI) mit $u = 0$ und $v \geq 2$, vorzugsweise $v \geq 6$, besonders bevor-

20 zugt $v = 8$ bis 40. Besonders bevorzugt lassen sich Alkyloxypolyalkylenoxide oder Aryloxypolyalkylenoxide einsetzen. Als bevorzugte Beispiele lassen sich C_{1-12} -Alkoxypolyalkylenoxide, insbesondere C_{1-12} -Alkoxypoly(C_{2-3} -alkylenoxide) wie beispielsweise Methoxypolyethyleneoxide nennen.

25 Am Ende der Reaktion wird das Produkt abgekühlt und gegebenenfalls der Katalysator durch Zugabe einer Base neutralisiert. Dies kann auch mit Hilfe von basischen Ionenaustauschern erzielt werden. Salze oder feste Katalysatoren können beispielsweise aus dem Reaktionsgemisch durch Filtrieren entfernt werden.

30 Als Katalysatoren für die kationische ringöffnende Polymerisation von Oxetanen sind beispielsweise Lewis-Säuren, wie insbesondere $AlCl_3$, BF_3 , $TiCl_4$, ZnI_2 , SiF_4 , SbF_5 , PF_5 , AsF_5 oder $SbCl_5$ sowie beispielsweise halogenierte Säuren, wie insbesondere FSO_3H , $ClSO_3H$, $HClO_4$, HIO_4 oder CF_3SO_3H sowie weitere Brönsted-

Säuren (wie beispielsweise p-Toluolsulfonsäure und Methansulfonsäure) oder Heteropolysäuren wie 12-Wolframophosphorsäure oder Heteropolysäuren, die beispielsweise der allgemeinen Zusammensetzungen $H_4XM_{12}O_{40}$ mit $X = Si, Ge$; $M = W, Mo$ oder $H_3XM_{12}O_{40}$ und $H_6X_2M_{18}O_{62}$ mit $X = P, As$; $M = W, Mo$ geeignet.

5 Insbesondere können katalytisch aktive Heteropolysäuren ein oder mehrere Mole an Kristallwasser enthalten. Als Katalysatoren können auch Oniumsalze, wie beispielsweise ein Sulfonium-, ein Oxonium- und/oder Iodoniumsalz eingesetzt werden. Beispiele für derartige Verbindungen sind Benzyltetramethylsulfoniumhexafluoroantimonat, Benzyltetramethylsulfoniumhexafluorophosphat und

10 Benzyltetramethylsulfonium-trifluormethansulphonat. Bevorzugt wird als Katalysator 12-Wolframophosphorsäure eingesetzt. Vorteile der Verwendung dieses Katalysators bei der kationischen Polymerisation von Oxetanen sind die relativ niedrigen Reaktionstemperaturen und die damit verbundene geringe thermische Belastung des Produkts. Besonders herauszustellen ist aber die Eigenschaft des Katalysators die Produkte farblich nicht negativ – etwa durch Braun- oder Schwarzfärbung - zu beeinflussen. Zudem werden aromatische Substituenten in den Monomeren und im Produkt durch den Katalysator nicht zerstört oder chemisch verändert (Verseifung, Substitution, elektrophile Addition).

15

20 Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polyether der Formel (I) können Lösemittel verwendet werden. Diese dürfen die kationische den Oxetanring öffnende Polymerisation jedoch nicht beeinflussen. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise solche, die keine aktiven Wasserstoffatome, keine polymerisierbaren Ringe und keine Gruppen enthalten, die mit den Oxetanen der Formel (VII), insbesondere den Hydroxylgruppen der Hydroxyoxetanen (enthaltend mindestens einen Rest R^{5b}), mit dem Startmolekül der Formeln (III) oder vorzugsweise der Formel (VI) oder mit Zwischenprodukten oder dem entstehenden Polyether der Formel (I) reagieren könnten. Vorzugsweise können aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Lösemittel, Ketone und blockierte Polyether als Lösemittel eingesetzt

25

30 werden.

Die Wahl des Lösemittels kann sich auch an dem späteren Einsatzzweck der erfindungsgemäßen Netz- und Dispergiermittel orientieren. Bevorzugt werden

niedrigsiedende Lösemittel eingesetzt, um das Abdestillieren bei solchen Anwendungen zu erleichtern, bei denen die später erhaltenen Polyether der Formel (I) beziehungsweise die erfindungsgemäßen Netz- und Dispergiermittel als 100%-Formulierung eingesetzt werden sollen, beispielsweise bei strahlenhärtenden, insbesondere UV-härtenden Zusammensetzungen, insbesondere derartigen Beschichtungsmittelzusammensetzungen. Bevorzugt erfolgt die Herstellung der Zielspezies in Anwesenheit eines oder mehrerer Lösemittel.

10 Verwendung der erfindungsgemäßen Polyether und der erfindungsgemäßen Netz- und Dispergiermittel in erfindungsmäßen Zusammensetzungen

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten die vorstehend definierten erfindungsgemäßen Polyether der allgemeinen Formel (I) beziehungsweise die erfindungsgemäßen Netz- und/oder Dispergiermittel insbesondere zur Dispergierung von partikulären Feststoffen vorzugsweise Pigmenten und/oder Füllstoffen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind vorzugsweise bei 25 °C flüssig. Die bei 25 °C flüssigen erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten die erfindungsgemäßen Polyether der Formel (I) oder die diese enthaltenden oder aus diesen bestehenden Netz- und Dispergiermittel vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,3 bis 8 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% oder 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Wird in diesem Zusammenhang von einem Gehalt an Netz- und Dispergiermitteln in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gesprochen, so bezieht sich dieser Gehalt auf das lösemittelfreie Netz- und Dispergiermittel, das heißt auf das Reaktionsprodukt des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen handelt es sich vorzugsweise um wässrige, lösemittelfreie oder lösungsmittelhaltige Beschichtungsformulierungen oder Mahlgüter zu deren Herstellung oder um Formulierungen für Formmassen wie insbesondere SMC und BMC, die vorzugsweise dispergierte Pigmente und/oder Füllstoffe enthalten.

Die Zusammensetzungen eignen sich für zahlreiche Anwendungen. So werden für die Herstellung von Universaltönpasten, Pigmentoberflächenmodifizierungen, Color Resists für Farbfilter, Pigmentkonzentrate oder Zusammensetzungen, die anorganische Füllstoffe wie insbesondere CaCO_3 , BaSO_4 oder anorganische Flammenschutzmittel wie Aluminiumoxid beziehungsweise Aluminiumtrihydroxid (ATH) enthalten, vorzugsweise Netz- und/oder Dispergiermittel gefordert, die in unterschiedlichen flüssigen Medien wie in organischen Lösungsmitteln oder in Wasser stabile Pigment- und Füllstoffdispersionen ermöglichen und dementsprechend auch weiter in wässrigen Medien, lösemittelfreien oder lösungsmittelhaltigen Medien zur weiteren Formulierung eingearbeitet werden können. So wird beispielsweise von einem Color Resist während seiner Verarbeitung gefordert, dass er in einem organischen Lösungsmittel wie Methoxypropylacetat gut löslich ist und sich in einer alkalischen, wässrigen Lösung, die Tenside enthalten kann, schnell löst. Die entsprechend zum Einsatz kommenden erfindungsgemäßen Zusammensetzungen haben dabei direkten Einfluss auf die Eigenschaften des Endprodukts.

