

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-206673

(P2017-206673A)

(43) 公開日 平成29年11月24日(2017.11.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08G 65/22 (2006.01)	C08G 65/22	4H017
C08G 18/50 (2006.01)	C08G 18/50 O96	4J002
C08L 75/08 (2006.01)	C08L 75/08	4J005
C08L 71/00 (2006.01)	C08L 71/00 Y	4J034
C08K 5/544 (2006.01)	C08K 5/544	4J038
審査請求 未請求 請求項の数 16 O L 外国語出願 (全 84 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2017-18252 (P2017-18252)	(71) 出願人	501073862
(22) 出願日	平成29年2月3日(2017.2.3)		エボニック デグサ ゲーエムベーハー
(31) 優先権主張番号	16154170.1		Evonik Degussa GmbH
(32) 優先日	平成28年2月4日(2016.2.4)		ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハウザー シュトラッセ 1-11
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		Rellinghauser Strasse 1-11, D-45128 Essen, Germany
		(74) 代理人	110002538
			特許業務法人あしたば国際特許事務所
		(72) 発明者	マティアス ロベルト
			ドイツ連邦共和国 45309 エッセン
			ドルステンブッシュ 93エー
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善された引裂伝播抵抗を有するアルコキシシリル含有接着シーラント剤

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】加工性が良好な粘度を有し、更に極めて良好な引裂伝播抵抗性能特性を示すアルコキシシリル変性ポリマーの提供。

【解決手段】アルコキシシリル基を有する酸化アルキレンとエポキシドを、ジヒドロキシ官能性開始物質に添加して形成し、ジイソシアネートとの反応で、アルコキシシリル基を有する酸化アルキレンとエポキシドを、モノヒドロキシ官能性開始物質に添加して形成したポリエーテル骨格の末端領域に結合する中央領域と末端領域の両方にアルコキシシリル基を有する式 (I) で表すアルコキシシリル変性ポリマー。M_iD_jUR_uAP_v (I)

(M及びDとUR及びAPとはお互いを介して結合；Mは炭素数8～400のアルコキシシリル変性ポリエーテル；Dはポリエーテル、-U-D^C-U-で表す2価；Uは-C(O)-NH-；D^CはO、N及び／又はSを含んで良いアルキル、アルケニル等；APは2個のカルボニルとD^Cを置換基とする3級アミノ)

【選択図】 なし

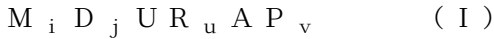
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリエーテル骨格を有し、前記ポリエーテル骨格の中央領域及び末端領域の両方にアルコキシシリル基を有することを特徴とするアルコキシシリル変性ポリマー。

【請求項 2】

下記式 (I) で表されるアルコキシシリル変性ポリマー。



式中、フラグメント M 及び D は、U R 基及び／又は A P 基を介して互いに結合しており、U R 基及び A P 基は、フラグメント M 及び D を介して互いに結合しており、

i は、1～2、好ましくは 1 より大きく 2 以下、より好ましくは 2 であり、

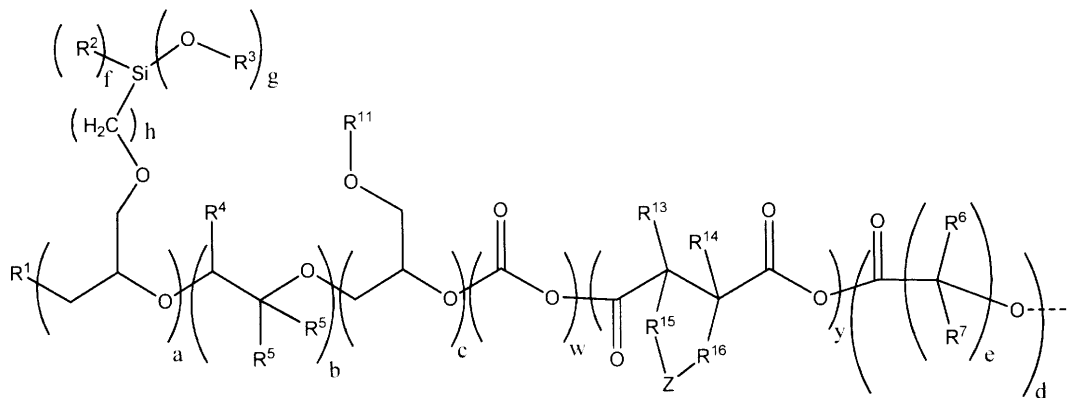
j は、1～10、好ましくは 1～8、より好ましくは 2～6、特に好ましくは 1 以上であり、

u は、0～11、好ましくは 1～8、より好ましくは 2～6、特に好ましくは 2～4 であり、

v は、0～6、好ましくは 0 より大きく 4 以下、より好ましくは 0.1～2 であり、

ただし、 $u + v \geq 1$ であり、M は、互いに独立して、好ましくは炭素原子数が 8～400 のアルコキシシリル変性ポリエーテル基であり、特に好ましくは下記式 (I a) で表される基であり、

【化 1】



(I a)

式中、a は、0.1～100、好ましくは 0.5～50、より好ましくは 1～10、さらに好ましくは 1 より大きく 5 以下、特に好ましくは 1、2 又は 3 であり、

b は、2～1000、好ましくは 2～500、より好ましくは 2～400、特に好ましくは 10～100 であり、

c は、0～200、好ましくは 0～100、より好ましくは 0 より大きく 80 以下、特に好ましくは 0 以上 50 以下であり、

d は、0～200、好ましくは 0～100、より好ましくは 0 より大きく 80 以下、特に好ましくは 0 以上 50 以下であり、

w は、0～200、好ましくは 0～100、より好ましくは 0 より大きく 80 以下、特に好ましくは 0 以上 50 以下であり、

y は、0～500、好ましくは 0～300、より好ましくは 0～200、特に好ましくは 0 以上 100 以下であり、

e は、1～10 であり、

f は、0～2 であり、

g は、1～3 であり、

ただし、 $g + f = 3$ であり、

h は、0～10、好ましくは 1～6、特に好ましくは 1、2 又は 3 であり、

指数 a、b、c、d、w 及び y を付した基は、分子鎖中で任意に並べ替えることができ、
指数 w 及び y を付した各基は互いに結合しておらず、

指数 a、b、c、d、w 及び y を付したフラグメント及び置換基 R¹ に存在するポリオキシ
シアルキレン鎖のモノマー単位は、互いにブロック状に構成されているか、複数の各プロ
ックが含まれ、互いに統計的に分布しているか、統計的分布を有し、任意に所望の順番で
並べ替えることができ、指数 w 及び y を付した各基は互いに結合しておらず、

R¹ は、互いに独立して、ヘテロ原子として O、S 及び／又は N を含んでいてもよい、飽
和又は不飽和の直鎖状又は分岐鎖状の有機ヒドロカルビル基であり、前記ヒドロカルビル
基の炭素原子数は、好ましくは 1～400、より好ましくは 2、3 又は 4～200 であり、

10

R² は、互いに独立して、炭素原子数が 1～8 のアルキル基、より好ましくはメチル基、
エチル基、プロピル基又はイソプロピル基であり、

R³ は、互いに独立して、炭素原子数が 1～8 のアルキル基、より好ましくはメチル基、
エチル基、プロピル基又はイソプロピル基であり、

R⁴ は、互いに独立して、水素、炭素原子数が 1～20 のアルキル基、アリール基又はア
ルカリル基、好ましくは水素、メチル基、エチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基
、フェニル基又はベンジル基、より好ましくはメチル基又はエチル基であり、

R⁵ は、互いに独立して、水素又は炭素原子数が 1～8 のアルキル基、好ましくは水素、
メチル基又はエチル基、特に好ましくは水素であるか、

R⁴ と R⁵ のいずれか 1 つが、R⁴ と R⁵ が結合した原子を含む、好ましくは炭素原子数
が 5～8 の環を形成しており、

20

R⁶ 及び R⁷ は、互いに独立して、水素、炭素原子数が 1～20 のアルキル基、アリール
基、アルカリル基及び／又はアルコキシ基、好ましくはメチル基であり、

R¹¹ は、互いに独立して、炭素原子数が 2～30、特に炭素原子数が 24 の飽和又は不
飽和の脂肪族又は芳香族ヒドロカルビル基であり、好ましくは炭素原子数が 1～16、よ
り好ましくは炭素原子数が 6～12 のアルキル基によって任意に置換されていてもよく、
その鎖が酸素を含んでいてもよく、更なる官能基を含んでいてもよく、該官能基としては
例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール又はヘキサノール等のアル
コールで任意にエステル化されたカルボキシ基、酢酸、酪酸、ネオデカン酸、(メタ)

アクリル酸及び／又は(メタ)アクリル酸ポリマー等の酸で任意にエステル化された水酸
基、炭素原子数が 6～20 のアリール基又は炭素原子数が 7～30、好ましくは 7～20
のアルカリル基、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル
基、tert-ブチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、2-メチルブチル基、3-
メチルブチル基、2-メチル-2-ブチル基、3-メチル-2-ブチル基、2, 2-ジメ
チルプロピル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、2-プ
ロピルヘプチル基、2-ブチルオクタニル基、2-メチルウンデシル基、2-プロピルノ
ニル基、2-エチルデシル基、2-ペンチルヘプチル基、2-ヘキシルデシル基、2-ブ
チルテトラデシル基、2-ドデシルヘキサデシル基、2-テトラデシルオクタデシル基、
3, 5, 5-トリメチルヘキシル基、イソノナニル基、イソトリデシル基、イソミリスチ
ル基、イソステアリル基、2-オクチルドデシル基、トリフェニルメチル基、C(O)-
(CH₂)₅-C-(CH₃)₃-(ネオデカン酸基)、C₁₂/C₁₄アルキル基、フェ
ニル基、クレジル基、tert-ブチルフェニル基及びベンジル基、より好ましくは、
2-エチルヘキシル基、C(O)-(CH₂)₅-C-(CH₃)₃-(ネオデカン酸基
)、C₁₂/C₁₄アルキル基、フェニル基、クレジル基及び tert-ブチルフェニル
基、特に好ましくは、tert-ブチルフェニル基及び 2-エチルヘキシル基から選択さ
れる基が挙げられ、

30

R¹³ 及び R¹⁴ は、互いに独立して、水素及び／又は有機基、好ましくはアルキル基、
アルケニル基、アルキリデン基、アルコキシ基、アリール基及び／又はアラルキル基であ
るか、R¹³ 及び／又は R¹⁴ が存在せず、代わりに C=C 二重結合が存在し、

架橋フラグメント Z は、任意に存在し、架橋フラグメント Z が存在しない場合には、

40

R¹³ 及び R¹⁴ は、互いに独立して、水素及び／又は有機基、好ましくはアルキル基、
アルケニル基、アルキリデン基、アルコキシ基、アリール基及び／又はアラルキル基であ
るか、R¹³ 及び／又は R¹⁴ が存在せず、代わりに C=C 二重結合が存在し、

架橋フラグメント Z は、任意に存在し、架橋フラグメント Z が存在しない場合には、

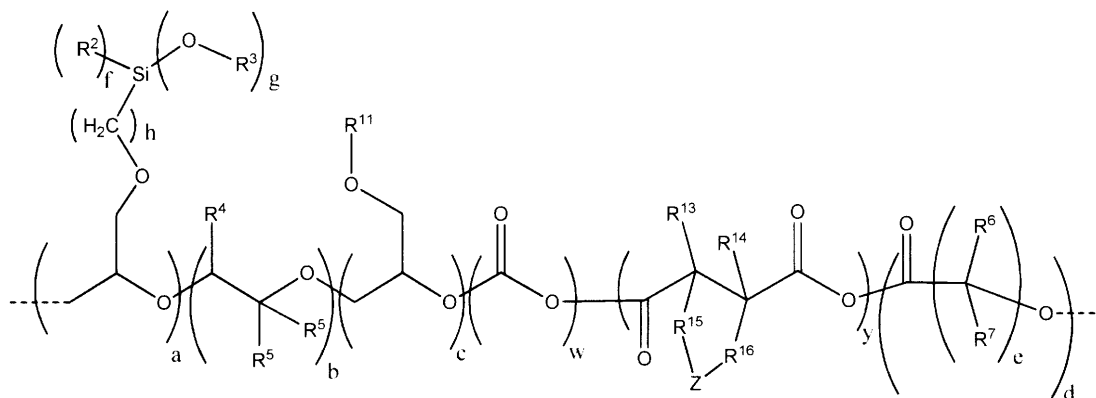
50

R^{15} 及び R^{16} は、互いに独立して、水素及び／又は有機基、好ましくはアルキル基、アルケニル基、アルキリデン基、アルコキシ基、アリール基及び／又はアラルキル基であり、 R^{13} 及び R^{14} の一方が存在しない場合には、各ジェミナル基 (R^{13} が存在しない場合には R^{15} 、 R^{14} が存在しない場合には R^{16}) は、アルキリデン基、好ましくはメチリデン基 ($=CH_2$) であり、

R^{15} 及び R^{16} は、フラグメント Z を介して脂環式又は芳香族的に架橋されたヒドロカルビル基であり、Z は、置換されていてもよい 2 価のアルキレン基又はアルケニレン基であり、

指数 y を付したフラグメントは、例えば、環状無水物を導入することによって得ることができ、好ましい環状無水物としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水グルタル酸、無水アジピン酸、無水シトラコン酸、無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノン-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、無水マレイン酸のフリーラジカル重合ホモポリマー又はエチレン、イソブチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル又はスチレンと無水マレイン酸のフリーラジカル重合コポリマー等の多官能酸無水物が挙げられ、特に好ましい無水物としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水グルタル酸、無水アジピン酸、無水シトラコン酸、無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸が挙げられ、D は、ポリエーテル基 (D^A)、 D^X (式中、t は 2 である。) であり、 D^X は、ヘテロ原子として O、S、Si 及び／又は N を含んでいてもよい、四官能性の飽和又は不飽和の直鎖状又は分岐鎖状の有機ヒドロカルビル基であり、各 D^A 基は、 D^X 基に共有結合によって結合しており、前記ヒドロカルビル基の炭素原子数は、好ましくは 8~1,500 であり、前記ヒドロカルビル基の炭素鎖は、好ましくは酸素原子を含み、前記ヒドロカルビル基は、好ましくはケイ素原子含有置換基を含み、前記ケイ素原子含有置換基は、好ましくはアルコキシシリル基であり、酸素原子を含む前記ヒドロカルビル基は、好ましくは、ポリオキシアルキレン基、ポリエーテル基及び／又はポリエーテルアルコキシ基であり、又は、 D^X は、縮合フェノール基であってもよく、又は、 D^X は、より好ましくは、ヒドロキシ化アルコール、ポリエーテルオール、ポリエステルオール、シロキサン、過フッ素化ポリエーテルオール、(ポリ)ウレタン又は糖類、好ましくは OH 官能性ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエーテルエステル、過フッ素化ポリエーテル又はそれらのコポリマー、特に好ましくは OH 官能性ポリエーテル又はポリエステルの四官能性基であってもよく、 D^A は、下記式 (I I) で表されるフラグメントであり、

【化 2】

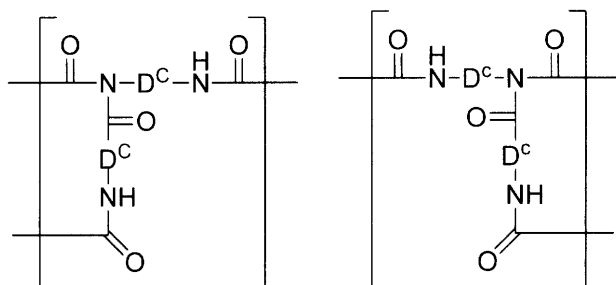


(I I)

式中、a~h、w、y 及び $R^2 \sim R^{16}$ は、互いに独立して、前記式 (I a) において定義したとおりであり、ただし、前記式 (I a) 及び (I I) における全ての指数 b の合計は少なくとも 5、好ましくは少なくとも 10、特に好ましくは少なくとも 15 であり、前記式 (I a) 及び (I I) における全ての指数 a の合計は 2 より大きく、UR は、互いに