Dies gilt auch für die Herstellung von pigmentierten Lacken, für deren Verarbeitung trotz hoher Pigmentbeladung eine niedrige Viskosität gefordert wird. Insbesondere wird eine hohe Viskositätsreduzierung für hochgefüllte Kunststoff-Massen gefordert, damit diese bei maximalem Füllstoffgehalt fließfähig und gut verarbeitbar bleiben. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erfüllen diese und darüber hinaus gehende Anforderungen, so dass sie für eine Vielzahl von Anwendungen problemlos und mit verbesserten Eigenschaften eingesetzt werden können. Hierzu ist beispielsweise das komplexe Phänomen der Haftung von Beschichtungen zu zählen, welches die Adhäsionshaftung von Beschichtungen auf einem gegebenenfalls vorbehandelten Substrat, insbesondere einem metallischen Substrat, Glas oder Kunststoffen, die Adhäsionshaftung von Beschichtungen auf

anderen Beschichtungen, insbesondere Altlacken, Basislacken und kathodischen Elektrotauchlacken und die interne Kohäsionshaftung einer Beschichtung oder Kunststoffmasse mit sich selbst umfassen kann. Durch die geeignete Wahl des Netz- und/oder Dispergiermittels lassen sich insbesondere die Kohäsionshaftung und die Adhäsionshaftung positiv beeinflussen, weil die Teilchenbenetzung verbessert, die Vermittlung zwischen organischer Matrix und Pigmenten und Füllstoffen gesteigert und Trenneffekte gezielt vermieden werden können.

So können die erfindungsgemäßen Polyether beziehungsweise die erfindungsgemäßen Netz- und/oder Dispergiermittel beispielsweise bei der Herstellung oder Verarbeitung von Lacken, Druckfarben, Papierstrich, Leder- und Textilfarben, Pasten, Pigmentkonzentraten, Keramiken oder kosmetischen Zubereitungen eingesetzt werden, wenn diese als Feststoffe Pigmente und/oder Füllstoffe enthalten.

Auch bei der Herstellung oder Verarbeitung von Gieß- und/oder Formmassen auf Basis von synthetischen, halbsynthetischen oder natürlichen makromolekularen Stoffen, wie zum Beispiel Polyvinylchlorid, gesättigten oder ungesättigten Polyestern, Polyurethanen, Polystyrol, Polyacrylaten, Polyamiden, Epoxidharzen, Polyolefinen wie Polyethylen oder Polypropylen können sie eingesetzt werden.

Beispielsweise lassen sich die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, die dispergierte Pigmente und/oder Füllstoffe und gegebenenfalls andere Additive enthalten, in Gießmassen, PVC-Plastisolen, Gelcoats, Polymerbeton, Leiterplatten, Industrielacken, Holz- und Möbellacken, Fahrzeuglacken, Schiffsfarben, Korrosionsschutzfarben, Can- und Coil-Coatings, Maler- und Bautenlacken, gegebenenfalls nach Zugabe weiterer Bindemittel sehr gut verteilen. Beispiele für übliche weitere Bindemittel sind Harze auf Basis von Polyurethanen, Cellulosenitrat, Celluloseacetobutyrate, Alkydharzen, Melaminharzen, Polyestern, Chlorkautschuken, Epoxidharzen und Polyacrylaten.

Beispiele für Beschichtungsformulierungen auf Wasserbasis sind kathodische oder anodische Elektrotauchlacke zum Beispiel für Automobilkarossen. Weitere Beispiele sind Putze, Silikatfarben, Dispersionsfarben, Wasserlacke auf Basis von

wasserverdünnbaren Alkydharzen, Alkydharzemulsionen, Hybridsystemen, 2-Komponenten-Systemen, Polyurethan- und Acrylatharz-Dispersionen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich insbesondere auch als
5 Grundlage für Feststoffkonzentrate, wie zum Beispiel Pigmentkonzentrate. Dazu werden die vorstehend beschriebenen Copolymere in einem Dispergiermedium wie organischen Lösemitteln, Weichmachern und/oder Wasser vorgelegt und die zu dispergierenden Feststoffe, vorzugsweise Pigmente und/oder Füllstoffe unter Rühren zugegeben. Zusätzlich können diesen Zusammensetzungen weitere Bin-
10 demittel und/oder andere Hilfsstoffe hinzugefügt werden. Vorzugsweise gewährleisten aber Zusammensetzungen die von anderen Bindemitteln als den erfindungsgemäßen Netz- und/oder Dispergiermitteln frei sind bereits stabile Pigmentkonzentrate.

15 Ebenso ist es möglich, die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als fließfähige Feststoffkonzentrate einzusetzen. Dazu werden Pigmentpresskuchen, die noch organische Lösemittel, Weichmacher und/oder Wasser enthalten können, mit erfindungsgemäßen Netz- und/oder Dispergiermitteln gemischt und die so erhaltene Mischung dispergiert. Die auf verschiedenen Wegen hergestellten erfindungsgemäßen Feststoffkonzentrate können dann in unterschiedliche Zusammen-
20 setzungen wie z. B. Alkydharze, Polyesterharze, Acrylatharze, Polyurethanharze oder Epoxidharze eingearbeitet werden. Pigmente können aber auch wasserbeziehungsweise lösemittelfrei direkt mit erfindungsgemäßen Netz- und/oder Dispergiermitteln dispergiert werden. Diese erfindungsgemäßen Zusammen-
25 setzungen eignen sich dann besonders zur Pigmentierung von thermoplastischen und duroplastischen Kunststoffformulierungen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können vorteilhaft auch bei der Herstellung von Tinten für „Non-Impact“-Druckverfahren wie „Thermal-Inkjet“- und
30 dem „Bubblejet“-Verfahren verwendet werden. Diese Tinten können beispielsweise wässrige Tintenformulierungen, lösemittelbasierte Tintenformulierungen, lösemittelfreie oder lösemittelarme Tinten für UV-Applikationen als auch wachsartige Tinten sein.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch bei der Herstellung von Farbfiltern für Flüssigkristall-Anzeigen und Flüssigkristall-Bildschirme, Farbauflösungsgeräte, Sensoren, Plasmabildschirme, Anzeigen auf Basis der SEDs (Surface-Conduction-Electron-Emitter-Displays) und für MLCCs (Multi-Layer-Ceramic-Compounds) verwendet werden. Hierbei kann der flüssige Farbfilterlack, der auch Color Resist genannt wird, durch verschiedenste Applikationsverfahren wie Spin Coating, Aufrakeln, Kombination beider oder über „Non-Impact“-Druckverfahren wie zum Beispiel Inkjet-Verfahren aufgetragen werden. Die MLCC-Technologie wird bei der Herstellung von Mikrochips und Leiterplatten verwendet.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch in kosmetischen Zubereitungen wie zum Beispiel in Make-Up, Pudern, Lippenstiften, Haarfärbemitteln, Cremes, Nagellacken und Sonnenschutzpräparaten verwendet werden. Diese können in den üblichen Formen vorliegen. Die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthaltend die vorstehend definierten erfindungsgemäßen Polyether als Netz- und/oder Dispergiermittel für Pigmente wie Titandioxid oder Eisenoxid und können in die in der Kosmetik üblichen Trägermedien, wie zum Beispiel in Wasser, Ricinusöle oder in Silikonöle eingearbeitet werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung eines oder mehrerer der erfindungsgemäßen Polyether als oder in Netz- und/oder Dispergiermitteln für Feststoffe, besonders bevorzugt für Pigmente und/oder Füllstoffe oder als Phasenvermittler. Diese erfindungsgemäßen Pigmentdispersionen enthaltend erfindungsgemäße Zusammensetzungen können zur Herstellung eines pigmentierten Überzugs auf einem Substrat eingesetzt werden, wobei der Pigmentlack auf das Substrat aufgebracht und dort eingebrannt oder ausgehärtet beziehungsweise vernetzt wird.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Überzugsmittelzusammensetzungen, Pasten und Formmassen enthaltend die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beziehungsweise die erfindungsgemäßen Polyether beziehungsweise die erfindungsgemäßen Netz- und/oder Dispergiermittel und ein oder

mehrere dispergierte Pigmente, organische Lösemittel und/oder Wasser, sowie gegebenenfalls weitere Bindemittel einschließlich lacküblicher Hilfsstoffe

5 Aus den erfindungsgemäßen Pigmentdispersionen können auch erfindungsgemäße Pigmentpasten basierend darauf hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können alleine oder zusammen mit weiteren üblichen Bindemitteln eingesetzt werden. Beim Einsatz in Polyolefinen kann es z. B. vorteilhaft sein entsprechende niedermolekulare Polyolefine als Trägermaterialien den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zuzusetzen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft auch pulverpartikel- und/oder faserpartikelförmige Feststoffe, insbesondere von Pigmenten oder Füllstoffen wie Kunststofffüllstoffen, die mit erfindungsgemäßen Polyethern beziehungsweise erfindungsgemäßen Netz- und/oder Dispergiermitteln beschichtet sind. Diese Beschichtung von organischen oder anorganischen Feststoffen kann in bekannter Weise ausgeführt werden, wie sie z. B. in EP-A-0 270 126 beschrieben werden. Aus den so erhaltenen erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann das Dispergiermedium entweder entfernt oder unter Bildung von Pasten verbleiben. Bei Pigmenten kann diese Beschichtung der Pigmentoberfläche während oder nach der Synthese der Pigmente erfolgen, beispielsweise durch Zusatz der erfindungsgemäßen Polyether oder der erfindungsgemäßen Netz- und/oder Dispergiermittel zur Pigmentsuspension oder während oder nach dem Pigmentfinish.