独立して、 $-U-D^C-U-$ で表される同一の2価の基又は異なる2価の基であり、Uは、窒素を介して D^C に結合する $-C(O)-NH-$ 基であり、 D^C は、互いに独立して、O、N及び／又はS等のヘテロ原子を含んでもよい、アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアルカリル基から選択される、置換されていてもよい、炭素原子数が1～30の飽和又は不飽和の直鎖状又は分岐鎖状の2価のヒドロカルビル基又はアリール基又はアルカリル基であり、好ましくは、炭素原子数が6～30の2価のヒドロカルビル基であり、特に好ましくは、イソホロン基であり、APは、互いに独立して、下記式(I I I a)又は(I I I b)で表される同一の基又は異なる基である。

【化3】



(I I I a)

(I I I b)

【請求項3】

前記式(I)において、フラグメントM～D中の指数aの比が、

$$a(M) > 2 * a(D)$$

で表されることを特徴とする、請求項2に記載のアルコキシシリル変性ポリマー。

【請求項4】

前記式(I)において、

iが、1～2、好ましくは1より大きく2以下、より好ましくは2であり、

jが、1～6、好ましくは1、2、3又は4であり、

u = j + 1であり、

v = 0であり、

Mが前記式(I a)で表され、

aが、0.1～50、好ましくは0.5～20、より好ましくは1～4であり、

bが、10～500、より好ましくは12～100であり、

cが、0～20、好ましくは0～4であり、

dが、0～20、好ましくは0であり、

wが、0～20、好ましくは0であり、

yが、0～20、好ましくは0であり、

eが、1～10であり、

fが、0～2であり、

gが、1～3であり、

ただし、g + f = 3及びh = 1、2又は3であって、Dが前記式(I I)で表され、

aが、0～10、好ましくは0.1より大きく5以下、より好ましくは0.2～2、より好ましくは0.25～1であり、

bが、10～700、より好ましくは12～350であり、

cが、0～20、好ましくは0～10であり、

dが、0～20、好ましくは0であり、

wが、0～20、好ましくは0であり、

yが、0～20、好ましくは0であり、

eが、1～10であり、

fが、0～2であり、

g が、1～3であり、

ただし、 $g + f = 3$ 及び $h = 1, 2$ 又は 3 であって、記載していない基の定義は請求項 2 に記載する通りであり、

U R が、互いに独立して、 $-U-D^C-U-$ で表される同一の 2 価の基又は異なる 2 価の基であり、 D^C が、互いに独立して、置換されていてもよい、炭素原子数が 1～30 の飽和又は不飽和の直鎖状又は分岐鎖状のヒドロカルビル基、特に好ましくはイソホロン基である、ことを特徴とする、請求項 2 又は 3 に記載のアルコキシシリル変性ポリマー。

【請求項 5】

請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のアルコキシシリル変性ポリマーの製造方法であって、

10

(1) アルコール及びポリエーテルオールから選択される少なくとも 1 種のジヒドロキシ官能性開始物質 (A) を少なくとも 1 種の酸化アルキレン及び少なくとも 1 種のエポキシド含有アルコキシシリル基と反応させる工程と、

(2) アルコール及びポリエーテルオールから選択される少なくとも 1 種のモノヒドロキシ官能性開始物質 (B) を少なくとも 1 種の酸化アルキレン及び少なくとも 1 種のエポキシド含有アルコキシシリル基と反応させる工程と、

(3) 前記工程 (1) 及び (2) で得られた生成物を少なくとも 1 種のジイソシアネート及び任意のさらなる反応物質と反応させる工程と、

を含むことを特徴とする方法。

【請求項 6】

20

前記工程 (3) を 2 段階で実施し、第一の段階 (3 a) において、前記工程 (1) で得られたアルコキシ化生成物 $H-D-H$ をジイソシアネートと反応させて NCO 官能性中間体を製造し、第 2 の段階 (3 b) において、前記 NCO 官能性中間体を前記工程 (2) で得られたモノヒドロキシ官能性アルコキシ化生成物 $H-M$ と反応させて最終的なポリマーを製造することを特徴とする、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

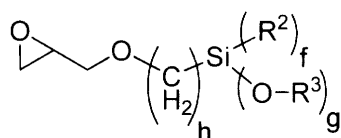
前記工程 (3) において、第 2 の段階 (3 b) で、アルコキシシリル変性モノヒドロキシ官能性アルコキシ化生成物 $H-M$ 及び非アルコキシシリル変性化合物 $H-M$ も使用することを特徴とする、請求項 5 又は 6 に記載の方法。

【請求項 8】

30

前記工程 (1) 及び (2) において、少なくとも 1 種の下記式 (V) で表される化合物と、少なくとも 1 種の酸化アルキレン、好ましくはプロピレンオキシドと、必要に応じてエチレンオキシドを反応させることを特徴とする、式 (I) で表されるアルコキシシリル変性ポリマーの製造のための、請求項 5～7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【化 4】



(V)

40

式中、 f, g, h, R^2 及び R^3 は、前記式 (I a) 及び (I I) において定義した通りである。

【請求項 9】

前記工程 (1) で使用する前記ジヒドロキシ官能性開始物質が、ポリエーテルオール、ポリカーボネートポリオール及びポリエーテルカーボネートから選択され、前記工程 (2) で使用する前記モノヒドロキシ官能性開始物質が、好ましくはブタノール、エタノール及びポリエーテルオールから選択されることを特徴とする、請求項 5～8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

50

前記工程（３）において、イソホロンジイソシアネートをジイソシアネートとして使用することを特徴とする、請求項５～９のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１１】

向上した引裂伝播抵抗を有するアルコキシシリル変性ポリマーの製造のための、請求項５～１０のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１２】

好ましくは請求項５～１１のいずれか１項に記載の方法によって製造された、少なくとも１種の請求項１～４のいずれか１項に記載のアルコキシシリル変性ポリマーと、少なくとも１種の硬化触媒と、を含むことを特徴とする硬化性組成物。

【請求項１３】

１種以上の接着促進剤及び／又は１種以上の化学的脱水剤をさらに含み、前記接着促進剤として、好ましくは、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン又はアミノ／アルキルアルコキシシランオリゴマーを含み、前記化学的脱水剤として、好ましくは、ビニルトリエトキシシラン又はビニルトリメトキシシランを含むことを特徴とする、請求項１２に記載の硬化性組成物。

【請求項１４】

請求項１２及び／又は１３に記載の硬化性組成物の、接着剤及び／又は封止剤用途のための使用。

【請求項１５】

請求項１～４のいずれか１項に記載のアルコキシシリル変性ポリマーの、基材の補強、レベリング、変性、接着、封止及び／又はコーティングのための使用。

【請求項１６】

請求項１～４のいずれか１項、特に請求項３に記載のアルコキシシリル変性ポリマーの、引裂伝播抵抗を向上させるための、硬化性組成物、好ましくは、請求項１２又は１３に記載の硬化性組成物における使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、特異的なアルコキシシリル変性ポリマー、その調製方法、それらのアルコキシシリル変性ポリマーを含む組成物、及びその使用、特にアルコキシシリル基を有する接着剤及びシーラント剤としてのその使用に関する。

【背景技術】

【０００２】

多様な操作手順及び製造工程において、接着剤及び接着シーラント剤の使用がますます重要な役割を果たしており、更にそれらはシーリング機能も果たしている。例えば溶接又はリベット打ち等の他の接合法と比べ、これらの方法には、重さと費用の面で利点があるだけでなく、接合される構成要素間の応力伝達の面でも利点がある。

【０００３】

異なる材料を接合することに比べ、接着結合には更に、特に弾性接着剤を使用する場合に、材料の変形挙動と熱膨張係数の相違を補うことができ、従って接合されるべき材料を実際にそのように組み合わせることを可能にするという利点がある。

【０００４】

文献に弾性接着剤の様々な例がある。近年、特に、その万能な有用性により、所謂シラン変性ポリマーを基質とする接着剤が広く用いられている。文献中の多くの例は、多様な用途に合う接着剤、接着シーラント剤、及びシーラントシステムの作製を目的としている。本明細書では、例として特許文献１、特許文献２、及び特許文献３についてのみ言及する。それらは、当該技術分野で慣習となっている配合技術と配合成分の基本概念を提示している。基本ポリマーとしては、様々な方法で、湿潤架橋末端アルコキシシラン基を有するポリエーテルが慣例的に使用される。この生成基には、K a n e k a 社により M S P

10

20

30

40

50

ol ymer (R)という名前で販売されているシリル化ポリエーテルだけでなく、所謂シリル化ポリウレタン (Desmoseal (R) S等のSPUR製品、Bayer Materials Science社) も含まれる。

【0005】

これらの製品においてポリエーテル骨格を使用することには、主にそのガラス転移温度の低さと低温でも確保される弾性変形特性を理由として、利点がある。しかし、特許文献4、特許文献5、及び特許文献6に記載されているシリル化ポリエーテルは、特に、使用条件下における分子間相互作用の弱さと、それに付随する分子間のエネルギー (force) 伝達の低下が原因で、接着剤又はシーラント剤での使用に適するプロファイルを持ち合わせていない。

10

【0006】

特許文献7 (特許文献8) に記載されているシリル化ポリウレタンは、特定の生成物に同様に存在するウレタン機能と尿素機能が、分子間のエネルギー伝達を高め、その結果接着部分の強度を高めるため、有利である。しかしながら、シリル化ポリウレタンは、例えば温度安定性、黄変安定性、及び紫外線安定性に欠けるといったポリウレタンと関係のある課題がネックになっており、いくつかの用途に関して満足のいくものではない。

【0007】

先行技術によると、アルコキシ化生成物については、特許文献9 (特許文献10)、特許文献11 (特許文献12)、特許文献13 (特許文献14)、特許文献15、及び特許文献16による二重金属シアン化触媒と、特許文献17 (特許文献18)、特許文献19 (特許文献20)、及び特許文献21 (特許文献22) に記載されている後処理方法と、を用いて、1以上のOH基を有する開始物質と、酸化プロピレンとを、そして1以上のエポキシ基含有アルコキシシリル化合物とを、そして更に実施形態に応じて1以上のモノマーとを、反応させることにより調製することができる。

20

【0008】

しかし、更に多様な用途に用いられるアルコキシシリル変性接着剤及びシーラント剤は、その性能特性に関して一層高まる期待に応えなければならない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

30

【特許文献1】国際公開第2006/136211A1号

【特許文献2】欧州特許第1036807B1号

【特許文献3】国際公開第2010/004038A1号

【特許文献4】日本国特許出願公開第09-012863号

【特許文献5】日本国特許出願公開第09-012861号

【特許文献6】日本国特許出願公開第07-062222号

【特許文献7】独国特許公報第69831518号

【特許文献8】国際公開第98/47939A1号

【特許文献9】欧州特許第2093244号

【特許文献10】米国特許出願公開第2010/0041910号

40

【特許文献11】欧州特許第2636696号

【特許文献12】米国特許第9035011B2号

【特許文献13】欧州特許出願公開第2840104A号

【特許文献14】米国特許出願公開第2015/0057369A1号

【特許文献15】国際公開第2014/170072A2号

【特許文献16】国際公開第2015/082264A1号

【特許文献17】欧州特許第2415796号

【特許文献18】米国特許出願公開第2012/028022号

【特許文献19】欧州特許第2415797号

【特許文献20】米国特許出願公開第2012/029090号

50

【特許文献 21】欧州特許出願公開第 2840104 A 号

【特許文献 22】米国特許出願公開第 2015/0057369 A 1 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

従って、本発明の目的は、当該技術の現状と比較して、加工性が良好な粘度を有し、更に極めて良好な性能特性を示すアルコキシシリル変性ポリマーを提供することである。

【0011】

更に、本発明の目的は、そのようなアルコキシシリル変性ポリマーの簡単な調製方法、及びそのようなアルコキシシリル変性ポリマーを基質とする硬化性組成物を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0012】

これらの目的は、ポリエーテル骨格を有し、かつ中央領域と末端領域の両方にアルコキシシリル基を有するアルコキシシリル変性ポリマーを提供することにより達成された。

【0013】

アルコキシシリル変性ポリマーの中央領域とは、特に、アルコキシシリル基を有する酸化アルキレンとエポキシドを、ジヒドロキシ官能性開始物質（A）に添加することにより形成され、かつジイソシアネートとの反応により、アルコキシシリル基を有する酸化アルキレンとエポキシドを、モノヒドロキシ官能性開始物質（B）に添加することにより形成された該ポリエーテル骨格の末端領域に結合される該ポリエーテル骨格の中央領域を表す。

20

【0014】

本発明に係る好適なアルコキシシリル変性ポリマーは、式（I）で表される構成要素と一致する。

【0015】

この種のアルコキシシリル変性ポリマーは、以下の工程：

（1）アルコール又はポリエーテルオールから成る群から選択される、少なくとも 1 種のジヒドロキシ官能性開始物質（A）と、少なくとも 1 種の酸化アルキレン及び少なくとも 1 種のエポキシド含有アルコキシシリル基とを反応させる工程と、

30

（2）アルコール又はポリエーテルオールから成る群から選択される、少なくとも 1 種のモノヒドロキシ官能性開始物質（B）と、少なくとも 1 種の酸化アルキレン及び少なくとも 1 種のエポキシド含有アルコキシシリル基とを反応させる工程と、

（3）工程（1）及び（2）の生成物と、少なくとも 1 種のジイソシアネート及び任意の更なる反応性物質とを反応させる工程と、

を含む方法により得られる。

【0016】

工程（1）では、本発明に係る最終的なアルコキシシリル変性ポリマーのポリエーテル骨格の中央領域（式（I）中、フラグメント D）が形成され、工程（2）では、その末端領域（式（I）中、フラグメント M）が形成される。最終的に、これらのポリエーテルフラグメント M-H 及び D-H は、工程（3）において、ジイソシアネートとの反応により互いに結合される。

40

【0017】

驚くべきことだが、式（I）で表されるフラグメント D と M の両方がアルコキシシリル官能性である本発明に係るアルコキシシリル変性ポリマーには、フラグメント M と D のいずれか一方にのみアルコキシシリル官能性を有するアルコキシシリル変性ポリマーに対し、極めて有利な機能特性があることが分かっている。

【0018】

特に驚くべきは、中央のフラグメント D にもアルコキシシリル変性を有する、本発明に係る生成物の非常に良好な伸展性である。なぜなら、先行技術は実際には、非官能性中心

50

ポリエーテル鎖が長く特に末端がアルコキシシリル変性されたポリマーが、高い柔軟性をもたらすことを教示していないためである。

【0019】

末端フラグメントに加えて、中央フラグメントにもアルコキシシリル官能性を導入することにより、湿潤架橋の範囲内において網目構造形成が改善され、このことは、本発明に係る生成物の場合、弾力性の向上からも証明される。網目構造形成の改善がより高い引張強さをもたらすという事実は、当業者にとって妥当だが、このことが破断伸びの著しい低下を代償としないという事実は予期されていない。

【0020】

従って、本発明は、ポリマー骨格の中央領域と末端領域の両方にアルコキシシリル基を有するアルコキシシリル変性ポリマー、特に式（I）で表されるアルコキシシリル変性ポリマーを提供する。

10

【0021】

更に本発明は、以下の工程：

（1）アルコール又はポリエーテルオールから成る群から選択される、少なくとも1種のジヒドロキシ官能性開始物質（A）と、少なくとも1種の酸化アルキレン及び少なくとも1種のエポキシド含有アルコキシシリル基とを反応させる工程と、

（2）アルコール又はポリエーテルオールから成る群から選択される、少なくとも1種のモノヒドロキシ官能性開始物質（B）と、少なくとも1種の酸化アルキレン及び少なくとも1種のエポキシド含有アルコキシシリル基とを反応させる工程と、

20

（3）工程（1）及び（2）の生成物と、少なくとも1種のジイソシアネート及び任意の更なる反応性物質とを反応させる工程と、を含むそのようなポリマーの調製方法を提供する。

【0022】

更に本発明は、これらの本発明に係るアルコキシシリル変性ポリマーを含む組成物を提供する。

【0023】

本発明の主題は、改善された引裂伝播抵抗を有するポリマーの提供、特に改善された引裂伝播抵抗を有する接着剤及び／又はシーラント剤の提供を可能にする。本発明における引裂伝播抵抗の測定は、実験例で明らかにされる。