25 Die auf diese Weise erhaltenen erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich als vorbehandelte Pigmente oder Füllstoffe sehr gut zum Einarbeiten und zeichnen sich durch ein verbessertes Viskositäts-, Flockulations- und Glanzverhalten und durch höhere Farbstärke gegenüber nicht behandelten Pigmenten aus.

30 Beispiele für Pigmente sind Mono-, Di-, Tri- und Polyazopigmente, Oxazin-, Dioxazin-, Thiazin-Pigmente, Diketo-pyrrolo-pyrrole, Phthalocyanine, Ultramarin und andere Metallkomplex-Pigmente, indigoide Pigmente, Diphenylmethan-, Triarylmethan, Xanthen-, Acridin-, Chinacridon-, Methin-Pigmente, Anthrachinon,

Pyranthron-, Perylen- und andere polycyclische Carbonyl-Pigmente. Weitere Beispiele für organische Pigmente finden sich in der Monographie: W. Herbst, K. Hunger „Industrial Organic Pigments“, 1997 (Verlag: Wiley-VCH, ISBN: 3-527-28836-8). Beispiele für anorganische Pigmente sind Pigmente auf Basis von Ruß, Graphit, Zink, Titandioxid, Zinkoxid, Zinksulfid, Zinkphosphat, Bariumsulfat, Lithophone, Eisenoxid, Ultramarin, Manganphosphat, Cobaltaluminat, Cobaltstannat, Cobaltzinkat, Antimonoxid, Antimonsulfid, Chromoxid, Zinkchromat, gemischten Metalloxiden auf Basis von Nickel, Bismut, Vanadium, Molybdän, Cadmium, Titan, Zink, Mangan, Cobalt, Eisen, Chrom, Antimon, Magnesium, Aluminium (beispielsweise Nickeltitangelb, Bismut-vanadat-molybdatgelb oder Chromtitangelb). Weitere Beispiele sind in der Monographie: G. Buxbaum „Industrial Inorganic Pigments“, 1998 (Verlag: Wiley-VCH, ISBN: 3-527-28878-3) genannt. Anorganische Pigmente können auch magnetische Pigmente auf Basis von Reineisen, Eisenoxiden und Chromoxiden oder Mischoxyden, Metalleffektpigmente aus Aluminium, Zink, Kupfer oder Messing sowie Perlglanzpigmente, fluoreszierende und phosphoreszierende Leuchtpigmente sein.

Weitere Beispiele für partikelförmige Feststoffe sind nanoskalige organische oder anorganische Feststoffe mit Teilchengrößen unterhalb von 100 nm, wie bestimmte Rußtypen oder Partikel, die aus einem Metall-, oder Halbmetalloxid bzw. -hydroxid bestehen, sowie Partikel, die aus gemischten Metall- und/oder Halbmetalloxiden beziehungsweise Metall- und/oder Halbmetallhydroxiden bestehen. Beispielsweise lassen sich die Oxide und/oder Oxidhydroxide und/oder Hydroxide des Aluminiums, Siliziums, Zinks, Titans, usw. zur Herstellung solcher extrem feinteiligen Feststoffe heranziehen. Der Herstellprozess dieser oxidischen bzw. hydroxidischen bzw. oxidhydroxidischen Teilchen kann über die unterschiedlichsten Verfahren wie beispielsweise Ionenaustauschprozesse, Plasmaprozesse, Sol-Gel-Verfahren, Ausfällung, Zerkleinerung (z. B. durch Vermahlung) oder Flammhydrolyse usw. erfolgen. Bei diesen nanoskaligen Feststoffen kann es sich auch um sogenannte Hybrid-Partikel handeln, die aus einem anorganischen Kern und einer organischen Hülle – oder umgekehrt – bestehen.

Beispiele für pulver- oder faserförmige Füllstoffe sind zum Beispiel solche, die aufgebaut sind aus pulver- oder faserförmigen Teilchen von Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Siliziumdioxid, Kieselgur, Kieselerde, Quarz, Kieselgel, Talkum, Kaolin, Glimmer, Perlite, Feldspat, Schiefermehl, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Calcit, Dolomit, Glas oder Kohlenstoff. Weitere Beispiele für Pigmente oder Füllstoffe finden sich beispielsweise in der EP-A-0 270 126. Auch Flammenschutzmittel wie zum Beispiel Aluminium- oder Magnesiumhydroxid und Mattierungsmittel wie zum Beispiel Kieselsäuren lassen sich ebenfalls hervorragend dispergieren und stabilisieren.

10

Ebenfalls Gegenstand dieser Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Netz- und Dispergiermittel in sogenannten Sheet-Molding-Compounds (SMC) und Bulk-Molding-Compounds (BMC), die aus faserverstärkten und füllstoffhaltigen reaktiven Harzen bestehen die in einer heißen Form unter Druck zu einem Formteil ausgehärtet werden. Als Fasern finden neben Glasfasern auch Carbonfasern, Basaltfasern und Naturfasern sowie weiteren Verstärkungsfasern, eingesetzt als lose Faserschnipsel, gerichtete Endlosfasern, Fasermatten, -gelegen, -gestricken, in einer oder mehreren Lagen Verwendung.

20

Verwendung, als Harzkomponenten finden unter anderem ungesättigte Polyester, Vinylester oder Epoxidharze, die ebenfalls mit weiteren Harzkomponenten in Hybridsystemen eingesetzt werden können. Viele der Formulierungen enthalten Füllstoffe wie Kreide, Ton, Bariumsulfat, Aluminiumtrihydroxid oder Magnesiumhydroxid, die getrennt oder in Mischungen Einsatz finden.

25

Die Herstellung und Verarbeitung solcher Formmassen ist exemplarisch am Beispiel der ungesättigten Polyester in der DE3643007 und in der Monographie von P.F. Bruins, „Unsaturated Polyester Technology“, Gordon and Breach Science Publishers 1976, Seiten 211 bis 238, beschrieben.

30

Die Erhöhung von Faser- und Füllstoffgehalt dienen oftmals der Erhöhung der Steifigkeit und der Verbesserung der Oberflächenqualität. Die dadurch steigende

Viskosität der Harz/Füllstoff-Gemische ist so hoch, dass in konventionellen Systemen die Oberflächenbenetzung der Verstärkungsfasern nicht mehr vollständig und einwandfrei stattfindet, die Entlüftung des Gemisches verschlechtert wird und sogar die Topfzeit des Systems verkürzt werden kann. In solchen Fällen führt dies zu einer qualitativen Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften wie beispielsweise der Zug- oder Biegefestigkeit beim finalen Formteil.

Der Einsatz der erfindungsgemäßen Netz- und Dispergiermittel resultiert in einer signifikanten Reduktion der Viskosität der Harz-Füllstoff-Gemische, so dass selbst bei Formulierungen mit hohem Füllstoffgehalt eine einwandfreie Faserbenetzung und Tränkung sichergestellt ist.

So ist es durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Netz- und Dispergiermittel ebenfalls möglich, die Menge an einsetzbaren Flammschutzmitteln wie beispielsweise Aluminiumtrihydroxid oder Magnesiumhydroxid soweit anzuheben, dass eine deutliche Verbesserung der flammhemmenden Eigenschaften im ausgehärteten Formteil möglich ist. Dies führt zu einer Einstufung solcher Bauteile in einer höherwertigen Brandschutzklasse, messbar beispielsweise nach der UL 94-Methode der Underwriters Laboratories (gemäß DIN EN 60695-11-10) oder gemäß anderer, typischerweise im Transportwesen verwendeter Methoden (siehe beispielsweise „Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen“, DIN 4102) und ermöglicht so neue, weitere Einsatzgebiete solcher SMC- und BMC-Formteile.

BEISPIELE

25 *Abkürzungen*

MeOH = Methanol

BuOH = n-Butanol

MPG = Phenoxyethanol

MPEG 500 = Methoxypoly(ethylenglykol) (zahlenmittleres Molekulargewicht $M_n =$
30 500 g/mol)

Ethylenoxid = EO

Propylenoxid = PO

Phenylglycidylether = PhGE

2-Ethylhexylglycidylether = 2-EHGE

3-Ethyl-3-((phenoxy)methyl)-oxetan = PhOx

3-Ethyl-3-((2-ethylhexyloxy)methyl)-oxetan = 2-EHOx

3-Ethyl-3-(hydroxymethyl)oxetan = TMPOx

5 3-Ethyl-3-(polytri(oxyethylen)hydroxymethyl)oxetan = 3EO-TMPOx

Zur Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit der ringöffnenden Oxetan-Polymerisation unter den unten beschriebenen Bedingungen wurden online-IR-Messungen mit einem ABB MB-Rx Instrument, ausgerüstet mit einer ATR Stabmesssonde mit Diamant-Kristall, durchgeführt. Hierbei wurde gefunden, dass bei den gewählten Reaktionsbedingungen keine Monomerakkumulation auftritt. Die während der Dosierung vorhandenen Monomersignale, die der Oxetanfunktion zugeordnet wurden, verschwinden unter den gewählten Reaktionsbedingungen innerhalb von wenigen Minuten, weshalb dann ein vollständiger Monomerumsatz angenommen werden darf. Entsprechende titrimetrische Messungen der Oxetan-

10
15

zahl bestätigten die vollständige Umsetzung der Oxetanmonomere.

Zur Charakterisierung der erfindungsgemäßen Polyether wurden folgende Messmethoden eingesetzt:

20

Titration der Oxetangruppen zur Endpunktbestimmung

Ca. 0,03 bis 0,04 Gramm der Probe wurden in ein 80 ml-Becherglas genau eingewogen und in 10 ml Chloroform und 40 ml konzentrierter Essigsäure gelöst. Die Probe wurde auf 50°C erwärmt (15 min im Thermoblock). Nach Zugabe von 2.5 g Cetyltrimethylammoniumbromid wurde die Probe auf den Magnetrührer gestellt, die Elektrode gut eingetaucht und heiß mit 0.1 n essigsaurer Perchlorsäure titriert. Bei einem Äquivalentgewicht von > 30.000 wird die Umsetzung als vollständig angesehen.

25
30

Oxetanäquivalent = Einwaage (g) * 1000 / (Verbrauch (ml) * n * f)

n = Normalität des Titrationsmittels

f = Faktor des Titrationsmittels

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Gelpermeationschromatographie wurde bei 40 °C unter Verwendung einer Hochdruckflüssigkeitschromatographiepumpe (Bishoff HPLC 2200) unter einem refraktiven Indexdetektor (Waters 410) durchgeführt. Das Laufmittel war Tetrahydrofuran mit einer Fließgeschwindigkeit von 1 mm/min. Mit Hilfe von Polystyrolstandards wurde eine konventionelle Kalibrierung erzielt. Das Zahlenmittel des Molekulargewichts M_n , das Gewichtsmittel des Molekulargewichts M_w und die Polydispersität $P_D = M_w/M_n$, wurde gem. dem Programm NTeqGPC berechnet.

10

NMR-Messung

Die NMR-Messungen wurden auf einem Bruker DPX 300 bei 300 MHz (^1H) bzw. 75 MHz (^{13}C) durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde deuteriertes Chloroform (CDCl_3) und deuteriertes Dimethylsulfoxid ($\text{DMSO-}d_6$) verwendet.

15

In den folgenden Abschnitten wird die Herstellung der erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden Polyether durch entsprechende Verfahren erläutert. Ein Überblick über die Strukturvariationen der Polyether der erfindungsgemäßen Beispiele **1** bis **8** und der nicht erfindungsgemäßen Beispiele **9*** und **10*** ist Tabelle 1 entnehmbar.

20

Tabelle 1

Bsp.	Starterverbindung (VI)	Oxetane (VII)	Gruppe T	M _w (GPC in THF)	P _d (Mw/Mn)
1	CH ₃ O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₁₀ -H	3 PhOx	H	1293	1,11
2	C ₄ H ₉ O-[<i>stat.</i> -(EO) ₃₇ /(PO) ₉]-H	<i>stat.</i> 2 PhOx / 1 2-EHOx	H	2156	1,19
3	CH ₃ O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₁₀ -H	<i>block.</i> 2 PhOx / 1 2-EHOx	H	1314	1,10
4	CH ₃ O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₁₆ -H	<i>stat.</i> 2 PhOx / 1 2-EHOx	H	1421	1,12
5	X1 : C ₁₀ H ₂₁ O[<i>block.</i> (EO) ₁₁ (PhGE) ₂	2 PhOx	H	1541	1,30
6	C ₆ H ₅ O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₈ -H	3 PhOx	H	851	1,18
7	CH ₃ O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₁₆ -H	1 TMPOx	H	1815	1,19
8	CH ₃ O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₁₀ -H	2 TMPOx	H	1980	1,21
9*	C ₁₀ H ₂₁ O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₁₁ -H	2 3EO-TMPOx	H	970	1,20
10*	C ₁₀ H ₂₁ O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₁₁ -H	2 TMPOx	H	841	1,15

Vergleichsbeispiele (enthalten keine aromatischen Reste am Polyethergrundgerüst); Vergleichsbeispiel 10 ist in Anlehnung an Beispiel R der US 8,258,189 B2

Monohydroxy-Komponente X1

Zur Herstellung des monohydroxy-funktionellen Startalkohols **X1** werden in einen 250 ml 4-Halskolben, ausgestattet mit Rührer, Kühler, Thermometer und Tropftrichter 0,1 mol Lutensol ON 110, (C10-Oxoalkohol gestarteter monohydroxyfunktioneller EO-Polyether, Mn 625 g/mol von BASF) bei 40°C mit 30 mg Ionol CP unter Überleitung von Stickstoff mit einer Lösung von Kalium-tert. Butylat (KOtBu) in THF (1 mol/L) gemischt. Dabei wird die Stoffmenge an KOtBu mit leichtem stöchiometrischem Überschuss von 1,05:1 zur Stoffmenge des Polyethers bzw. des Lutensols eingesetzt.

Das dabei entstehende tert.-Butanol wird innerhalb von 60 min Rühren im Vakuum (50 mbar) entfernt, wobei die Reaktionstemperatur innerhalb dieser Zeit auf 120 °C angehoben wird. Anschließend werden langsam (innerhalb von 2 h) 0,2 mol PhGE über einen Tropftrichter zugetropft. Die Reaktionsmischung kann sich während des Versuchs von schwach gelblich bis rötlich/bräunlich färben. Nach Beendigung der Dosierung wird 2h bei 120°C gerührt. Die Entfernung der Katalysatorreste gelingt durch Zugabe von 5 mL Wasser bei 60 °C und anschließender Zugabe von 3 Gew.-% (bezogen auf die Ansatzgröße) Magnesiumsilikat (Florisil Absorbent, erhältlich von ChemPure Chemicals, CAS 1343-88-0). Nach 60 min Rühren bei 60 °C und unter Stickstoff-Atmosphäre wird die Mischung filtriert.