30

【0024】

本発明に係るアルコキシシリル変性ポリマー、その調製方法、及び本発明に係る該アルコキシシリル変性ポリマーを含む組成物は、以下、実験例によって説明されるが、本発明がこれらの実例となる実施形態に限定されることを意図していない。以下において、範囲、一般式、又は化合物群が規定される場合、これらは、明示的に言及されている対応範囲や化合物群を単に包含するだけでなく、個々の値（範囲）や化合物を抽出することによって得られる部分的範囲や化合物の下位群をも包含する。本明細書中で文献が引用される箇所では、それらの内容は、本発明の開示内容、特に該文献が引用された文脈の事実に基づく箇所にすっかり属するものとする。以下で規定される％は、別段の記載がない限り、重量である。以下、平均値が報告される箇所では、別段の記載がない限り、これらは数量平均である。以下で規定される粘度等の物理的特性は、別段の記載がない限り、温度25℃で測定される物理的特性である。粘度は、Anton Paar社製MCR301レオメータを用いて、せん断速度101／秒、温度25℃で測定される。

40

【0025】

最終的なアルコキシシリル変性ポリマーの親水性特性又は疎水性特性については、OH基を有する開始物質（A）及び／若しくは開始物質（B）の性質及び構造によって、並びに／又は合成時に導入される1以上のモノマーによって調節することができる。

【0026】

欧州特許第2093244号では、その開示内容、特にそこで開示されているそれらの構造及び方法について言及されており、そこで開示されている構造に関するその開示内容

50

は、本明細書の一部としてすっかり組み込まれる。アルコキシシリル基を有し、かつその時点までに公知の先行技術と比較して、ランダムに又はポリエーテル鎖に沿ってブロック状に分散され、単に鎖末端に配置されているだけではないアルコキシシリル基を示すアルコキシ化生成物を初めて調製することができた。更にこれらの化合物の注目すべき点は、該反応の結果である末端OH基である。

【0027】

先行技術の末端アルコキシシリル変性ポリマーとは対照的に、末端OH基の存在が自由度を高めること、すなわち、化学反応のために中間体として形成されるアルコキシシリル変性ポリエーテルフラグメントを更に官能化する度合、すなわち最終的なアルコキシシリル変性ポリマーの機能特性に持続的なプラスの影響を及ぼす度合を高めることは当業者にとって明白であろう。

10

【0028】

本明細書において、“アルコキシ化生成物”又は“ポリエーテル”という文言には、ポリエーテル、ポリエーテルオール、ポリエーテルアルコール、及びポリエーテルエステルだけでなく、ポリエーテルカーボネートオールも含まれ、それらは互いに同義的に使用されてよい。同時に、“ポリ”という文言は必ずしも、分子又はポリマーに多数のエーテル官能基又はアルコール官能基が存在することを意味していない。代わりに、これは、個々のモノマー単位の繰り返し単位、又は比較的高いモル質量と付加的に一定の多分散性を有する組成物が少なくとも存在することを単に示唆している。

20

【0029】

本明細書において、“ポリ”という単語には、分子に1以上のモノマーの繰り返し単位を3つ以上有する化合物だけでなく、特に分子量分布もち、この分布の平均分子量が少なくとも200 g/molである化合物の組成も含まれる。この定義は、OEC D又はREACHガイドラインによるポリマー定義に準拠していないように見える場合であっても、そのような化合物をポリマーとして表すことが対象技術分野において通例であるという事実を考慮している。

【0030】

以下の式(Ia)及び式(II)の様々なフラグメントは、統計的に分布してよい。統計的分布は、任意数のブロックと任意配列をもつブロック状構造を有していてもよく、又はランダムに分布されてもよい；それらは交互に構成されてもよく、又は連鎖の至る所に勾配を形成してもよい；特にそれらは、異なる分布をもつ群が任意に連続し得る全てのハイブリット形態を形成してもよい。式(I)、(Ia)、及び(II)は、分子量分布をもつポリマーを表している。従って、指数は全てのモノマー単位の数平均を表す。

30

【0031】

式中使用される指数a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、t、u、v、w及びy、並びに特定の指数の値域は、実際に存在する構造及び／又はその混合体について可能性のある統計分布の平均値として理解されてよい。これは、例えば式(Ia)及び(II)のようにそれ自体正確に再現される構造式にも適用される。

【0032】

本発明に係るアルコキシシリル変性ポリマーは、好ましくは式(I)：

40

$$M_i D_j U R_u A P_v \quad (I)$$

で表され、

フラグメントM及びDは、UR基及び／又はAP基を介して互いに結合しており、UR基及びAP基は、フラグメントM及びDを介して互いに結合している。

iは、1～2、好ましくは1より大きく2以下、より好ましくは2であり、

jは、1～10、好ましくは1～8、より好ましくは2～6、特に好ましくは1以上であり、

uは、0～11、好ましくは1～8、より好ましくは2～6、特に好ましくは2～4であり、

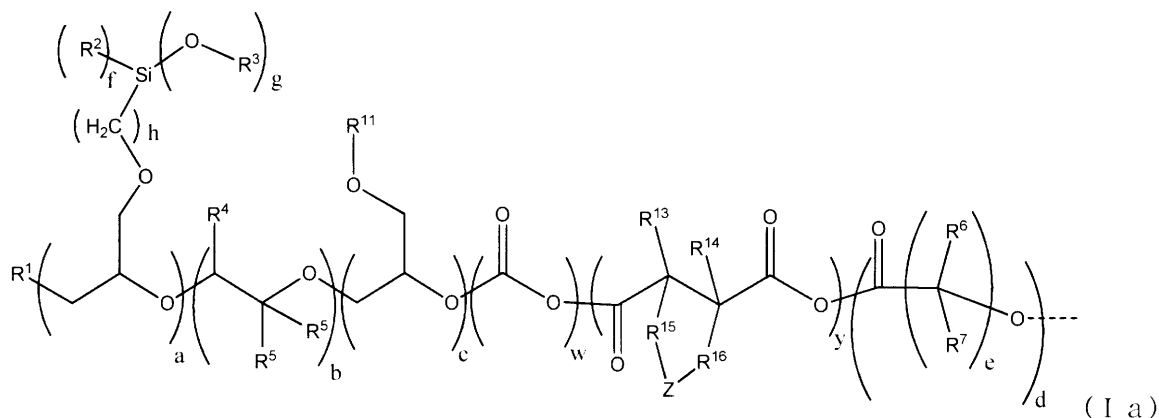
vは、0～6、好ましくは0より大きく4以下、より好ましくは0.1～2であり、

50

ただし、 $u + v \geq 1$ 、好ましくは $u + v \geq 2$ であり、
Mは、互いに独立して、好ましくは炭素原子数が8～400のアルコキシシリル変性ポリ
エーテル基であり、特に好ましくは下記式(I a)で表される基であり、

【0033】

【化1】



10

【0034】

式中、aは、0.1～100、好ましくは0.5～50、より好ましくは1～10、さら
に好ましくは1より大きく5以下、特に好ましくは1、2又は3であり、

20

bは、2～1,000、好ましくは2～500、より好ましくは2～400、特に好まし
くは10～100であり、

cは、0～200、好ましくは0～100、より好ましくは0より大きく80以下、特に
好ましくは0以上50以下であり、

dは、0～200、好ましくは0～100、より好ましくは0より大きく80以下、特に
好ましくは0以上50以下であり、

wは、0～200、好ましくは0～100、より好ましくは0より大きく80以下、特に
好ましくは0以上50以下であり、

yは、0～500、好ましくは0～300、より好ましくは0～200、特に好ましく
は0以上100以下であり、

30

eは、1～10であり、

fは、0～2であり、

gは、1～3であり、

ただし、 $g + f = 3$ であり、

hは、0～10、好ましくは1～6、特に好ましくは1、2又は3であり、

指数a、b、c、d、w及びyを付した基は、分子鎖中で任意に並べ替えることができ、
指数w及びyを付した各基は互いに結合しておらず、

指数a、b、c、d、w及びyを付したフラグメント及び置換基 R^1 に存在するポリオキ
シアルキレン鎖のモノマー単位は、互いにブロック状に構成されているか、複数の各ブロ
ックが含まれ、互いに統計的に分布しているか、統計的分布を有し、任意に所望の順番で
並べ替えることができ、指数w及びyを付した各基は互いに結合しておらず、

40

R^1 は、互いに独立して、ヘテロ原子としてO、S及び／又はNを含んでいてもよい、飽
和又は不飽和の直鎖状又は分岐鎖状の有機ヒドロカルビル基であり、前記ヒドロカルビル
基の炭素原子数は、好ましくは1～400、より好ましくは2、3又は4～200であり、

R^2 は、互いに独立して、炭素原子数が1～8のアルキル基、より好ましくはメチル基、
エチル基、プロピル基又はイソプロピル基であり、

R^3 は、互いに独立して、炭素原子数が1～8のアルキル基、

より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基又はイソプロピル基であり、

R^4 は、互いに独立して、水素、炭素原子数が1～20のアルキル基、アリール基又はア

50

ルカリル基、好ましくは水素、メチル基、エチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、フェニル基又はベンジル基、より好ましくはメチル基又はエチル基であり、

R^5 は、互いに独立して、水素又は炭素原子数が 1～8 のアルキル基、好ましくは水素、メチル基又はエチル基、特に好ましくは水素であるか、

R^4 と R^5 のいずれか 1 つが、 R^4 と R^5 が結合した原子を含む、好ましくは炭素原子数が 5～8 の環を形成しており、

R^6 及び R^7 は、互いに独立して、水素、炭素原子数が 1～20 のアルキル基、アリール基、アルカリル基及び／又はアルコキシ基、好ましくはメチル基であり、

R^{11} は、互いに独立して、炭素原子数が 2～30、特に炭素原子数が 24 の飽和又は不飽和の脂肪族又は芳香族ヒドロカルビル基であり、好ましくは炭素原子数が 1～16、より好ましくは炭素原子数が 6～12 のアルキル基によって任意に置換されていてもよく、その鎖が酸素を含んでいてもよく、更なる官能基を含んでいてもよく、該官能基としては例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール又はヘキサノール等のアルコールで任意にエステル化されたカルボキシ基、酢酸、酪酸、ネオデカン酸、(メタ)アクリル酸及び／又は(メタ)アクリル酸ポリマー等の酸で任意にエステル化された水酸基、炭素原子数が 6～20 のアリール基又は炭素原子数が 7～30、好ましくは 7～20 のアルカリル基、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、2-メチル-2-ブチル基、3-メチル-2-ブチル基、2, 2-ジメチルプロピル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、2-プロピルヘプチル基、2-ブチルオクタニル基、2-メチルウンデシル基、2-プロピルノニル基、2-エチルデシル基、2-ペンチルヘプチル基、2-ヘキシルデシル基、2-ブチルテトラデシル基、2-ドデシルヘキサデシル基、2-テトラデシルオクタデシル基、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基、イソノナニル基、イソトリデシル基、イソミリスチル基、イソステアリル基、2-オクチルドデシルトリフェニルメチル基、 $C(O)-(CH_2)_5-C-(CH_3)_3$ -(ネオデカン酸基)、 C_{12}/C_{14} アルキル基、フェニル基、クレジル基、tert-ブチルフェニル基及びベンジル基、より好ましくは、2-エチルヘキシル基、 $C(O)-(CH_2)_5-C-(CH_3)_3$ -(ネオデカン酸基)、 C_{12}/C_{14} アルキル基、フェニル基、クレジル基及び tert-ブチルフェニル基、特に好ましくは、tert-ブチルフェニル基及び 2-エチルヘキシル基から選択される基が挙げられ、

R^{13} 及び R^{14} は、互いに独立して、水素及び／又は有機基、好ましくはアルキル基、アルケニル基、アルキリデン基、アルコキシ基、アリール基及び／又はアラルキル基であるか、 R^{13} 及び／又は R^{14} が存在せず、代わりに $C=C$ 二重結合が存在し、

架橋フラグメント Z は、任意に存在し、架橋フラグメント Z が存在しない場合には、

R^{15} 及び R^{16} は、互いに独立して、水素及び／又は有機基、好ましくはアルキル基、アルケニル基、アルキリデン基、アルコキシ基、アリール基及び／又はアラルキル基であり、 R^{13} 及び R^{14} の一方が存在しない場合には、各ジェミナル基 (R^{13} が存在しない場合には R^{15} 、 R^{14} が存在しない場合には R^{16}) は、アルキリデン基、好ましくはメチリデン基 ($=CH_2$) であり、

R^{15} 及び R^{16} は、フラグメント Z を介して脂環式又は芳香族的に架橋されたヒドロカルビル基であり、Z は、置換されていてもよい 2 価のアルキレン基又はアルケニレン基であり、

指数 y を付したフラグメントは、例えば、環状無水物を導入することによって得ることができ、好ましい環状無水物としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水グルタル酸、無水アジピン酸、無水シトラコン酸、無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、無水マレイン酸のフリーラジカル重合ホモポリマー又はエチレン、イソブチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル又はスチレンと無水マレイン酸のフリーラジカル重合コポリ

10

20

30

40

50

マー等の多官能酸無水物が挙げられ、特に好ましい無水物としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水グルタル酸、無水アジピン酸、無水シトラコン酸、無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸が挙げられ、

Dは、ポリエーテル基 $-(D^A)_t D^X$ （式中、tは2である。）であり、

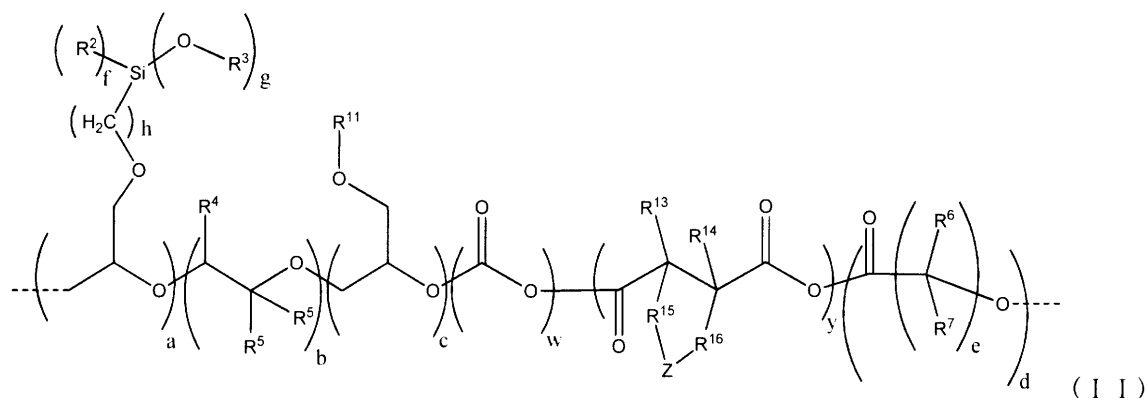
D^Xは、ヘテロ原子としてO、S、Si及び／又はNを含んでもよい、四官能性の飽和又は不飽和の直鎖状又は分岐鎖状の有機ヒドロカルビル基であり、各D^A基は、D^X基に共有結合によって結合しており、前記ヒドロカルビル基の炭素原子数は、好ましくは8～1,500であり、前記ヒドロカルビル基の炭素鎖は、好ましくは酸素原子を含み、前記ヒドロカルビル基は、好ましくはケイ素原子含有置換基を含み、前記ケイ素原子含有置換基は、好ましくはアルコキシシリル基であり、酸素原子を含む前記ヒドロカルビル基は、好ましくは、ポリオキシアルキレン基、ポリエーテル基及び／又はポリエーテルアルコキシ基であり、又は、D^Xは、縮合フェノール基であってもよく、

又は、D^Xは、より好ましくは、ヒドロキシシ化アルコール、ポリエーテルオール、ポリエステルオール、シロキサン、過フッ素化ポリエーテルオール、（ポリ）ウレタン又は糖類、好ましくはOH官能性ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエーテルエステル、過フッ素化ポリエーテル又はそれらのコポリマー、特に好ましくはOH官能性ポリエーテル又はポリエステルの四官能性基であってもよく、