20

Synthesebeispiel S1 – „linearer Polyether (Beispiel 1)“

Zur Herstellung des Dispergiermittels wurden in einen 250 ml 4-Halskolben, ausgestattet mit Rührer, Kühler, Thermometer und Tropftrichter 50,0 g (0,1 mol) MPEG 500 (Methanol gestarteter monohydroxyfunktionelle EO-Polyether, Mn 500 g/mol von Clariant) mit 30 mg Ionol CP unter Überleitung von Stickstoff auf 85 °C erhitzt. Nach 20 min werden der Mischung 120 mg PW12 (Phosphotungstic acid hydrate, Sigma Aldrich P4006, CAS 12501-23-4) zugegeben. Anschließend wurden sehr langsam (innerhalb von 4 h) 57,6 g (0,3 mol) PhOx über einen Tropftrichter zugetropft. Die Reaktionsmischung blieb während des Versuchs farblos bis schwach gelblich. Nach 2 h Nachreaktionszeit wurde die Mischung abgekühlt und mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Das Gemisch wurde anschließend filtriert.

30

Synthesebeispiel S2 – „linearer, statistischer Polyether (Beispiel 2)“

Zur Herstellung des Dispergiermittels wurden in einen 250 ml 4-Halskolben, ausgestattet mit Rührer, Kühler, Thermometer und Tropftrichter 50,0 g (0,1 mol) MPEG 500 (Methanol gestarteter monohydroxyfunktionelle EO-Polyether, Mn 500 g/mol von Clariant) mit 30 mg Ionol CP unter Überleitung von Stickstoff auf 85 °C erhitzt. Nach 20 min werden der Mischung 120 mg PW12 (Phosphotungstic acid hydrate, Sigma Aldrich P4006, CAS 12501-23-4) zugegeben. Anschließend wurde sehr langsam (innerhalb von 4 h) eine Mischung aus 38,1 g (0,2mol) PhOx und 22.8g (0,1 mol) 2-EHOx über einen Tropftrichter zugetropft. Die Reaktionsmischung blieb während des Versuchs farblos bis schwach gelblich. Nach 2 h Nachreaktionszeit wurde die Mischung abgekühlt und mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Das Gemisch wurde anschließend filtriert.

15

ANWENDUNGSBEISPIELE

In den nachfolgenden Anwendungsbeispielen wurde die Anwendung der erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden Dispergiermittel im Vergleich zu nicht erfindungsgemäß verwendbaren Dispergiermittel als Additive in Pigmentpasten bzw. in entsprechenden Lacken getestet.

20

Abkürzungen und Rohstoffe:

25	Acticide MBS	Biozid, Hersteller Thor GmbH
	Hellogengrün L 8730	Pigment, Hersteller BASF SE
	Flammruß 101	Pigment, Hersteller Degussa
	DMEA	Dimethylethanolamine
	BYK-1730	Entschäumer, Hersteller BYK-Chemie GmbH

30

Anwendung der erfindungsgemäßen Oxetan-Copolymere als Netz- & Dispergieradditive für universelle Pigmentkonzentrate

5 Zunächst wurden wässrige, Pigmentanreibungen **A1** bis **A3*** (schwarz) und **B1** bis **B3*** (grün) hergestellt und diese hinsichtlich Viskosität, Schaumbildung und Bodensatz beurteilt. Zudem wurden basierend auf diesen Anreibungen Lacke formuliert, wobei ein pigmentierter Klarlack zu Beurteilung von Glanz im Aufzug auf Kontrastkarten und zwei Weißabmischungen zur Beurteilung der Farbpastenaufnahme und Pigmentstabilisierung mittels Rubout hergestellt wurden.

10

*Formulierung der Pigmentkonzentrate **A1** bis **A3*** auf Basis Flammruß 101 mit 40 Gew.-% Additiv (s.o.p.)*

15 Zur Herstellung der Pigmentkonzentrate **A1** bis **A3*** wurden jeweils die angegebenen Rohstoffe, Additive und das Pigment nacheinander in einen Dispermatentopf eingewogen. Anschließend wurden 1 mm Glasperlen 1:1 in Gewichtsanteilen zugegeben und die Mischung 60 min bei 21 m/s in einem Dispermat CV dispergiert. Es erfolgte die pH-Einstellung auf pH 8 mit DMAE. Anschließend wurde die Güte der Dispergierung optisch beurteilt, wobei Homogenität, Thixotropie, Schaum und Bodensatz beurteilt wurden. Die gleiche Begutachtung erfolgte auch nach Alterung über Nacht bei Raumtemperatur. Für die Formulierung **A3***, die das nicht erfindungsgemäße Polymer **10*** enthält, wurde kein stabiles Pigmentkonzentrat erhalten.

25

30

Pigmentanreicherung ohne zusätzliche Bindemittel	A1	A2	A3*
Additiv (Gew.-%)	3	1	10*
Wasser	71,0	71,0	71,0
Additiv (als 100% Wirksubstanz)	8,0	8,0	8,0
BYK-1730	1,0	1,0	1,0
Acticide MBS	0,1	0,1	0,1
Flammruß 101	19,9	19,9	19,9
<i>Beurteilung der Pigmentkonzentrate</i>			
Nach Anreicherung	kein Bodensatz	kein Bodensatz	Bodensatz
	dünnflüssig	leicht stockig	-
	kein Schaum	kein Schaum	leicht schaumig
	homogen	homogen	inhomogen
Nach 1 Tag bei 25°C	kein Bodensatz	kein Bodensatz	-
	dünnflüssig	leicht thixotrop	-
	homogen	homogen	-

*Formulierung der Pigmentkonzentrate **B0*** bis **B3** auf Basis Heliogengrün L8730 mit 15 Gew.-% Additiv (s.o.p.)*

- 5 Zur Herstellung der Pigmentkonzentrate **B1** bis **B3*** wurden jeweils die angegebenen Rohstoffe, Additive und das Pigment nacheinander in eine Glasflasche eingewogen. Anschließend wurden 1 mm Glasperlen 1:1 in Gewichtsanteilen zugegeben und die Mischung 2 h in einem Lau Shaker bei 40 °C dispergiert. Es erfolgte die pH-Einstellung auf pH 8 mit DMAE. Anschließend wurde die Güte der Dispergierung
- 10 optisch beurteilt, wobei Homogenität, Thixotropie, Schaum und Bodensatz beurteilt wurden. Die gleiche Begutachtung erfolgte auch nach Alterung über Nacht bei Raumtemperatur. Für die Formulierung **B3***, die das nicht erfindungsgemäße Polymer **9*** enthält, wurde kein stabiles Pigmentkonzentrat erhalten.

Pigmentanreibung ohne zusätzliche Bindemittel	B1	B2	B3*
Additiv (Gew.-%)	3	1	9*
Wasser	52,4	52,4	52,4
Additiv (als 100% Wirksubstanz)	6,0	6,0	6,0
BYK-1730	1,0	1,0	1,0
Acticide MBS	0,1	0,1	0,1
Heliogengrün L 8730	40,0	40,0	40,0
<i>Beurteilung der Pigmentkonzentrate</i>			
Nach Anreibung	kein Bodensatz	kein Bodensatz	Bodensatz
	homogen	homogen	inhomogen
Nach 1 Tag bei 25°C	kein Bodensatz	kein Bodensatz	-
	homogen	homogen	-

Zur Bestimmung der Alkydverträglichkeit wurden Abmischungen der Pigmentkonzentrate **A1** und **A2** in folgenden weiß-pigmentierten Alkydlacken angefertigt. Pigmentkonzentrat **A3*** war bereits aufgrund der schlechten Qualität der Pigmentanreibung nicht einsetzbar.

1	Rubbol AZ, langölicher, lösemittelhaltiger Alkydharzlack; Sikkens
2	Impredur 840 lösungsmittelhaltiger Hochglanzlack auf Alkydharz-Basis; Brillux

Zur Bestimmung der Alkydverträglichkeit wurden Abmischungen der Pigmentkonzentrate **B1** und **B2** in folgenden weiß-pigmentierten Alkydlacken angefertigt. Pigmentkonzentrat **B3*** war bereits aufgrund der schlechten Qualität der Pigmentanreibung nicht einsetzbar.