D^Aは、下記式（I I）で表されるフラグメントであり、

【0035】

【化2】



【0036】

式中、a～h、w、y及びR²～R¹⁶は、互いに独立して、前記式（I a）において定義したとおりであり、ただし、前記式（I a）及び（I I）における全ての指数bの合計は少なくとも5、好ましくは少なくとも10、特に好ましくは少なくとも15であり、前記式（I a）及び（I I）における全ての指数aの合計は2より大きく、

URは、互いに独立して、 $-U-D^C-U-$ で表される同一の2価の基又は異なる2価の基であり、

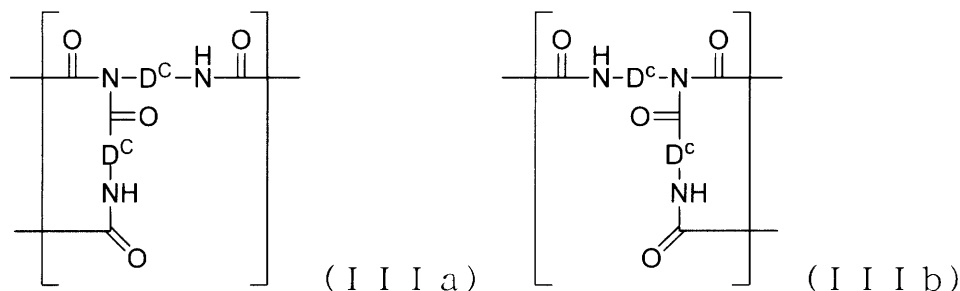
Uは、窒素を介してD^Cに結合する $-C(O)-NH-$ 基であり、

D^Cは、互いに独立して、O、N及び／又はS等のヘテロ原子を含んでもよい、アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアルカリル基から選択される、置換されていてもよい、炭素原子数が1～30の飽和又は不飽和の直鎖状又は分岐鎖状の2価のヒドロカルビル基又はアリール基又はアルカリル基であり、好ましくは、炭素原子数が6～30の2価のヒドロカルビル基であり、特に好ましくは、イソホロン基であり、

APは、互いに独立して、下記式（I I I a）又は（I I I b）で表される同一の基又は異なる基である。

【0037】

【化 3】



10

【0038】

フラグメントURは、ウレタンユニットと呼ばれてもよい。フラグメントAPは、アロファン酸と呼ばれてもよい。

【0039】

前記R¹¹基は、(メタ)アクリル酸及び／又は(メタ)アクリル酸のポリマー等の更なる官能基を有してよい。従って、任意に存在するヒドロキシ基は、アクリル酸及び／又はメタクリル酸によりエステル化されてよい。前記(メタ)アクリル酸の二重結合は、UV誘導等のラジカル誘導下で重合可能である。

【0040】

前記(メタ)アクリル酸の重合をポリエーテル調製後に実施してよい。それは、本発明のアルコキシ化生成物、本発明の方法により得られる生成物を用いて、また本発明に係る使用後に実施されてもよい。

20

【0041】

前記フラグメントDに対応する前記アルコキシ化生成物が、 $(H-D^A)_t D^X$ (式中、 $t=2$) のジヒドロキシ官能性開始物質(A)を基質とし、かつ前記フラグメントMに対応する前記アルコキシ化生成物が、 $(H-D^A)_t D^X$ (式中、 $t=1$) のモノヒドロキシ官能性開始物質(B)を基質とする、式(I)で表されるアルコキシシリル変性ポリマーが好ましい。より好ましくは、前記フラグメントD及びMは、モノマーユニットとして、酸化プロピレン(PO)、及び3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン(GLYE O)、及び任意に更に酸化エチレン(E O)及び／又はグリシジルエーテルから形成される。特に好ましくは、前記フラグメントD及びMは、モノマーユニットとして、GLYE O及びPOのみから形成される。

30

【0042】

$(H-D^A)_t D^X$ (式中、 $t=1$) で表される前記開始物質(B)のフラグメントD^xは、好ましくはそれぞれ独立してOH官能性の1価の直鎖状又は分岐鎖状の飽和又は不飽和のヒドロカルビル基であり、前記ヒドロカルビル基の炭素原子数は1~500、好ましくは1~30、より好ましくは2~18、更に好ましくは3~12であり、前記ヒドロカルビル基は、アルキル、アルケニル、アリール、又はアルカリル基から選択され、O、N及び／又はS等のヘテロ原子により抑制されてよく、また酸エステル、アミド、アルキルトリアルコキシシラン、又はアルキル-アルキルジアルコキシシラン基等により更に置換されていてもよい。本発明に係る種は、より好ましくはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート(Exxon社製のTexanol)、オクタノール、2-エチルヘキサノール、2-プロピルヘブタノール、アリルアルコール、デカノール、ドデカノール、C₁₂/C₁₄脂肪族アルコール、フェノール、クレゾールの全ての構造異性体、ベンジルアルコール、ステアリルアルコールであり、特に好ましくはブタノール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート(Exxon社製のTexanol)、アリルアルコール、2-エチルヘキサノール、2-プロピルヘブタノールである。

40

【0043】

50

具体的な一実施形態では、OH官能性ヒドロカルビル基は、炭素原子数が7～100であり、かつ該ヒドロカルビル基の炭素鎖は酸素原子により中断されることが好ましい。酸素原子により中断される該ヒドロカルビル基は、好ましくはポリオキシアルキレン基、ポリエーテル基、及び／又はポリエーテルアルコキシ基、あるいはポリエステル、ポリカーボネート若しくはポリエーテルエステル基、又は前記の基の混合体である。

【0044】

開始物質(B)として使用され得るモノヒドロキシ官能性化合物は、モル質量が好ましくは32～2,000 g/mol、より好ましくは50～1,000 g/mol、特に好ましくは60～200 g/molである。これらの化合物は、互いに任意の所望の混合物として、又は純粋物質として使用され得る。開始物質(B)として、アルコキシシリル基含有置換基によるペンダント置換を有するヒドロキシル化合物を使用すること、又はアルコキシシリル基による直接的なペンダント置換を有するヒドロキシ化合物、特にEP 2093244に記載のシリルポリエーテルを使用することも可能である。

10

【0045】

$(H-D^A)_t D^X$ (式中、 $t=2$) で表される前記開始物質(A)のフラグメント D^X は、好ましくは低分子量化合物、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジ／トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、ジ／トリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,2-ヘキサジオール及び1,6-ヘキサジオール、モノア릴エーテル等のトリメチロールプロパンモノエーテル又はグリセロールモノエーテル、また高分子量化合物、例えば酸化ポリエチレン、酸化ポリプロピレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルエステル、ポリエーテルオール、ポリエーテルカーボネート、ポリアミド、及びポリウレタンから選択される化合物であり、それは任意に1以上のアルコキシシリル基を有してよい。

20

【0046】

溶融点が150℃未満、より好ましくは100℃未満かつモル質量が200～8,000 g/mol、特に好ましくは400～4,000 g/molの開始物質(A)及び／又は(B)が使用に適する。

【0047】

好適な開始物質(A)及び／又は(B)は、酸化エチレンと任意に結合する酸化プロピレンの反応により調製されたヒドロキシ末端ポリエーテルである。該開始物質は全て、いかなる所望の混合体でも使用されてもよい。

30

【0048】

好適な開始物質(A)は、具体的にはポリエーテル含有ヒドロキシル基、例えば(Bayer Material Science社製の)Desmophen(R) 2061 BD又はAcclaim 4200、及びポリエステル含有ヒドロキシル基、例えば(Bayer Material Science社製の)Desmophen(R) 1700、及びポリエステルポリオール、例えば(Stepan Company社製の)Stepanpol(R) PS-2002、(Croda社製の)Priplast 1838、及びポリカーボネート含有ヒドロキシル基、例えば(Perstorp社製の)Oxymer(R) M112、(Bayer社製の)Desmophen(R) C1200、(Bayer Material Science社製の)Desmophen(R) C2200である。特に好適な開始物質(A)は、ポリプロピレングリコール((Bayer Material Science社製の)Desmophen(R) 2061 BD又はAcclaim 4200)、及び((Invista社製の)Terathane(R)及び(BASF社製の)PolyTHF(R)、例えばPolyTHF 2000のような様々な分子量で使用可能な)ポリテトラヒドロフランである。

40

【0049】

更に、個別の分子に対し、群URに対して数平均でアルコキシシリル基が1より多い本

50

発明に係るアルコキシシリル変性ポリマーが特に好ましい。更に、指数 i が 2、指数 j が 1～3 かつ指数 u が 2～4 のアルコキシシリル変性ポリマーが好ましい。

【0050】

好適な実施形態では、式 (I) 中、フラグメント M～D の指数 a の割合は以下の式に従う。

$$a(M) > 2 * a(D)$$

【0051】

特に好適な一実施形態では、本発明に係るアルコキシシリル変性ポリマーは、式 (I) で表される。

式中、 i は、1～2、好ましくは 1 より大きく 2 以下、より好ましくは 2 であり、

j は、1～6、好ましくは 1、2、3 又は 4 であり、

u は、 $j + 1$ であり、

v は、0 であり、

M は、式 (I a) で表され、

式中、 a は、0.1～50、好ましくは 0.5～20、より好ましくは 1～4 であり、

b は、10～500、好ましくは 12～100 であり、

c は、0～20、好ましくは 0～4 であり、

d は、0～20、好ましくは 0 であり、

w は、0～20、好ましくは 0 であり、

y は、0～20、好ましくは 0 であり、

e は、1～10 であり、

f は、0～2 であり、

g は、1～3 であり、

ただし、 $g + f = 3$ であり、

h は、1、2 又は 3 であり、かつ

R^1 は、互いに独立して、ヘテロ原子として O、S 及び／又は N を含んでいてもよい、飽和又は不飽和の直鎖状又は分岐鎖状の有機ヒドロカルビル基であり、前記ヒドロカルビル基の炭素原子数は、好ましくは 1～400、より好ましくは 2、3 又は 4～200 であり、より好ましくは炭素原子数が 2～12、好ましくは 3～6 のアルキル基であり、

D は、式 (I I) で表され、

式中、 a は、0～10、好ましくは 0.1 より大きく 5 以下、より好ましくは 0.2～2、特に好ましくは 0.25～1 であり、

b は、10～700、好ましくは 12～350 であり、

c は、0～20、好ましくは 0～10 であり、

d は、0～20、好ましくは 0 であり、

w は、0～20、好ましくは 0 であり、

y は、0～20、好ましくは 0 であり、

e は、1～10 であり、

f は、0～2 であり、

g は、1～3 であり、

ただし、 $g + f = 3$ であり、

h は、1、2 又は 3 であり、かつ

式 (I a) 及び式 (I I) について、(明確に記載されない基は、上記に規定される通りであり、)

R^2 は、互いに独立して、メチル基又はエチル基、プロピル基又はイソプロピル基、好ましくはメチル基又はエチル基であり、

R^3 は、互いに独立して、メチル基又はエチル基、プロピル基又はイソプロピル基、好ましくはメチル基又はエチル基であり、

R^4 は、互いに独立して、水素、又はメチル基、エチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、フェニル基若しくはベンジル基、より好ましくは水素又はメチル基若しくはエチ

10

20

30

40

50

ル基であり、

R⁵は、互いに独立して、水素、メチル基又はエチル基、特に好ましくは水素であり、
 R¹¹は、互いに独立して、任意に置換された、炭素原子数が4～20、好ましくは5～16、より好ましくは6～12のアルキル鎖であり、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、2-メチル-2-ブチル基、3-メチル-2-ブチル基、2,2-ジメチルプロピル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、2-プロピルヘプチル基、2-ブチルオクタニル基、2-メチルウンデシル基、2-プロピルノニル基、2-エチルデシル基、2-ペンチルヘプチル基、2-ヘキシルデシル基、2-ブチルテトラデシル基、2-ドデシルヘキサデシル基、2-テトラデシルオクタデシル基、3,5,5-トリメチルヘキシル基、イソノナニル基、イソトリデシル基、イソミリスチル基、イソステアリル基、2-オクチルドデシル基、トリフェニルメチル基、C(O)-(CH₂)₅-C-(CH₃)₃-(ネオデカン酸基)、C₁₂/C₁₄アルキル基、フェニル基、クレジル基、tert-ブチルフェニル基、又はベンジル基、より好ましくは、2-エチルヘキシル基、C(O)-(CH₂)₅-C-(CH₃)₃-(ネオデカン酸基)、C₁₂/C₁₄アルキル基、フェニル基、クレジル基、tert-ブチルフェニル基、最も好ましくは、tert-ブチルフェニル基又は2-エチルヘキシル基から選択される基であり、

URは、互いに独立して、-U-D^C-U-で表される同一の2価の基又は異なる2価の基であり、式中、D^Cは、互いに独立して、炭素原子数が1～30の飽和又は不飽和の直鎖状又は分岐鎖状の2価のヒドロカルビル基、好ましくは式(VIII)で規定されるようなイソホロン基であり、これらのポリエーテルフラグメントMに結合されるポリエーテルフラグメントDを有する、この種のアルコキシシリル変性ポリマーは、有利な性能特性を有する。

【0052】

EP2093244は、公知の二重金属シアン化触媒の存在下で、エポキシド機能を有するアルコキシシランを選択的に有利にアルコキシ化させる方法を記載している。そこで述べられている方法により、再現性のある方法で、末端だけでなくオキシアルキレンユニットの配列において、ポリオキシアルキレン化合物の単一及び／又は複数のアルコキシシリル基変性が実施される可能性が提示されている。EP2093244による開示、すなわちそこに記載されている構造及び方法に関して特に言及されている内容については、本願明細書の一部として見なされなければならない。

【0053】

本発明に係るアルコキシシリル変性ポリマーは、好ましくは以下の工程；

(1) アルコール又はポリエーテルオールから成る群から選択される少なくとも1種のジヒドロキシ官能性開始物質(A)を、少なくとも1種の酸化アルキレン及び少なくとも1種のエポキシド含有アルコキシシリル基と反応させる工程と、

(2) アルコール又はポリエーテルオールから成る群から選択される少なくとも1種のモノヒドロキシ官能性開始物質(B)を、少なくとも1種の酸化アルキレン及び少なくとも1種のエポキシド含有アルコキシシリル基と反応させる工程と、

(3) 工程(1)及び(2)の生成物を少なくとも1種のジイソシアネート及び任意の更なる反応物質と反応させる工程と、
 を含む方法により得られる。

【0054】

工程(1)及び(2)で得られるOH官能性アルコキシシリル変性アルコキシ化生成物を、工程(3)において、好ましくはジイソシアネートと反応させ、式(I)で表される発明性のあるアルコキシシリル変性ポリマーを得ることができる。

【0055】

工程(1)及び(2)については、任意の順序で実施することができる。

【0056】

10

20

30

40

50

特に有利なアルコキシシリル変性ポリマーを得るために、工程（３）を２段階で行うことが好ましい。第１段階（３ａ）において、工程（１）のアルコキシ化生成物H-D-Hを最初にジイソシアネートと反応させ、NCO官能性中間体を生成し、次いで第２段階（３ｂ）において、それを工程（２）のモノヒドロキシ官能性アルコキシ化生成物H-Mと反応させ、最終的なポリマーを得る。

【００５７】

工程（１）のアルコキシ化生成物の末端 α 、 ω -OH基と、OH 1モル当たり1モルのジイソシアネートとのそのような反応において、正式な意味でジイソシアネートの1つのイソシアネート基と、OH基との反応が生じ、第２のイソシアネート基は、NCOを消費させるために、更なるOH基が、好ましくは工程（２）のモノヒドロキシ官能性成分H-Mの形態で提供されるまで該反応性混合物中に未反応のまま残っている。しかしながら、ジオール成分と2モルのジイソシアネートとの反応は100%選択的ではないため、当業者に周知の通り、得られる副生成物は常に、例えば2種以上のジオールが、1種以上のジイソシアネート（例えば、 $\text{OCN}-\text{D}^{\text{C}}-\text{UR}-\text{D}-\text{UR}-\text{D}-\text{UR}-\text{D}^{\text{C}}-\text{NCO}$ ）を介して結合される反応生成物である。そのような副生成物の形成は、多くの要因、例えば個々の共反応物の化学量論、触媒の種類及び量、温度制御等に左右され得るが、完全に回避することはできない。更なる副反応（例えば、アロファネート基を得るためのウレタンユニットへのイソシアネート基の付加）についても同様である。

【００５８】

使用され、かつ式（I a）及び（I I）で規定される指数bを有するフラグメントを導き得る酸化アルキレン化合物の例は、酸化エチレン、1, 2-エポキシプロパン（酸化プロピレン）、1, 2-エポキシ-2-メチルプロパン（酸化イソブチレン）、エピクロロヒドリン、2, 3-エポキシ-1-プロパノール、1, 2-エポキシブタン（酸化ブチレン）、2, 3-エポキシブタン、2, 3-ジメチル-2, 3-エポキシブタン、1, 2-エポキシペンタン、1, 2-エポキシ-3-メチルペンタン、1, 2-エポキシヘキサン、1, 2-エポキシシクロヘキサン、1, 2-エポキシヘプタン、1, 2-エポキシオクタン、1, 2-エポキシノナン、1, 2-エポキシデカン、1, 2-エポキシウンデカン、1, 2-エポキシドデカン、酸化スチレン、1, 2-エポキシシクロペンタン、1, 2-エポキシシクロヘキセン、酸化ビニルシクロヘキセン、（2, 3-エポキシプロピル）ベンゼン、ビニルオキシラン、3-フェノキシ-1, 2-エポキシシクロペンタン、2, 3-エポキシメチルエーテル、2, 3-エポキシエチルエーテル、2, 3-エポキシイソプロピルエーテル、3, 4-エポキシブチルステアレート、4, 5-エポキシペンチルアセテート、2, 3-エポキシプロパンメタクリレート、2, 3-エポキシプロパンアクリレート、グリシジルブチレート、メチルグリシデート、エチル-2, 3-エポキシブタノエート、4-（トリメチルシリル）ブタン、1, 2-エポキシド、4-（トリエチルシリル）ブタン-1, 2-エポキシド、3-（パーフルオロエチル）-1, 2-エポキシプロパン、3-（パーフルオロブチル）-1, 2-エポキシプロパン、3-（パーフルオロブチル）-1, 2-エポキシプロパン、3-（パーフルオロヘキシル）-1, 2-エポキシプロパン、4-（2, 3-エポキシプロピルモルホリン、1-（オキシラン-2-イルメチル）ピロリジン-2-オンである。酸化エチレン、酸化プロピレン、及び酸化ブチレンを使用することが好ましい。酸化エチレン及び酸化プロピレンを使用することが特に好ましい。

【００５９】

開環を介して、式（I a）及び（I I）で規定される指数dを有するフラグメントを導くラク톤は、バレロラクトン又はカプロラクトンであり、両者とも置換されていなくてもよく、又はアルキル基、好ましくはメチル基で置換されていてもよい。 ϵ -カプロラクトン又は δ -バレロラクトン、特に ϵ -カプロラクトンを使用することが好ましい。

【００６０】

使用され、反応性の結合により指数yを有するフラグメントを導く飽和、不飽和又は芳香族環状ジカルボン酸無水物は、好ましくは、無水コハク酸、オクテニル、デセニル

一、及びドデセニルコハク酸無水物、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ、テトラヒドロ、ジヒドロ、メチルヘキサヒドロ、及びメチルテトラヒドロフタル酸無水物である。アルコキシ化工程の間、それぞれの無水物モノマーは、任意の順序かつ任意の可変量で、エポキシドの供給に連続して又はそれと同時に、開環とともに共重合され、ポリエーテルエステルを形成してもよい。上記の無水物の混合物も使用することができる。更に、反応の開始前に、開始物質 D^X に無水物を添加し、上記のような計量添加を省くことも可能である。しかし、代替的な可能性としては、開始物質 D^X に無水物を添加すること、及びアルコキシ化中の更なる反応の過程で更に無水物を計量添加することである。

【0061】

10

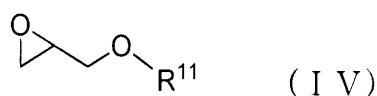
使用に特に適するものは、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、及び無水ヘキサヒドロフタル酸、特に無水マレイン酸及び無水ヘキサヒドロフタル酸である。

【0062】

式 (I a) 及び (I I) で規定される指数 c を有するフラグメントを導くグリシジルエーテルは、好ましくは一般式 (I V) :

【0063】

【化4】



20

【0064】

(式中、 R^{11} は上記の規定の通りである。) で表される化合物である。

【0065】

R^{11} は、好ましくはメチル基、エチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、 $C(O)-(CH_2)_5-C-(CH_3)_3$ (ネオデカン酸からの基、例えばMomentive社製のCardura E 10 P) C_{12}/C_{14} 基、フェニル基、クレジル基、又はtert-ブチルフェニル基、及び/又はアリル基、より好ましくはアリル基、クレジル基、2-エチルヘキシル基、 $-C(O)-(CH_2)_5-C-CH_3)_3$ 、又は C_{12}/C_{14} 基である。特に好ましくは、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル (例えば、Grilonit RV 1807、Grilonit RV 1807 4.1、又はIPOX RD 17として入手可能) 及び $C_{12}-C_{14}$ -グリシジルエーテル (例えば、IpoX(R) RD 24として入手可能) が使用される。

30

【0066】

使用するエポキシド官能性アルコキシシラン、及び使用する任意の更なるモノマー次第で、式 (I) で表される変性アルコキシ化生成物、また任意の所望の構造を有する混合物を調製することができる。

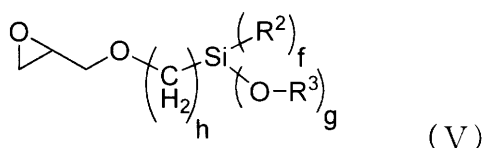
【0067】

使用され、かつ式 (I a) 及び (I I) で規定される指数 a を有するフラグメントを導く酸化アルキレン化合物は、好ましくは一般式 (V) :

40

【0068】

【化5】



【0069】

(式中、 f 、 g 、 h 、 R^2 、及び R^3 は上記の規定の通りである。)

50

に一致してよい。

【0070】

式(V)で表される、エポキシド基を置換したアルコキシシランとして、例えば3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリプロボキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリイソプロボキシシラン、ビス(3-グリシジルオキシプロピル)ジメトキシシラン、ビス(3-グリシジルオキシプロピル)ジエトキシシラン、3-グリシジルオキシヘキシルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシヘキシルトリエトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルエチルジエトキシシランが挙げられる。

10

【0071】

本発明の方法において使用されることが好ましい式(V)で表される化合物は、例えばDYNASYLAN(R) GLYMO及びDYNASYLAN(R) GLYEO(Evonik Degussa GmbH社の商標)という名前でそれぞれ入手可能な3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン又はトリエトキシシランである。このようにして、湿潤架橋成分としての適用におけるメタノールの放出を防止することができるため、グリシジルオキシプロピルトリエトキシシランを使用することが特に好ましい。

【0072】

開始物質(B)として使用することができ、式(Ia)の R^1 基に対応する化合物は、本発明において、最終アルコキシシリル変性ポリマーの末端基である物質を意味するとして理解される。

20

【0073】

基 R^1 は、好ましくは、ヒドロキシル基を含み、式(VI)：



で表される化合物から生じる。

式中、 R^1 は、 R^x-O- であり、 R^x は、任意に1以上のアルコキシシリル基を有する有機ラジカルであり、式(VI)で示される水素はヒドロキシル基の一部である。

モル質量が31~10,000 g/mol、より好ましくは50~2,000 g/mol、特に好ましくは60~200 g/molの化合物を使用することが好ましい。これらの化合物は、互いに任意の所望の混合物として、又は純粋物質として使用され得る。開始化合物として、アルコキシシリル基を含有する置換基によるペンダント置換を有するヒドロキシル化合物を使用すること、又はアルコキシシリル基による直接置換を有するヒドロキシル化合物、特にEP 2093244に記載のシリルポリエーテルを使用することも可能である。

30

【0074】

脂肪族及び脂環式OH基を有する化合物と同様に、OH官能基を有する任意の所望の化合物が好適である。これらには、例えば、フェノール、アルキルフェノール及びアリールフェノールが含まれる。

【0075】

使用されることが好ましい開始物質(A)は、モル質量が62~10,000 g/mol、好ましくは92~7,000 g/mol、より好ましくは122~5,000 g/mol、よりいっそう好ましくは2,000~4,000 g/molの化合物である。開始化合物は、互いに所望の混合物として、又は純粋物質として使用され得る。開始化合物として、アルコキシシリル基を含有する置換基によるペンダント置換を有するヒドロキシル化合物を使用すること、又はアルコキシシリル基による直接置換を有するヒドロキシル化合物、例えば特にEP 2093244に記載のシリルポリエーテルを使用することも可能である。使用されることが好ましい開始化合物は、DMC触媒アルコキシ化によって予め調製された、モル質量が62~4,000 g/molの低分子量ポリエーテルオールである。

40

【0076】

50

脂肪族及び脂環式OH基を有する化合物と同様に、OH官能基を有する任意の所望の化合物が好適である。これらには、例えばビスフェノールA等のビスフェノールが開始化合物として含まれる。

【0077】

工程(1)のアルコキシ化生成物H-D-Hの平均モル質量Mwは、好ましくは2,000~25,000g/mol、より好ましくは4,000~20,000g/mol、よりいっそう好ましくは6,000~15,000g/molである。好ましくは、工程(1)のアルコキシ化生成物H-D-Hは、室温で液体である。

【0078】

工程(2)のアルコキシ化生成物H-Mの平均分子量Mwは、好ましくは500~15,000g/mol、より好ましくは1,000~10,000g/mol、よりいっそう好ましくは1,500~5,000g/molである。好ましくは、工程(2)のアルコキシ化生成物H-Mは、室温で液体である。

【0079】

本発明のアルコキシ化生成物中の成分M及びDの親水性/疎水性は、アルコキシ化に適する開始分子及び/又はモノマーの選択によって調節されてよい。

【0080】

式(I)で表されるアルコキシシリル変性ポリマーの特徴は、構造上の構成及びモル質量の観点から、制御され、かつ再現性のある方法で、それらを製造することができる点である。モノマーユニットの配列は、広い範囲内で変更されてよい。エポキシドモノマーは、配列された任意のブロック様式で、相互に又は統計的にポリマー鎖に組み込まれてよい。反応成分の開環反応により得られるポリマー鎖に導入されるフラグメントの配列は、フラグメントの中で任意の所望の順序で配列することができるという意味で、自由に並べ替えることができるが、環状無水物及び二酸化炭素を統計的に導入すること、すなわち相同ブロックとしてではなくポリエーテル構造として導入すること、そして互いに隣接しないように導入することに限定される。

【0081】

従って、本願明細書で再現される指数、及び本願明細書中の式において示される指数の値域は、実際に存在する構造及び/又はその混合体の可能性のある統計分布の平均値として理解される。これは、式(Ia)及び/又は(II)等のように、それ自体が正確に再現される構造式にも当てはまる。

【0082】

使用されるエポキシド官能性アルコキシシラン及び任意の更なるモノマー、そして任意の二酸化炭素次第で、エステル変性又はカーボネート変性アルコキシシリルポリエーテルを得ることが可能である。式(Ia)及び(II)の化合物中のアルコキシシリルユニットは、好ましくはトリアルコキシシリルユニット、より具体的にはトリエトキシシリルユニットである。

【0083】

²⁹Si NMR及びGPC調査によって示されるように、鎖末端OH基が工程に関連して存在することは、ケイ素原子上のエステル交換反応が、DMC触媒調製中だけでなく、例えば後続工程においても可能であることを意味する。この場合、正式には、酸素原子を介してケイ素に結合するアルキル基R³は、長鎖の変性アルコキシシリルポリマー基により置換される。二峰性及び多峰性のGPCプロットは、式(I)に示されるような非エステル交換種だけでなく、モル数が2倍、場合によっては3倍又は4倍のアルコキシ化生成物を含むことを実証している。

【0084】

従って、アルコキシ化生成物は混合物を構成し、それは式(Ia)及び(II)中の指数f+gの和が平均で3未満である化合物も含んでいてよい。理由として、OR基のいくつかはシリルポリエーテル基により置換され得るためである。したがって、組成物は、R³-OHの除去及び式(Ia)及び/又は(II)の更なる分子である反応性OH基との

縮合反応により、ケイ素原子上に形成される種を含む。この反応は、例えば、ケイ素上の全ての R^3O 基が、式(I a)及び／又は(I I)の更なる分子により置換されるまで繰り返行われてよい。これらの化合物についての典型的な ^{29}Si NMRスペクトルにおける複数のシグナルの存在は、異なる置換パターンを有するシリル基の発生を強調している。

【0085】

従って、式(I)、(I a)及び(I I)で表される化合物における指数a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、t、u、v、w及びyの値及び好適範囲は、様々な、個別には無形の種の平均値として理解されるべきである。化学構造及びモル質量の多様性も、主に1.5以上の M_w/M_n の広範なモル質量分布に反映され、これは式(I)で表されるアルコキシシリル変性ポリマーでは一般的であり、従来のDMC系ポリエーテルでは非常にまれである。

10

【0086】

鎖末端に、最後の各エポキシドモノマーのエポキシド開環から生じ、かつ末端に成長鎖が結合されるOH官能基が常に存在するという特徴は、EP 2 093 244に記載のエポキシ官能性アルコキシシランのアルコキシ化方法と不可分に関連している。

【0087】

本発明の生成物は、様々な方法で、特にEP 2 093 324、EP 2 415 796 (US 2 002/028 022)又はEP 2 415 797 (US 2 002/029 090)に記載の方法に従う方法によって製造することができる。本発明のアルコキシ化生成物は、下記の本発明に係る方法により調製されることが好ましい。

20

【0088】

そのようなポリマーを調製するための本発明の好適な方法は、以下の工程：

(1) アルコール又はポリエーテルオールから成る群から選択される少なくとも1種のジヒドロキシ官能性開始物質(A)を、少なくとも1種の酸化アルキレン及び少なくとも1種のエポキシド含有アルコキシシリル基と反応させる工程と、

(2) アルコール又はポリエーテロールから成る群から選択される少なくとも1種のモノヒドロキシ官能性開始物質(B)を、少なくとも1種の酸化アルキレン及び少なくとも1種のエポキシド含有アルコキシシリル基と反応させる工程と、

(3) 工程(1)及び(2)の生成物を、少なくとも1種のジイソシアネート及び任意の更なる反応物質と反応させる工程と、を含む。

30

【0089】

工程(1)の好適な構成を以下に記載する：

【0090】

工程(1)において、開始物質(A)と、エポキシ基を有する化合物(酸化アルキレン及びグリシルエーテル)とのDMC触媒アルコキシ化を実施する。

【0091】

本発明の方法に準拠するアルコキシ化反応を開始するために、任意に予め懸濁媒体中に懸濁させた1種以上の開始物質(A)及び二重金属シアン化物触媒のみを含有する開始混合物をリアクターに充填する。

40

【0092】

使用される懸濁媒体は、ポリエーテル又は不活性溶媒、或いは好ましくは1種以上の開始化合物、或いは代替的に両成分の混合物であってよい。

【0093】

酸化プロピレン又は少なくとも1つの他のエポキシド化合物を、開始混合物に計量添加する。アルコキシ化反応を開始し、二重金属シアン化物触媒を活性化するために、通常、計量添加されるべきエポキシド総量の一部のみを最初に添加する。開始物質中の反応基、より好ましくは開始混合物中のOH基に対するエポキシドのモル比は、開始段階では好ましくは0.1:1~10:1、より好ましくは0.2:1~5:1、よりいっそう好まし

50

くは0.4:1~3:1である。エポキシドを添加する前に、存在しているかもしれない任意の反応抑制物質を、例えば任意に減圧下で、蒸留等により反応性混合物から除去することが好ましい。

【0094】

発熱反応の開始は、圧力及び／又は温度をモニタリングすることによって検出され得る。ガス状の酸化アルキレンの場合、リアクター内の圧力の急激な低下は、酸化アルキレンが結合されていること、すなわち反応が開始されたこと、そして開始段階が終了したことを示している。非ガス状のグリシジルエーテル／エステル又はエポキシ官能性アルコキシランの場合、反応の開始はエンタルピー変化によって示される。