1	Buntlack 130 B30 aromatenfreier Hochglanzlack auf Alkydbasis; Brillux
2	Rubbol AZ, langölicher, lösemittelhaltiger Alkydharzlack, Hersteller Sikkens
3	Impredur 840 lösungsmittelhaltiger Hochglanzlack auf Alkydharz-Basis; Brillux

Dabei wurden jeweils 97 Teile des weiß-pigmentierten Alkydlacks mit 3 Teilen des jeweiligen Pigmentkonzentrats A1 und A2 bzw. B1 und B2 in Glasflächen eingewogen und zur Homogenisierung 5 min bei 40 °C im Lau Shaker gerüttelt.

Pigmentkonzentrat	A1	A2
Alkydverträglichkeit Rubbol AZ, Mischungsverhältnis: 97:3		
<i>Aufzug</i>		
L*	64,34	64,41
a*	-23,47	-23,43
b*	-34,38	-34,28
<i>Rubout</i>		
L*	64,46	64,56
a*	-23,72	-23,71
b*	-34,67	-34,57
<i>Rubout zu Aufzug</i>		
ΔE	0,39	0,42

Pigmentkonzentrat	A1	A2
Alkydverträglichkeit in Impredur 840 weiß, Mischungsverhältnis: 97:3		
<i>Aufzug</i>		
L*	65,54	65,52
a*	-22,21	-21,99
b*	-33,08	-32,92
<i>Rubout</i>		
L*	66,2	66,03
a*	-23,06	-23,05
b*	-33,49	-33,59
<i>Rubout zu Aufzug</i>		
ΔE	1,13	1,33

5

Alle Weiß-Abmischungen der erfindungsgemäßen Formulierungen tendieren zu relativ hohen a und b Werten, was auf eine gute Stabilisierung des Flammrußes hinweist. Zudem sind die ΔE -Werte beim Rubout für die erfindungsgemäßen Formulierungen sehr niedrig und entsprechen somit den Anforderungen.

10

Pigmentkonzentrat	B1	B2
Alkydverträglichkeit Buntlack 130 B30, Mischungsverhältnis: 97:3		
<i>Aufzug</i>		
L*	67,15	67,74
a*	-46,86	-44,64
b*	3,73	3,74
<i>Rubout</i>		
L*	67,62	67,64
a*	-48,02	-46,81
b*	3,23	3,02
<i>Rubout zu Aufzug</i>		
ΔE	1,33	2,27

Pigmentkonzentrat	B1	B2
Alkydverträglichkeit Rubbol AZ, Mischungsverhältnis: 97:3		
<i>Aufzug</i>		
L*	71,92	72,12
a*	-42,37	-41,68
b*	1,39	1,43
<i>Rubout</i>		
L*	72,15	72,07
a*	-43,62	-43,41
b*	0,67	0,78
<i>Rubout zu Aufzug</i>		
ΔE	1,45	1,84

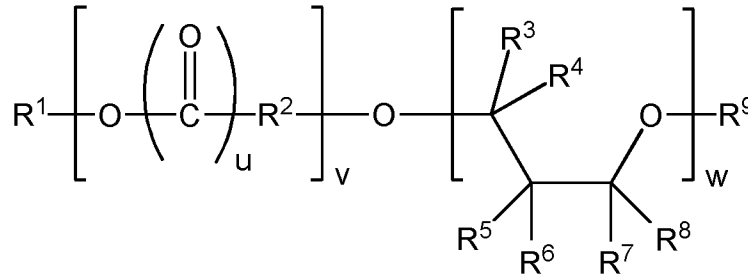
Pigmentkonzentrat	B1	B2
Alkydverträglichkeit in Impredur 840 weiß, Mischungsverhältnis: 97:3		
<i>Aufzug</i>		
L*	73,12	73,29
a*	-39,67	-38,97
b*	1,11	1,2
<i>Rubout</i>		
L*	73,22	73,61
a*	-41,65	-40,93
b*	0,45	0,41
<i>Rubout zu Aufzug</i>		
ΔE	2,08	2,13

Die Weiß-Abmischungen der erfindungsgemäßen Formulierungen B1 tendieren zu kleineren a-Werten, was auf ein kräftigeres Grün hinweist. Alle Weiß-Abmischungen der erfindungsgemäßen Formulierungen B1 und B2 zeigen aber niedrigere ΔE -Werte beim Rubout und entsprechen somit den Anforderungen.

Ansprüche

1. Polyether der allgemeinen Formel (I):

5



(I)

worin

u für 0 oder 1 steht

10 v für 1 bis 60 steht,

w für 1 bis 20 steht,

R¹ für einen einwertigen organischen Rest mit 1 bis 100 Kohlenstoffatomen steht,

R² für einen zweiwertigen organischen Rest steht, und der

wenn u = 0 ist für CHR^{2a}CHR^{2b} steht, wobei

15

R^{2a} und R^{2b} unabhängig voneinander für

Wasserstoff, oder

einwertige organische Reste gewählt aus der Gruppe bestehend aus

aliphatischen Resten mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen,

20

aromatischen Resten mit 6 bis 8 Kohlenstoffatomen, oder

araliphatischen Resten mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen stehen;

und der

wenn u = 1 ist für einen aliphatischen Rest mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen steht;

25

R³, R⁴, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für

Wasserstoff, oder

einwertige organische Reste stehen und gewählt werden aus der Gruppe bestehend aus

aliphatischen Resten mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen,

30

aromatischen Resten mit 6 bis 8 Kohlenstoffatomen, oder

araliphatischen Resten mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen,
R⁵ für einen Rest R^{5a} oder R^{5b} steht, und

R^{5a} für

5 einen einwertigen organischen Rest steht und der gewählt ist aus
der Gruppe bestehend aus
aliphatischen Resten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,
aromatischen Resten mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen,
araliphatischen Resten mit 7 bis 24 Kohlenstoffatomen,

R^{5b} für

10 einen Rest CH₂-O-R^{5c} steht, worin R^{5c} für
Wasserstoff oder
einen einwertigen ein oder mehrere Hydroxylgruppen enthalten-
den organischen Rest steht und der gewählt ist aus der Gruppe
bestehend aus
15 aliphatischen Resten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen,
aromatischen Resten mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, und
araliphatischen Resten mit 7 bis 18 Kohlenstoffatomen,

R⁶ für Wasserstoff oder einen Rest R^{5a} steht

R⁹ wie R^{5c} definiert ist und unabhängig von R^{5c} gewählt ist; und

20 wobei

- (a) die Reste R¹, R², R³, R⁴, R^{5a}, R⁶, R⁷ und R⁸ frei sind von Carboxy-, Hydroxy-, Thiol-, Imino- sowie primären und sekundären Aminogruppen,
- 25 (b) wenigstens einer, vorzugsweise 2 bis 6, besonders bevorzugt 2 bis 4 der in Formel (I) enthaltenen Reste R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ aromatische oder araliphatische Reste sind oder einen aromatischen oder araliphatischen Rest enthalten, und
- 30 (c) 0 bis 100 mol-%, der über die obigen Reste R^{5b} und R⁹ und/oder durch Abspaltung von hydrolytisch abspaltbaren Resten entstandenen Hydroxylgruppen durch Reste OT ersetzt sind, die gewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

Resten $-O-P(O)(OH)_{2-x}(O^{\ominus}Z^{\oplus})_x$, worin x für 0, 1 oder 2 steht,

Resten $-O-S(O_2)(OH)_{1-y}(O^{\ominus}Z^{\oplus})_y$, worin y für 0 oder 1 steht, und

5 Resten $-O-(C=O)_s-(NH)_t-T^a$, worin s für 0 oder 1 und t für 0 oder 1 steht und für den Fall, dass $s = 0$ ist, auch $t = 0$ gilt, und worin T^a für einen einwertigen organischen Rest mit 1 bis 100 Kohlenstoffatomen steht, der gegebenenfalls ein oder mehrere der folgenden Reste

COOH,

10 $COO^{\ominus}Z^{\oplus}$,

$-O-P(O)(OH)_{2-x}(O^{\ominus}Z^{\oplus})_x$ und

$-O-S(O_2)(OH)_{1-y}(O^{\ominus}Z^{\oplus})_y$ enthält,

und die obigen Reste Z^{\oplus} unabhängig voneinander für Alkalimetallkationen,
15 ein Ammoniumion oder protonierte oder quaternisierte Amine stehen.