【0095】

開始段階の後、すなわち反応初期段階の後に、更なる酸化アルキレンを、所望のモル質量に応じて計量添加する。代替的には、異なる酸化アルキレン化合物と式(I V)及び(V)で表される化合物との任意の混合物を添加し、それを別々に任意の順序で連続的に添加してよい。

【0096】

例えば、反応性混合物の粘度を低下させるために、不活性溶媒中で反応を実施してもよい。好適な不活性溶媒には、炭化水素、特にトルエン、キシレン又はシクロヘキサンが含まれる。

【0097】

本発明の生成物において、使用される開始化合物、より具体的には使用される開始化合物中のOH基の数に対する、開始段階ですでに添加されたエポキシドを含む、計量添加されたエポキシドの合計のモル比は、好ましくは $1 \sim 10^5 : 1$ 、特に $1 \sim 10^4 : 1$ である。

【0098】

酸化アルキレン化合物の添加は、好ましくは $60 \sim 250^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $90 \sim 160^\circ\text{C}$ の温度で行われる。アルコキシ化が起こる圧力は、好ましくは0.02バール $\sim$ 100バール、より好ましくは0.05 $\sim$ 20バール、よりいっそう好ましくは0.2 $\sim$ 2バール(絶対)である。大気圧より低い圧力でアルコキシ化を行うことにより、反応を非常に安全に行うことが可能である。アルコキシ化は、任意に不活性ガス(例えば窒素)の存在下で、又はポリエーテルカーボネートを生成するために二酸化炭素の存在下で、好ましくは1 $\sim$ 20バール(絶対)の陽圧で行われてよい。

【0099】

エステル変性ポリエーテルの調製に使用可能な環状無水物又はラクトンを、実際の開始段階だけでなく、後に酸化アルキレンの供給と平行して、開始物質(A)と触媒との混合物に添加してもよい。言及されるモノマーを、酸化アルキレンと交互に連続してリアクターに計量供給することもできる。

【0100】

酸化アルキレンモノマーと環状無水物のモル比は、変化してよい。無水物に対し、少なくとも等モル量の酸化アルキレンモノマーが通常使用される。全ての無水物を確実に転化させるために、酸化アルキレンをモル過剰で使用する事が好ましい。

【0101】

アルコキシ化の間に、酸化アルキレンモノマーに対し、化学量論的に不足又は過剰のいずれかで、ラクトンを添加してよい。

【0102】

モノマー添加及びモノマー添加を完了するための更なる反応の後、未反応モノマーの残留物及び任意の更なる揮発性成分を、通常真空蒸留、ガストリップング、又は他の脱気方法により除去する。揮発性の二次成分を、不連続的(バッチ式)に又は連続的に除去してよい。本発明に係るDMC触媒に基づく方法では、通常濾過をしなくてもよい。

【0103】

工程を、同一の又は異なる温度で実施してよい。反応開始時にリアクターに充填される

10

20

30

40

50

、開始物質、DMC触媒、及び任意に懸濁媒体から成る混合物を、モノマーの計量添加を開始する前に、WO 98/52689の教示に準拠するストリッピングにより前処理してもよい。

これは、リアクターフィードを介して不活性ガスを反応性混合物と混合すること、及びリアクターシステムに連結された真空プラントを使用して負圧を適用することにより、反応性混合物から比較的揮発性の成分を除去することを含む。この単純な方法では、低級アルコール又は水等の触媒を阻害し得る物質を反応性混合物から除去することができる。不活性ガスの添加と、比較的揮発性の成分の同時除去は、特に反応開始時が好ましい。理由として、反応性物質の添加又は二次反応は、阻害化合物を反応性混合物に導入する可能性があるためである。

10

【0104】

本発明の方法において使用される二重金属シアン化物触媒（DMC触媒）は、好ましくはEP 2093324に記載されているもの、より好ましくはその中で好適なDMC触媒及び特に好適なDMC触媒としてそれぞれ記載されているものである。

【0105】

反応性混合物中の触媒濃度は、好ましくは0 wppm（質量ppm）より大きく1,000 wppm（質量ppm）以下、好ましくは0 wppmより大きく500 wppm以下、より好ましくは0.1～300 wppm、最も好ましくは1～200 wppmである。この濃度は、生成されるアルコキシ化生成物の総質量に基づいている。

【0106】

触媒をリアクターに1度だけ計量添加することが好ましい。触媒量は、工程に対し十分な触媒活性が提供されるように設定されなければならない。触媒を固体形態又は触媒懸濁液の形態で計量添加してよい。懸濁液を使用する場合、特に好適な懸濁媒体は開始物質である。

20

【0107】

本発明の方法の工程（1）を、アルコキシ化が少なくとも3段階で行われるように実施することが好ましい。段階（1a）では、開始物質（A）を上記のようにDMC触媒の存在下で少量の酸化プロピレンと反応させる。次いで、所望のモル質量に達するまで、更なる酸化プロピレンを添加する。

【0108】

段階（1b）では、更なる酸化プロピレン及び／又は酸化エチレン、並びに任意に1つ以上の式（IV）で表される上記グリシジルエーテルを添加する。段階（1c）では、式（V）で表される1種以上の化合物を添加し、必要に応じて酸化プロピレン及び／又は酸化エチレンを更に添加する。段階2及び3を組み合わせ、1つの段階にしてもよい。

30

【0109】

段階（1c）において、式（V）で表される化合物と酸化プロピレンとの混合物を添加することにより、アルコキシシラン官能基をポリマー鎖／ポリマーブロック上にランダムに導入する。工程（1b）及び（1c）を実施する順序は任意である。好ましくは、段階（1a）の後、段階（1b）を、段階（1c）を行う前に実施する。工程（1b）及び（1c）を繰り返し連続して実施してもよい。段階（1b）及び（1c）を何度も実施する場合、使用される酸化アルキレン、そして式（IV）及び（V）の成分は同一又は異なってもよい。上記の詳細な工程は、説明をより分かりやすくするためのものにすぎず、反応物質の好適な計量順序を表している。それは、本発明に係るアルコキシシリル変性ポリマーの厳密なブロック状構造を暗示するために使用されてはならない。

40

【0110】

段階（1a）を、好ましくは70～160℃、より好ましくは80～150℃、よりいっそう好ましくは100～145℃、特に好ましくは110～130℃の温度で実施する。段階（1b）を、好ましくは70～160℃、より好ましくは80～150℃、よりいっそう好ましくは100～145℃、特に好ましくは110～130℃の温度で実施する。段階（1c）を、好ましくは70～140℃、より好ましくは75～120℃、よりい

50

っそう好ましくは80～110℃の温度で実施する。段階(1b)及び(1c)を組み合わせる場合、反応温度は、段階(1c)での好適温度に合わせなければならない。

【0111】

モノマーを、工程(1)において、好ましくは以下の割合で使用する。使用されるモノマーの総重量に対し、酸化プロピレン10～99.9重量%、好ましくは30～99重量%、特に好ましくは40～98重量%、酸化エチレン0～60重量%、好ましくは3～40重量%、特に好ましくは0～20重量%、エポキシド含有アルコキシシリル基0.1～15重量%、好ましくは0.5～10重量%、特に好ましくは1～7重量%、並びに酸化ブチレン、酸化イソブチレン、酸化スチレン等の、酸化プロピレン及び酸化エチレン以外の酸化アルキレンから好ましくは選択される更なるモノマー及び／又はε-カプロラクトン、無水フタル酸、tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、C₁₂/C₁₄脂肪族アルコールグリシジルエーテル、及び2-エチルヘキシルグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル等の更なるコモノマー0～25重量%、好ましくは0.1～20重量%、特に0～10重量%。

10

【0112】

上記は、工程(1)の好適な構成に関連している。以下に工程(2)の好適な構成を記載する。

【0113】

工程(2)は、開始物質(A)ではなく開始物質(B)が使用されるという違いを除いて、上記の工程(1)と同様に行われる。

20

【0114】

モノマーを、工程(2)において、好ましくは以下の割合で使用する。使用されるモノマーの総重量に対し、酸化プロピレン10～97重量%、好ましくは30～95重量%、特に好ましくは50～90重量%、酸化エチレン0～60重量%、好ましくは3～40重量%、特に好ましくは0～20重量%、エポキシド含有アルコキシシリル基1～30重量%、好ましくは3～25重量%、特に好ましくは7～20重量%、及び酸化ブチレン、酸化イソブチレン、酸化スチレン等の、酸化プロピレン及び酸化エチレン以外の酸化アルキレンから好ましくは選択される更なるモノマー及び／又はε-カプロラクトン、無水フタル酸、tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、C₁₂/C₁₄脂肪族アルコールグリシジルエーテル、及び2-エチルヘキシルグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル等の更なるコモノマー0～25重量%、好ましくは0.1～20重量%、特に0～10重量%

30

【0115】

工程(3)の好適な構成：

工程(1)及び(2)で得られたOH官能性アルコキシシリル変性アルコキシ化生成物は、工程(3)で転化することができ、好ましくはジイソシアネートと反応させて発明性のあるアルコキシシリル変性ポリマー、特に式(I)を得る。

【0116】

該方法の特に好適な実施形態では、工程(3)を2段階で行う。第1段階(3a)において、工程(1)のアルコキシ化生成物H-D-Hを最初にジイソシアネートと反応させてNCO官能性中間体を生成し、次いで第2段階(3b)において、それを工程(2)のモノヒドロキシ官能性アルコキシ化生成物H-Mと反応させ、最終的なポリマーを得る。

40

【0117】

好ましくは、本発明に係る方法の工程(3)において、ジイソシアネートを、工程(1)のH-D-Hから成るポリエーテルのOH基に対してモル過剰で使用し、更に、工程(2)のH-Mから成るポリエーテルを、反応混合物中に存在するイソシアネートに対してモル過剰で使用する。

【0118】

本発明に係る方法の特に好適な実施形態では、工程(3)において、等モル比のジイソシアネート中のイソシアネート基と、工程(1)及び(2)のポリエーテル(H-D-H

50

+H-M)中のOH基の全量が反応するように、反応物質を使用する。

【0119】

本発明に係る方法の他の特に好適な実施形態では、工程(3b)において、工程(2)のアルコキシ化生成物のみを含む化合物H-Mと、アルコキシシリル官能基を持たない化合物H-Mとの混合物を使用する。

【0120】

段階(3a)で選択されるイソシアネート基に対するOH基の化学量論比は、最終生成物中のURフラグメントの数を決定する。

【0121】

段階(3b)では、非反応性イソシアネート基が分子H-Mと優先的に反応する。分子H-Mとの反応は、エンドキャッピング工程に相当する。この反応工程の目的は、好ましくは全てのイソシアネート基を反応によって消費させることである。

【0122】

式(I)のアルコキシシリル変性ポリマーを調製するための本発明に係る方法の工程(3)は、好ましくは遷移金属触媒の存在下で、イソホロンジイソシアネートを用いて行われ、ドイツ特許出願DE 102012203737 A1 に詳細に記載されている。しかしながら、原理的には、全ての公知のジイソシアネートが、イソシアネート基を含有する化合物として適している。本発明の教示においては、例えば、数平均モル質量が800g/mol未満の芳香族、脂肪族及び脂環式ジイソシアネートが好ましい。使用に適する例としては、トルエン2,4-ジイソシアネート(TDI)の群から成るジイソシアネート、メチルジフェニルジイソシアネート(MDI)、トリイソシアナトノナン(TIN)、ナフチルジイソシアネート(NDI)、4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン、3-イソシアナトメチル-3,3,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(イソホロンジイソシアネート=IPDI)、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、2-メチルペンタメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(THDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、1,4-ジイソシアナトシクロヘキサン、4,4'-ジイソシアナト-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルプロパン(2,2)、3-イソシアナトメチル-1-メチル-1-イソシアナトシクロヘキサン(MCI)、1,3-ジイソシアナト-2-メチルシクロヘキサン、及び α , α , α' , α' -テトラメチル-m-又はp-キシリレンジイソシアネート(TMxDI)、並びにこれらの化合物のみを含む混合物である。

【0123】

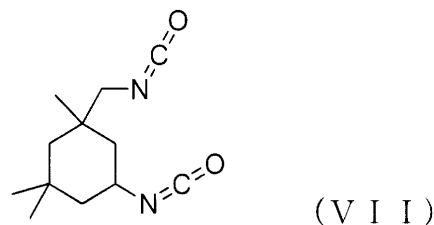
式(I)のアルコキシシリル変性ポリマーの調製に使用される好適なジイソシアネートは、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、及び/又は4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン、特にイソホロンジイソシアネート(IPDI)である。

【0124】

イソホロンジイソシアネートの正確な構造は、式(VII)で示される。

【0125】

【化6】

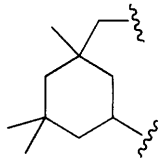


【0126】

従って、イソホロンジイソシアネートの反応後、本発明に係る方法の工程（３）の特に好適な実施において、最終的なアルコキシシリル変性ポリマー中で式（V I I I）に示されるイソホロンフラグメント D^C が得られる。

【０１２７】

【化 7】



(V I I I)

10

【０１２８】

本明細書中で開示されている文献 E P 2 4 1 5 7 9 7 (U S 2 0 0 2 / 0 2 9 0 9 0) の内容は、特にそこで開示されている構造および工程、特にそこで開示されている工程に関して、本明細書の一部を成すものとして全て考慮されなければならない。

【０１２９】

４０重量％より多く、好ましくは６０重量％より多く、より好ましくは８５重量％より多い式（I）のアルコキシシリル変性ポリマーが、遊離 O H 基を持たないように工程（３）が実施される場合が好ましい。

【０１３０】

本発明のアルコキシシリル変性ポリマーは、例えば、硬化性組成物の製造に使用されてよい。

【０１３１】

本発明の硬化性組成物の特徴は、１以上の式（I）の発明性のある上記アルコキシシリル変性ポリマーと少なくとも１の硬化触媒とを含むことである。

【０１３２】

本発明の硬化性組成物が、上記に規定するような式（I）（式中、 $i = 2$ 、 $j = 1 \sim 4$ 、 $u = (j + 1)$ かつ $v = 0 \sim 4$ ）のアルコキシシリル変性ポリマーのみを含み、式（I）（式中、 $i = 0$ 、 $j = 1$ 、 $u = 0$ かつ $v = 0$ ）のアルコキシ化生成物を含まない場合が好ましい。

【０１３３】

本発明の硬化性組成物が、上記に規定するような式（I）（式中、 $i = 2$ 、 $j = 1 \sim 4$ 、 $u = (j + 1)$ かつ $v = 0 \sim 4$ ）のアルコキシシリル変性ポリマーだけでなく、式（I）（式中、 $i = 0$ 、 $j = 1$ 、 $u = 0$ かつ $v = 0$ ）のアルコキシ化生成物を含む場合が好ましい。両方の種のアルコキシシリル変性ポリマー又はアルコキシ化生成物が、本発明の硬化性組成物中に存在する場合、式（I）（式中、 $i = 0$ 、 $j = 1$ 、 $u = 0$ かつ $v = 0$ ）のアルコキシ化生成物に対する、式（I）（式中、 $i = 1 \sim 2$ 、 $j = 1 \sim 4$ 、 $u = (j + 1)$ かつ $v = 0 \sim 4$ ）のアルコキシシリル変性ポリマーの質量比（質量部の比）は、１００未満：０超～１０：９０、好ましくは９５：５～１５：８５、より好ましくは８０：２０～３０：７０である。好ましくは、式（I）（式中、 $i = 0$ 、 $j = 1$ 、 $u = 0$ かつ $v = 0$ ）のアルコキシ化生成物は、それらのアルコキシシリル基として、優先的に又は専ら、好ましくは専らエトキシシリル基、好ましくはトリエトキシシリル基を有する。

【０１３４】

本発明の硬化性組成物中の本発明のアルコキシシリル変性ポリマーの割合は、好ましくは１０重量％以上～９０重量％未満、好ましくは１５～７０重量％、より好ましくは２０～６５重量％である。

【０１３５】

（本発明に係る組成物の架橋若しくは重合、又は粒子表面若しくはマクロ組織表面へのそれらの化学的付着のために）使用される硬化触媒は、アルコキシシランの加水分解及び縮合に通常使用される触媒であってよい。使用されることが好ましい硬化触媒は、例えば

50

ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセチルアセトネート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジオクトエート、又はジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジアセチルアセトネート、ジオクチルスズジケタノエート、ジオクチルスズタノキサン、ジオクチルスズジカルボキシレート、酸化ジオクチルスズ、好ましくはジオクチルスズジアセチルアセトネート、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジケタノエート、ジオクチルスズタノキサン、ジオクチルスズジカルボキシレート、酸化ジオクチルスズ、より好ましくはジオクチルスズジアセチルアセトネート及びジオクチルスズジラウレート等の有機スズ化合物である。更に、亜鉛オクトエート、亜鉛アセチルアセトネート、及び亜鉛-2-エチルカプロエート等の亜鉛塩、又はN, N, N-トリメチル-N-2-水酸化ヒドロキシプロピルアンモニウム、N, N, N-トリメチル-N-2-ヒドロキシプロピルアンモニウム2-エチルヘキサノエート、又はコリン2-エチルヘキサノエート等のテトラアルキルアンモニウム化合物も使用されてよい。亜鉛オクトエート（亜鉛2-エチルヘキサノエート）及びテトラアルキルアンモニウム化合物の使用、特に亜鉛オクトエートの使用が好ましい。更に、B o r c h i (R) 触媒等のビスマス触媒、チタニウム (I V) イソプロポキシド等のチタン酸塩、鉄 (I I I) アセチルアセトネート等の鉄 (I I I) 化合物、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリ-sec-ブトキシド及び他のアルコキシド、そしてアルミニウムアセチルアセトネート等のアルミニウム化合物、カルシウムジナトリウムエチレンジアミンテトラアセテート又はカルシウムジアセチルアセトネート等のカルシウム化合物、或いはトリエチルアミン、トリブチルアミン、1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 0] オクタン、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノネン、N, N-ビス (N, N-ジメチル-2-アミノエチル) メチルアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N, N-ジメチルフェニルアミン、N-エチルモルホリン等のアミンも使用されてよい。酢酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸又は塩化ベンゾイル、塩酸、リン酸、例えばリン酸ブチル、リン酸 (イソ) プロピル、リン酸ジブチル等のそのモノエステル及び／又はジエステル等の有機又は無機のプレンステッド酸が触媒として適している。もちろん、2以上の触媒を組み合わせ使用することも可能である。

【0136】

本発明に係る組成物中の硬化触媒の割合は、組成物全体に対し、好ましくは0.1重量%～5重量%、より好ましくは0.15重量%～2重量%、よりいっそう好ましくは0.2重量%～0.75重量%である。

【0137】

本発明に係る組成物は、可塑剤、充填剤、溶媒、接着促進剤、レオロジー添加剤として知られる流動挙動を修正するための添加剤、及び脱水剤、より具体的には化学的湿分脱水剤から成る群から選択される更なる補助剤を含んでいてもよい。

【0138】

本発明に係る組成物は、好ましくは1以上の接着促進剤及び／又は1以上の脱水剤、より具体的には化学的脱水剤を含む。

【0139】

接着促進剤として、先行技術から公知の接着促進剤、より具体的にはアミノシランが、本発明に係る組成物中に存在することが可能である。使用可能な接着促進剤は、好ましくは、アルコキシシリル基を含有し、かつ3-アミノプロピルトリメトキシシラン ((E v o n i k 社製) Dynasylan(R) AMMO)、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン ((E v o n i k 社製) Dynasylan(R) DAMO)、N-(n-ブチル) アミノプロピルトリメトキシシラン ((E v o n i k 社製) Dynasylan(R) 1189)、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン ((E v o n i k 社製) Dynasylan(R) MTMO)、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン ((E v o n i k 社製) Dynasylan(R) GLYEO)、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン ((E v o n i k 社製) Dynas

ylan(R) GLYEO)、フェニルトリメトキシシラン((Evonik社製) Dynasylan(R) 9165又はDynasylan(R) 9265)等の第1級若しくは2級アミン基、ビニル基、チオール基、アリール基若しくは代替的にオキシラン基、又は例えば(Evonik社製) Dynasylan(R) 1146等のオリゴマーアミノ／アルキル－アルコキシシランを、単独で又は混合物として含有する化合物である。存在することが好ましい接着促進剤は、例えば3－アミノプロピルトリエトキシシラン((Wacker社製) Geniosil(R) GF 93、(Evonik(R)社製) Dynasylan(R) AMEO)、及び／又は(3－アミノプロピル)メチルジエトキシシラン((Evonik(R)社製) Dynasylan 1505)、3－アミノプロピルトリメトキシシラン(Evonik社製) Dynasylan(R) AMMO)、N－(2－アミノエチル)－3－アミノプロピルトリメトキシシラン(Evonik社製) Dynasylan(R) DAMO)、(Evonik社製) Dynasylan(R) 1146、より好ましくは3－アミノプロピルトリエトキシシラン、3－アミノプロピルトリメトキシシラン、N－(2－アミノエチル)－3－アミノプロピルトリメトキシシラン、Dynasylan(R) 1146、特に好ましくは3－アミノプロピルトリエトキシシラン、3－アミノプロピルトリメトキシシラン、N－(2－アミノエチル)－3－アミノプロピルトリメトキシシラン、Dynasylan(R) 1146である。

10

【0140】

本発明に係る組成物中の接着促進剤の割合は、好ましくは組成物全体に対し、0より大きく5重量%以下、より好ましくは0.5～4重量%、よりいっそう好ましくは1～2.5重量%である。

20

【0141】

本発明に係る組成物は、例えば、配合成分により導入される水分若しくは水に結合するために、又は充填操作若しくは保存によりその後に取り込まれるために脱水剤を含むことが好ましい。本発明に係る組成物中で使用可能な脱水剤は、原理上、先行技術から公知の全ての脱水剤である。使用可能な化学的脱水剤として、例えば、単独で又は混合物として、ビニルトリメトキシシラン(Evonik社製 Dynasylan(R) VTMO、又はWacker AG社製 Geniosil(R) XL 10)、ビニルトリエトキシシラン(Evonik社製 Dynasylan(R) VTEO、又はWacker社製 Geniosil(R) GF 56)、ビニルトリアセトキシシラン(Wacker社製 Geniosil(R) GF 62)、N－トリメトキシシリルメチルO－メチルカルバメート(Wacker社製 Geniosil(R) XL 63)、N－ジメトキシ(メチル)シリルメチルO－メチルカルバメート、N－メチル[3－(トリメトキシシリル)プロピル]カルバメート(Wacker社製 Geniosil(R) GF 60)、ビニルジメトキシメチルシラン(Wacker社製 Geniosil(R) XL 12)、ビニルトリス(2－メトキシエトキシ)シラン(Wacker社製 Geniosil(R) GF 58)、ビス(3－トリエトキシシリルプロピル)アミン(Evonik社製 Dynasylan(R) 1122)、ビス(3－トリメトキシシリルプロピル)アミン(Dynasylan(R) 1124)、N－ジメトキシ(メチル)シリルメチルO－メチルカルバメート、(Wacker社製 Geniosil(R) XL 65)、又は例えば(Evonik社から入手可能な) Dynasylan(R) 6490及びDynasylan(R) 6498等のオリゴマービニルシランが挙げられる。脱水剤として、ビニルトリメトキシシラン(Evonik社製 Dynasylan(R) VTMO又はWacker AG社製 Geniosil(R) XL 10)、ビニルトリエトキシシラン(Evonik社製 Dynasylan(R) VTEO又はWacker社製 Geniosil(R) GF 56)を使用することが好ましい。化学的湿分脱水剤として、本発明に係る組成物は、好ましくはビニルトリメトキシシラン(Evonik社製 Dynasylan(R) VTMO又はWacker AG社製 Geniosil(R) XL 10)を含む。更に、化学的乾燥に加えて又はそれに代えて、例えばゼオライト、モレキュラーシーブ、無水硫酸ナトリウム、又は無水硫酸マグネシウム等の物理的脱水剤を使用してもよい。

30

40

50

【0142】

本発明に係る組成物中の脱水剤の割合は、好ましくは組成物全体に対し、0より大きく5重量%以下、より好ましくは0.2～3重量%である。

【0143】

本発明に係る組成物は、流動挙動を適合させるための、可塑剤、充填剤、溶媒、及び添加剤から成る群から選択される1以上のアジュバント（レオロジー添加剤）を含んでもよい。

【0144】

可塑剤は、例えば、フタル酸、ポリエステル、フェノールのアルキルスルホン酸エステル、シクロヘキサジカルボン酸エステルから成る群、又はポリエーテルから成る群から選択されてよい。使用される可塑剤は、式（I）で表される本発明に係るアルコキシ生成物とは異なる化合物のみである。

【0145】

可塑剤が本発明に係る組成物中に存在する場合、本発明に係る組成物中の可塑剤の割合は、組成物全体に対し、好ましくは0重量%より大きく90重量%以下、より好ましくは2重量%～70重量%、よりいっそう好ましくは5重量%～50重量%である。

【0146】

使用可能な充填剤は、例えば、沈降若しくは粉碎チョーク、無機炭酸塩一般、沈降若しくは粉碎ケイ酸塩、沈降若しくはヒュームドシリカ、ガラス粉、（気泡として知られる）中空ガラスビーズ、 TiO_2 、 Al_2O_3 等の金属酸化物、例えば天然若しくは析出硫酸バリウム、ガラス繊維若しくは炭素繊維等の補強繊維、長繊維若しくは短繊維ワラストナイト、コルク、カーボンブラック、又はグラファイトである。これらの生成物は水の混入が少なく、かつ配合物の保存安定性が向上するため、有利に疎水化充填剤を使用することが可能である。

【0147】

充填剤が本発明に係る組成物中に存在する場合、本発明に係る組成物中の充填剤の割合は、組成物全体に対し好ましくは1～70重量%であり、ヒュームドシリカを除き、本願明細書に記載されている充填剤に関しては特に好ましくは30～65重量%である。ヒュームドシリカを使用する場合、特に好適なヒュームドシリカの割合は2～20重量%である。

【0148】

充填剤に加えて存在することが好ましいレオロジー添加剤として、例えばCray Valley社からCrayvallac(R)という商品名で入手可能なアミドワックス、硬化植物油、及び脂肪、（共にEvonik社から入手可能な）Aerosil(R) R202若しくはR805又は（Cabot社によって販売されている）Cab-O-Sil(R) TS 720若しくはTS 620若しくはTS 630から成る群から選択することが可能である。ヒュームドシリカが既に充填剤として使用されている場合、レオロジー添加剤を添加する必要はない。

【0149】

レオロジー添加剤が本発明に係る組成物中に存在する場合、本発明の組成物中のレオロジー添加剤の割合は、組成物全体に対して、所望の流動挙動に応じて、好ましくは0重量%より大きく10重量%以下、より好ましくは2重量%～6重量%の量である。

【0150】

本発明に係る組成物は溶媒を含んでもよい。これらの溶媒は、例えば、未架橋混合物の粘度を低下させるのに役立ち、又は表面上への流動を促進し得る。考えられる溶媒には、原理上、全ての溶媒及び溶媒混合物が含まれる。このような溶媒の好適な例は、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル、酢酸エチル又は酢酸ブチル又はジエチルカーボネート等のエステル、そしてメタノール、エタノール等のアルコール、そしてプロパノール及びブタノールの様々な位置異性体、或いは特定の用途に応じて選択されるグリコール類である。更に、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ハイドロフルオロカーボン

10

20

30

40

50

(FREON)等のハロゲン化溶媒、及び水、 CS_2 、超臨界 CO_2 等の無機溶媒を含む芳香族及び／又は脂肪族溶媒を使用してもよい。

【0151】

必要に応じて、本発明に係る組成物は、共架橋剤、難燃剤、脱気剤、抗菌剤及び防腐剤、染料、着色剤及び顔料、凍結防止剤、殺菌剤及び／又は反応性希釈剤、そして錯化剤、スプレー補助剤、湿潤剤、芳香剤、光安定剤、ラジカル補足剤、UV吸収剤又は安定剤、特に熱暴露及び／若しくは化学暴露並びに／又は紫外線及び可視光への暴露に対する安定剤から成る群から選択される1以上の物質を更に含んでもよい。

【0152】

使用されるUV安定剤は、例えば、ヒンダードフェノール系を基礎とする公知の製品であってよい。使用される光安定剤は、例えば、HALSアミンとして知られているものであってよい。使用可能な安定剤の例は、例えばTinuvin(R) 1130、Tinuvin(R) 292又はTinuvin(R) 400、好ましくはTinuvin(R) 1130とTinuvin(R) 292の併用等の(BASF社製)Tinuvin(R)安定剤を含む、当業者に周知の製品又は製品複合物である。それらの使用量は、必要な安定化の程度によって決定される。

【0153】

加えて、機械的硬度を上昇させ、流動性を低下させるために、硬化性組成物を共架橋剤と混合してもよい。そのような共架橋剤は、通常3、4以上の架橋可能な基を提供することができる物質である。本願明細書における例は、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン又はテトラエトキシシランである。

【0154】

本発明に係る好適な硬化性組成物は、式(I)で表される少なくとも1つのアルコキシ化生成物と、可塑剤、充填剤、接着促進剤、脱水剤又は(硬化)触媒を含有する。

【0155】

本発明に係る特に好適な組成物は、組成物全体に対し、10～90重量%又は80重量%未満の式(I)で表されるアルコキシシリル変性ポリマーを有し、好ましくは、(I)で表されるアルコキシシリル変性ポリマー当たり、平均で2.0～8.0のエトキシシリル官能基を有し、組成物全体に対し、0.3重量%～5.0重量%、好ましくは0.5重量%～4.0重量%、より好ましくは1.0重量%～2.5重量%の接着促進剤を有し、組成物全体に対し、30重量%未満の可塑剤を有し、組成物全体に対し、1～70重量%の充填剤を有し、組成物全体に対し、0.2～3.0重量%の化学的脱水剤を有し、かつ組成物全体に対し、0.1重量%～5.00重量%、好ましくは0.2～3.00重量%の硬化触媒を有する。特に好適な組成物の場合、配合成分の上記割合は、割合合計が100重量%になるように選択される。

【0156】

本発明に係る組成物は、例えば接着剤若しくはシーラントであってよく、又は接着剤若しくはシーラントを製造するために使用されてよい。

【0157】

本発明に係る組成物、より具体的にはこのようにして得られる本発明に係る組成物は、既存の市販製品及び工業的に使用される製品と同等の時間内に硬化し、比較的厚いフィルムに適用すると非常に良好な三次元の架橋を受ける。鋼、アルミニウム、種々のプラスチック、並びに石、コンクリート及びモルタル等の鉱物基材のような異なる基材への側面接着及び付着が特に良好である。

【0158】

本発明に係る組成物は、特に基材の強化、レベリング、変性、接着結合、シーリング、及び／又はコーティングに使用されてよい。適切な基材は、例えば建築業界又は自動車構造における粒状又はシート状の基板、構造要素、部品、金属、特に鉄、ステンレス鋼を含む鋼、及び鋳鉄、セラミック材料、特に固体金属酸化物又は非金属酸化物又は炭化物を基質とするセラミック材料、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム又は酸化カルシウム、鉱

10

20

30

40

50

物又は有機基材、特にコルク及び／又は木材、鉱物基材、木材又はコルクから成るチップボード及び繊維板、複合材料、例えばMDFボード（中密度繊維板）、WPC物品（木材プラスチック複合材）、チップボード、コルク物品、ラミネート物品、セラミック等の木材複合材料、並びに天然繊維及び合成繊維（及びこれらを含む基材）、又は異なる基材の混合物である。特に好ましくは、本発明に係る組成物を、構造要素及び部品のシーリング及び接着結合のために、又は多孔質若しくは非多孔質の粒状若しくはシート状の基板のコーティングのために、表面のコーティング又は変性のために、及び金属、特に鉄、ステンレス鋼を含む鋼、鋳鉄等の建築材料への適用のために、セラミック材料、特に固体金属酸化物又は非金属酸化物又は炭化物、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウムへの適用、鉱物基材又は有機基材、特にコルク及び／又は木材への適用のために、木材又はコルクから成るチップボード及び繊維板等の鉱物基材等の不均質な多孔質の又は脆い基材、MDFボード（中密度繊維板）、WPC物品（木材プラスチック複合材）、チップボード、コルク物品、ラミネート物品、セラミックだけでなく天然繊維及び合成繊維、又は異なる基材の混合物等の木材複合材等の複合材料の結合、補強又はレベリングのために、建築業界又は自動車構造において、粒状又はシート状の基材のシーリング及び／又はコーティングで使用する。