2. Polyether gemäß Anspruch 1, worin

u für 0 oder 1 steht,

v für 2 bis 45 steht,

20 R^1 für einen einwertigen organischen Rest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen steht,

u für 0 oder 1 steht

R^2 wenn $u = 0$ ist für $CHR^{2a}CHR^{2b}$ steht, wobei

einer der Reste R^{2a} und R^{2b} für

25 Wasserstoff und der andere Rest für Wasserstoff oder einen aliphatischen Rest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Rest $CH_2-O-Phenyl$ steht; und der

wenn $u = 1$ ist R^2 für einen aliphatischen Rest mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen steht;

30 R^3, R^4, R^7 und R^8

für Wasserstoff stehen;

R^5 für einen Rest R^{5a} oder R^{5b} steht, und

R^{5a} für einen Rest CH_2-O-R^{5d} steht,

worin R^{5d} für einen linearen Alkylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen verzweigten oder cyclischen Alkylrest 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen Arylrest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen Arylalkylrest mit 7 bis 14 Kohlenstoffatomen oder einen Alkylaryleste mit 7 bis 14 Kohlenstoffatomen steht, und R^{5b} für einen Rest CH_2-O-R^{5c} steht, worin R^{5c} für

Wasserstoff oder

einen einwertigen ein oder mehrere Hydroxylgruppen enthaltenden organischen Rest steht und der gewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

aliphatischen Resten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen;

R^6 für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht;

R^9 wie R^{5c} definiert ist und unabhängig von R^{5c} gewählt ist; und wobei

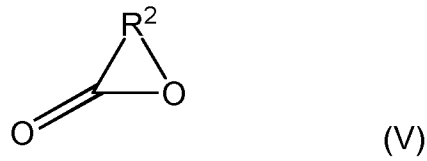
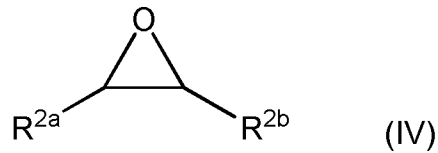
0 bis 100 mol-%, der über die obigen Reste R^{5b} und R^9 oder durch Abspaltung von hydrolytisch abspaltbaren Resten entstandenen Hydroxylgruppen durch Reste OT ersetzt sind, die ausschließlich gewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Resten $-O-P(O)(OH)_{2-x}(O^\ominus Z^\oplus)_x$, worin x für 0, 1 oder 2 steht und die Kationen Z^\oplus unabhängig voneinander für Alkalimetallkationen, ein Ammoniumion oder protonierte oder quaternisierte Amine stehen.

3. Netz- und/oder Dispergiemittel enthaltend oder bestehend aus Polyethern der Formel (I) wie sie in den Ansprüchen 1 und 2 definiert sind.

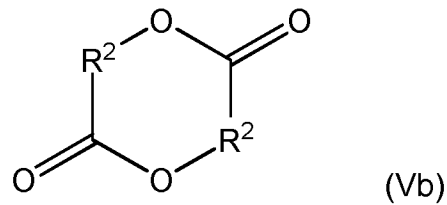
4. Verfahren zur Herstellung der Polyether der Ansprüche 1 oder 2 oder der Netz- und/oder Dispergiemittel des Anspruchs 3, wobei ein oder mehrere Monoalkohole der allgemeinen Formel (III)



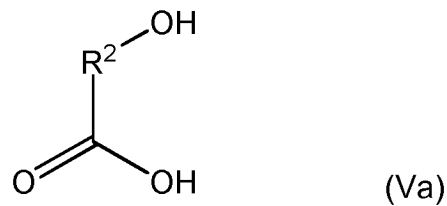
mit einer oder mehreren Spezies der allgemeinen Formeln (IV), (V) und (Vb)



5

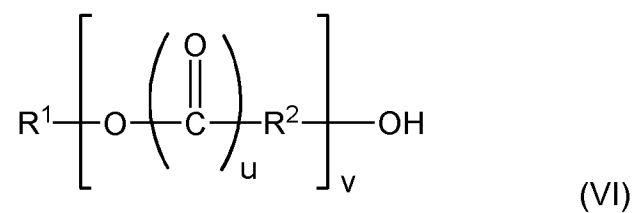


unter Ringöffnungsreaktion oder einer oder mehreren der Spezies der allgemeinen Formel (Vb)



10

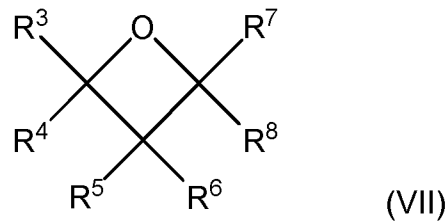
in einer Kondensationsreaktion zu Spezies der allgemeinen Formel (VI) umgesetzt werden:



15

wobei bei Verwendung einer oder mehrerer der Spezies der allgemeinen Formel (IV) $u = 0$ ist und bei Verwendung einer oder mehrerer Spezies der allgemeinen Formeln (V), (Va) oder (Vb) $u = 1$ ist,

20 und wobei die Spezies der allgemeinen Formel (VI) mit einer oder mehreren Spezies der allgemeinen Formel (VII)



unter Ringöffnungsreaktion umgesetzt werden, und

5

0 bis 100 mol-%, vorzugsweise 0 mol %, der über die Reste R⁵ und R⁹ und/oder durch Abspaltung von hydrolytisch abspaltbaren Resten entstandenen Hydroxylgruppen

- 10 (i) durch Phosphorylierung und im Falle von $x = 1$ oder 2 durch nachfolgende Versalzung in Reste $-O-P(O)(OH)_{2-x}(O^{\ominus}Z^{\oplus})_x$ umgesetzt werden, und/oder
- (ii) durch Sulfonylierung im Falle von $y = 1$ durch nachfolgende Versalzung in Reste $-O-S(O_2)(OH)_{1-y}(O^{\ominus}Z^{\oplus})_y$ umgesetzt werden, und/oder
- (iii) mit Di- oder Polycarbonsäuren, deren Anhydriden oder Halogeniden umgesetzt, wodurch der Rest T^a ein oder mehrere Rest COOH enthält, die optional durch Versalzung in Reste $COO^{\ominus}Z^{\oplus}$ übergeführt werden,
- 15 (iv) mit einer oder mehreren der Spezies der Formeln (IV), (V), (Va) und (Vb) umgesetzt werden und anschließend optional der Phosphorylierung (i) und/oder Sulfonylierung (ii) oder der Umsetzung (iii) unterzogen werden,
- 20 (v) durch Additionsreaktion mit Monoisocyanaten der Formel T^a-NCO in Reste $-O-(C=O)_s-(NH)_t-T^a$, worin $s = t = 1$, umgesetzt werden, und

wobei

- 25 die Reste R¹, R², R^{2a}, R^{2b}, R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, T^a und Z[⊕] und die Indizes u, v und x, y wie in Ansprüchen 1 und 2 definiert sind und wenigstens einer der Reste R², R^{2a}, R^{2b}, R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ ein aromatischer oder araliphatischer Rest ist oder einen aromatischen oder araliphatischen Rest enthält.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei

- a. als Spezies der Formel (VII) ausschließlich solche eingesetzt werden, bei welchen alle Reste R^5 für Reste R^{5a} stehen oder bei welchen alle Reste R^{5b} für Reste R^{5b} stehen; oder wobei
- b. als Spezies der Formel (VII) eine Mischung von Spezies mit Resten R^{5a} und Spezies mit Resten R^{5b} eingesetzt wird; und
5 die Reste R^{5a} und R^{5b} wie in Anspruch 1 oder 2 definiert sind.
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei der Rest R^{5b} eine oder mehrere Hydroxylgruppen und/oder ein oder mehrere Ethersauerstoffatome enthält.
10
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei der Rest R^{5b} mehrere Ethersauerstoffatome enthält, die durch 2 oder 3 Kohlenstoffatome in kürzester Kette mit einem weiteren Ethersauerstoffatom oder einer Hydroxylgruppe verbunden sind, und enthaltene Hydroxylgruppen gegebenenfalls teilweise oder vollständig einer oder
15 mehreren der Umsetzungen (i), (ii), (iii), (iv) und (v) gemäß Anspruch 4 unterzogen worden sind.
8. Verwendung eines oder mehrere der Polyether der allgemeinen Formel (I) gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2 oder eines oder mehrerer der Reaktionsprodukte gemäß einem der Ansprüche 4 bis 7 als Netz- und Dispergiermittel für partikel-
20 förmige Feststoffe in Zusammensetzungen, die diese enthalten.
9. Verwendung gemäß Anspruch 8, wobei es sich bei den partikelförmigen Feststoffen um Pigmente und/oder Füllstoffe handelt.
25
10. Zusammensetzung enthaltend einen oder mehrere der Polyether der allgemeinen Formel (I) gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2; oder enthaltend ein oder mehrere Netz- und/oder Dispergiermittel gemäß Anspruch 3; oder enthaltend ein oder mehrere Reaktionsprodukte erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der
30 Ansprüche 4 bis 7; sowie Pigmente und/oder Füllstoffe.
11. Zusammensetzung gemäß Anspruch 11, wobei die Zusammensetzung bei 25°C flüssig ist.

12. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 10 oder 11, wobei es sich bei der Zusammensetzung um ein Beschichtungsmittel, eine Formmasse, eine Paste, eine Tinte oder ein Kosmetikum handelt.
- 5 13. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 10 bis 12, wobei der Polyether der Formel (I), das Netz- und Dispergiermittel oder das Reaktionsprodukt gemäß einem der Verfahren nach Ansprüchen 4 bis 7 in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung enthalten ist.
- 10 14. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 10 bis 13 wobei es sich bei der Zusammensetzung um ein Sheet-Molding-Compound oder ein Bulk-Molding-Compound handelt.
- 15 15. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 10 bis 14, wobei die Zusammensetzung einen oder mehrere Füllstoffe gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumtrihydroxid, Kreide, Ton, Bariumsulfat, und Magnesiumhydroxid enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/079159

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08G65/18 C08G65/22 B01F17/00 C08G65/329 C08G65/334
 C08G65/335 C08G65/326 C08G65/328
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C08G B01F
 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005 068292 A (ASAHI GLASS CO LTD) 17 March 2005 (2005-03-17) claim 1; example 1 paragraph [0028] -----	1-15
A	EP 2 468 835 A1 (DAINIPPON INK & CHEMICALS [JP]) 27 June 2012 (2012-06-27) claim 1 example 1 paragraph [0068] -----	1-15
A	US 6 124 402 A (NISHIKUBO TADATOMI [JP] ET AL) 26 September 2000 (2000-09-26) claim 1; example 1 -----	1-15
A	US 2006/041032 A1 (CRIVELLO JAMES V [US]) 23 February 2006 (2006-02-23) claim 1; example 1 -----	1-15
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 8 December 2017	Date of mailing of the international search report 05/01/2018
---	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer O'Sullivan, Timothy
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/079159

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2007/144400 A1 (ITO YUICHI [JP] ET AL) 28 June 2007 (2007-06-28) comparative example 3 -----	1-15
A	US 3 499 759 A (MAAR HERBERT ET AL) 10 March 1970 (1970-03-10) claim 1; example 1 column 6, line 38 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2017/079159

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2005068292 A	17-03-2005	JP 4273876 B2	03-06-2009
		JP 2005068292 A	17-03-2005

EP 2468835 A1	27-06-2012	CN 102471660 A	23-05-2012
		EP 2468835 A1	27-06-2012
		JP 4877429 B2	15-02-2012
		JP W02011021441 A1	17-01-2013
		KR 20120055528 A	31-05-2012
		TW 201120173 A	16-06-2011
		WO 2011021441 A1	24-02-2011

US 6124402 A	26-09-2000	DE 19913543 A1	30-09-1999
		JP 3830273 B2	04-10-2006
		JP H11279277 A	12-10-1999
		US 6124402 A	26-09-2000

US 2006041032 A1	23-02-2006	NONE	

US 2007144400 A1	28-06-2007	CN 1902256 A	24-01-2007
		EP 1705202 A1	27-09-2006
		JP W02005061583 A1	12-07-2007
		KR 20060128937 A	14-12-2006
		TW I333500 B	21-11-2010
		US 2007144400 A1	28-06-2007

US 3499759 A	10-03-1970	AT 285318 B	27-10-1970
		BE 717557 A	03-01-1969
		DE 1294191 B	31-07-1969
		FR 1573443 A	04-07-1969
		GB 1228177 A	15-04-1971
		NL 6809003 A	08-01-1969
		SE 343407 B	06-03-1972
		US 3499759 A	10-03-1970
		ZA 6704328 B	08-12-2017

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/079159

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G65/18 C08G65/22 B01F17/00 C08G65/329 C08G65/334 C08G65/335 C08G65/326 C08G65/328 ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G B01F Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	JP 2005 068292 A (ASAHI GLASS CO LTD) 17. März 2005 (2005-03-17) Anspruch 1; Beispiel 1 Absatz [0028] -----	1-15
A	EP 2 468 835 A1 (DAINIPPON INK & CHEMICALS [JP]) 27. Juni 2012 (2012-06-27) Anspruch 1 Beispiel 1 Absatz [0068] -----	1-15
A	US 6 124 402 A (NISHIKUBO TADATOMI [JP] ET AL) 26. September 2000 (2000-09-26) Anspruch 1; Beispiel 1 -----	1-15
A	US 2006/041032 A1 (CRIVELLO JAMES V [US]) 23. Februar 2006 (2006-02-23) Anspruch 1; Beispiel 1 -----	1-15
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
8. Dezember 2017		05/01/2018
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter O'Sullivan, Timothy

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2007/144400 A1 (ITO YUICHI [JP] ET AL) 28. Juni 2007 (2007-06-28) comparative example 3 -----	1-15
A	US 3 499 759 A (MAAR HERBERT ET AL) 10. März 1970 (1970-03-10) Anspruch 1; Beispiel 1 Spalte 6, Zeile 38 -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/079159

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2005068292 A	17-03-2005	JP 4273876 B2	03-06-2009
		JP 2005068292 A	17-03-2005

EP 2468835 A1	27-06-2012	CN 102471660 A	23-05-2012
		EP 2468835 A1	27-06-2012
		JP 4877429 B2	15-02-2012
		JP W02011021441 A1	17-01-2013
		KR 20120055528 A	31-05-2012
		TW 201120173 A	16-06-2011
		WO 2011021441 A1	24-02-2011

US 6124402 A	26-09-2000	DE 19913543 A1	30-09-1999
		JP 3830273 B2	04-10-2006
		JP H11279277 A	12-10-1999
		US 6124402 A	26-09-2000

US 2006041032 A1	23-02-2006	KEINE	

US 2007144400 A1	28-06-2007	CN 1902256 A	24-01-2007
		EP 1705202 A1	27-09-2006
		JP W02005061583 A1	12-07-2007
		KR 20060128937 A	14-12-2006
		TW I333500 B	21-11-2010
		US 2007144400 A1	28-06-2007
		WO 2005061583 A1	07-07-2005

US 3499759 A	10-03-1970	AT 285318 B	27-10-1970
		BE 717557 A	03-01-1969
		DE 1294191 B	31-07-1969
		FR 1573443 A	04-07-1969
		GB 1228177 A	15-04-1971
		NL 6809003 A	08-01-1969
		SE 343407 B	06-03-1972
		US 3499759 A	10-03-1970
		ZA 6704328 B	08-12-2017