【0159】

この広範囲の接着の結果として、それらは上記の基材を有する材料を組み合わせた結合にも適している。これに関連して、表面が平滑であるか粗面化されているか多孔質であるかは重要ではない。接着剤との接触面積が広いという理由から粗面又は多孔質の表面が好ましい。

【0160】

本発明に係る組成物は、好ましくは10℃～40℃の温度で塗布され、これらの条件下で効果的に硬化する。湿度依存的硬化メカニズムの観点から、効果的な硬化のためには、最低35%～最高75%の相対大気湿度が特に好ましい。硬化した接着結合（組成物）は、-10℃～80℃の温度で使用され得る。本発明に係る組成物により作製される接着結合は、60℃未満の温度（ $T < 60^{\circ}\text{C}$ ）で水及び非膨潤性溶媒に耐性を示す。接着結合は、例えばメタノール、エタノール、トルエン、テトラヒドロフラン、アセトン又はイソプロパノール等の配合物を膨潤させる溶媒には耐性がない。

【0161】

アルコキシ化生成物の架橋反応中に形成されるエタノールによる膨潤性は、形成されるエタノールが、大きく広範な結合の中でさえ硬化を妨げないので、基本的な前提条件である。それは末端まで運ばれ、そこで蒸発する。従って、本発明に係る配合では、広範な結合が迅速に硬化することが保証される。

【0162】

接着剤及び／又はシーラント用途のための、上記のような本発明に係る硬化性組成物の使用、基材の強化、レベリング、変性、接着結合、シーリング及び／又はコーティングのための、上記のような本発明に係るアルコキシシリル変性ポリマーの使用、及び引裂伝播抵抗を改善するための、硬化性組成物中での上記のような本発明に係るアルコキシシリル変性ポリマーの使用は、本発明の更なる主題事項である。

【0163】

以下に示される実験例は、本発明を実験例によって説明するものであり、本発明を限定するものではなく、その適用範囲は、明細書及び特許請求の範囲全体から、実験例において規定される実施形態に対し明らかである。

【0164】

実験例

一般的記述：

Anton Paar社製のMCR301レオメータを使用して、1mmの間隔をあけて上下にプレートを配置し、温度25℃でせん断速度依存的方法により粘度を測定した。せん断速度 10 s^{-1} の粘度を読み取り、表1及び2にまとめた。

【0165】

実験例1～6：本発明に係る方法の工程（1）によるPPG系アルコキシシリル変性ポリエーテルの合成：

5リットル容量のオートクレーブに、適量のPPG2000（実験例に応じて600～900g）を充填し、次いで（バッチ全体に対して）100ppmのヘキサシアノコバルト酸亜鉛二重金属シアン化物触媒を添加した。窒素を3バールまで導入して該リアクターを不活性化し、次いで標準圧力まで減圧した。この操作を2回以上繰り返した。攪拌しながら該リアクターの中身を130℃まで加熱し、約20ミリバール排気して揮発性成分を取り除いた。30分経過後、80gの酸化プロピレンを、排気された該リアクターに導入し、該触媒を活性化させた。まず、内部圧が約0.8バールまで上昇した。数分経過後、該リアクターの圧力が自然に低下したことから明らかであるように、反応が生じた。次いで、必要量の酸化プロピレン及び／又は酸化エチレンを導入し、表1に規定される第1ブロック構造を得た。更に1時間反応を続け、その間温度を95℃まで低下させた。この温度で、Dynasylan(R) GLYEO（Evonik社製の3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン）と酸化プロピレンとの混合体を連続的に導入し、表2に規定される第2ブロック構造を得て、該温度を一定に保ち続けた。更に1時間反応させた後、圧力を100ミリバール未満（ $P < 100$ ミリバール）にして脱臭を行い、未反応酸化アルキレンの残留物を取り除いた。次いで、500ppmのIrganox(R) 1135（BASF社製）を15分間混合攪拌した。得られた生成物は全て無色かつ均質であった。1molの開始物質に対する該反応性物質の各モル比を表1に示す。

10

20

【0166】

実験例7及び8：本発明に係る方法の工程（2）によるBPG系アルコキシシリル変性ポリエーテルの合成：

5リットル容量のオートクレーブに、適量のBPG400（実験例に応じて250～500g）を充填し、次いで（バッチ全体に対して）150ppmのヘキサシアノコバルト酸亜鉛二重金属シアン化物触媒を添加した。窒素を3バールまで導入して該リアクターを不活性化し、次いで標準圧力まで減圧した。この操作を2回以上繰り返した。攪拌しながら該リアクターの中身を130℃まで加熱し、約20ミリバール排気して揮発性成分を取り除いた。30分経過後、80gの酸化プロピレンを、排気された該リアクターに導入し、該触媒を活性化させた。まず、内部圧が約0.8バールまで上昇した。数分経過後、該リアクターの圧力が自然に低下したことから明らかであるように、反応が生じた。次いで、必要量の酸化プロピレン及び／又は酸化エチレンを導入し、表1に規定される第1ブロック構造を得た。更に1時間反応を続け、その間温度を95℃まで低下させた。この温度で、Dynasylan(R) GLYEO（Evonik社製の3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン）と酸化プロピレンとの混合体を連続的に導入し、表2に規定される第2ブロック構造を得て、該温度を一定に保ち続けた。更に1時間反応させた後、圧力を100ミリバール未満（ $P < 100$ ミリバール）にして脱臭を行い、未反応酸化アルキレンの残留物を取り除いた。次いで、500ppmのIrganox(R) 1135（BASF社製）を15分間混合攪拌した。得られた生成物は全て無色かつ均質かつ低粘性であった。1molの開始物質に対する該反応性物質の各モル比を表1に示す。

30

40

【0167】

【表 1】

表 1：実験例 1～8 のアルコキシシリルポリエーテルの構造及び粘度

構造		第 1 ブロック	第 2 ブロック		粘度
番号	開始物質	n [mol]	n _{GLYEO} [mol]	n _{PO} [mol]	[Pa*s] (25°C)
1	PPG 2000*	70 PO	0	103	11.6
2	PPG 2000*	70 PO	1	102	11.3
3	PPG 2000*	70 PO	2	101	10.5
4	PPG 2000*	70 PO	2.5	100.5	9.5
5	PPG 2000*	15 PO + 20 EO/35 PO	2	101	11.1
6	Desmophen C 2100+	87 PO	1	102	65.8
7	BPG 400**	11	1.5	20	0.27
8	BPG 400**	15	1.5	62	0.89

*平均分子量が 2000g/mol のポリプロピレングリコールポリエーテル

**平均モル質量が 400g/mol のブタノール開始ポリプロピレングリコール

+平均分子量が 2000g/mol の末端ジヒドロキシ官能性ポリカーボネート

(Bayer Material Science 社製)

10

20

30

40

50

【0168】

本発明に係る方法の工程（3）によるアルコキシシリル変性ポリエーテルの合成（DE 1 0 2 0 1 2 2 0 3 7 3 7 A 1 に基づくエンドキャッピング）：

実験例 1～6 で調製されるアルコキシ化生成物を、IPDI（イソホロンジイソシアネート）並びに本発明の工程（3）に準ずる実験例 7 及び 8 から調製されるアルコキシ化生成物と反応させた。

【0169】

実験例 9（比較例）：

実験例 1 のアルコキシシリルポリエーテル（1082 g）を導入し、70℃まで加熱した。次いで、IPDI（36.9 g）を添加し、該混合物を 5 分間攪拌し、TIB Kat 216（ジラウリン酸ジオクチルスズ）（0.09 g）を添加した。該混合物を 30 分間攪拌し、実験例 7 のアルコキシシリルポリエーテル（452.9 g）を添加した。次いで、更に 5 時間攪拌した。

【0170】

実験例 10：

実験例 2 のアルコキシシリルポリエーテル（2389.9 g）を導入し、70℃まで加熱した。次いで、IPDI（80.5 g）を添加し、該混合物を 5 分間攪拌し、TIB Kat 216（ジラウリン酸ジオクチルスズ）（0.20 g）を添加した。該混合物を 30 分間攪拌し、実験例 7 のアルコキシシリルポリエーテル（987.9 g）を添加した。次いで、更に 5 時間攪拌した。

【0171】

実験例 11：

実験例 3 のアルコキシシリルポリエーテル（2293.9 g）を導入し、70℃まで加熱した。次いで、IPDI（76.28 g）を添加し、該混合物を 5 分間攪拌し、TIB Kat 216（ジラウリン酸ジオクチルスズ）（0.20 g）を添加した。該混合物を 30 分間攪拌し、実験例 7 のアルコキシシリルポリエーテル（935.9 g）を添加し

た。次いで、更に5時間攪拌した。

【0172】

実験例12：

実験例4のアルコキシシリルポリエーテル(993.6g)を導入し、70℃まで加熱した。次いで、IPDI(32.4g)を添加し、該混合物を5分間攪拌し、TIB Kat 216(ジラウリン酸ジオクチルスズ)(0.09g)を添加した。該混合物を30分間攪拌し、実験例7のアルコキシシリルポリエーテル(397.9g)を添加した。次いで、更に5時間攪拌した。

【0173】

実験例13(比較例)：

実験例4のアルコキシシリルポリエーテル(1284.8g)を導入し、70℃まで加熱した。次いで、IPDI(42.0g)を添加し、該混合物を5分間攪拌し、TIB Kat 216(ジラウリン酸ジオクチルスズ)(0.08g)を添加した。該混合物を30分間攪拌し、一般式：



で表されるポリエーテル(79.6g)を添加した。次いで、更に5時間攪拌した。

【0174】

実験例14：

実験例5のアルコキシシリルポリエーテル(643g)を導入し、70℃まで加熱した。次いで、IPDI(26g)を添加し、該混合物を5分間攪拌し、TIB Kat 216(ジラウリン酸ジオクチルスズ)(0.06g)を添加した。該混合物を30分間攪拌し、実験例7のアルコキシシリルポリエーテル(331g)を添加した。次いで、更に5時間攪拌した。

【0175】

実験例15：

実験例6のアルコキシシリルポリエーテル(662g)を導入し、70℃まで加熱した。次いで、IPDI(24.4g)を添加し、該混合物を5分間攪拌し、TIB Kat 216(ジラウリン酸ジオクチルスズ)(0.06g)を添加した。該混合物を30分間攪拌し、実験例7のアルコキシシリルポリエーテル(314g)を添加した。次いで、更に5時間攪拌した。

【0176】

実験例16：

実験例2のアルコキシシリルポリエーテル(482g)を導入し、70℃まで加熱した。次いで、IPDI(19.2g)を添加し、該混合物を5分間攪拌し、TIB Kat 216(ジラウリン酸ジオクチルスズ)(0.06g)を添加した。該混合物を30分間攪拌し、実験例8のアルコキシシリルポリエーテル(499g)を添加した。次いで、更に5時間攪拌した。

【0177】

性能評価：

常温に適用可能な接着剤／シーラント材の配合：

各実験例のアルコキシシリル変性ポリマー(25.9重量%)を、ミキサー(Hauschild社製Speedmixer(R) FVS 600)で、フタル酸ジイソウンデシル(18.1重量%)と、沈降炭酸石灰(Solvay社製Socal(R) U1S 2)(51.1重量%)と、二酸化チタン(Kronos社製Kronos(R) 2360)(0.5重量%)と、接着促進剤(Evonik社製Dynasyllan(R) AMMO)(1.4重量%)と、脱水剤(Evonik社製Dynasyllan(R) VTM O)(1.1重量%)と、酸化防止剤／安定剤の混合物(TIB(R) Irganox(R) 1135：Tinuvin(R) 1130：Tinuvin(R) 292=1：2：2)(1.5重量%)と、硬化触媒(TIB社製TIB(R) KAT 223)(0.4重量%)と、激しく混合した。完成した製剤をPEカートリッジに移し、適用前に少なくとも

10

20

30

40

50

24時間常温で保存した。上記実験例のアルコキシシリル変性ポリマーの配合がいずれも同一であることを考慮し、結果に関する考察は、該配合の基礎として利用されたアルコキシシリル変性ポリマーを識別することにより行われた。

【0178】

D I N 53504に準拠する引張強さと破断伸びの測定

P E表面において、該製剤をフィルム厚2mmでナイフコートした。該フィルムを温度23℃、相対湿度50%で7日間保存した。次いで、カッターとトグルプレスを使用し、該フィルムからS2ダンベル状試験片を打ち抜いた。

【0179】

試験のために、作製された該ダンベル状試験片を万能試験機（Shimadzu社製）に固定し、該試験片を一定速度（200mm/分）で引っ張った場合の引張強さと破断伸びを測定した。

【0180】

D I N I S O 34-1、方法B、工程（a）に準拠する引裂伝播抵抗の測定：

P E表面において、該製剤をフィルム厚2mmでナイフコートした。該フィルムを温度23℃、相対湿度50%で7日間保存した。次いで、カッターとトグルプレスを使用し、該フィルムから角状試験片を打ち抜いた。

試験のために、作製された該角状試験片を万能試験機（Shimadzu社製）に固定し、引裂伝播抵抗を測定した（測定速度：500mm/分）。

【0181】

D I N E N 1465に準拠する共有結合の引っ張りせん断強さの測定

準備された製剤を用いてオーバーラップ接着を作製した。これらの接着のために、2枚のステンレス鋼基板（V2A、1.4301）を使用した。オーバーラップ接着領域は500mm²であった；該接着の層厚は0.1mmであった。該接着を温度23℃、相対湿度50%で硬化させた。21日経過後、該接着を万能試験機（Shimadzu社製）に固定し、断裂するまで一定速度（10mm/分）で該接着剤に力をかけた。引張強さを確認した。

【0182】

【表2】

アルコキシシリル変性ポリマーの粘度並びにS2ダンベル及び2枚のV2A鋼板のオーバーラップ接着において硬化した製剤の機械特性値

実験例の ポリマー	粘度	S2ダンベル状試験片		角状試験片	接着剤
	[Pas] (25℃)	引張強さ [%]	破断伸び [N/mm ²]	引裂伝播抵抗 [N/mm]	引張強さ [N/mm ²]
9 (比較例)	70.7	645	1.8	10.2	1.4
10 (発明例)	59.6	362	2.2	14.2	2.4
11 (発明例)	51.8	235	2.2	8.5	2.5
12 (発明例)	39.2	163	2.4	6.5	3.2
13 (比較例)	51.0	213	1.5	4.6	1.6
14 (発明例)	56.2	220	2.2	8.7	2.7
15 (発明例)	111.4	375	2.0	12.8	2.0
16 (発明例)	62.3	420	1.9	7.3	1.7

【0183】

発明性のある実験例10～12及び14～16の接着剤の引張強さは、比較例9及び13の引張強さと比較し増大しており、これはよりポリマー網目構造のより高度な架橋が形

成されたことを示す。

【0184】

表2で報告される比較例9のS2ダンベル状試験片に係る特性値は、発明性のある実験例10～12及び14～16と同様の良好な特性プロファイルを示唆している。しかし、比較例9のS2ダンベル状試験片は、塑性応力-ひずみ特性を示しており、これは弾力回復性が全くなく、従って想定されている接着及び／又はシーラント用途に全く適していないことを意味する。

【0185】

比較例13のS2ダンベル状試験片と比較し、いずれの場合も発明性のある実験例は、引裂伝播抵抗が顕著に増大しており、実験例10の場合、実際に200%以上増大した。引張強さと破断伸びの顕著な向上は、いずれの場合も本発明に係るアルコキシシリル変性ポリマーにより達成された。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 K 5/5425 (2006.01)	C 0 8 K 5/5425	4 J 0 4 0
C 0 9 J 171/02 (2006.01)	C 0 9 J 171/02	
C 0 9 J 175/04 (2006.01)	C 0 9 J 175/04	
C 0 9 J 11/06 (2006.01)	C 0 9 J 11/06	
C 0 9 J 175/08 (2006.01)	C 0 9 J 175/08	
C 0 9 D 171/02 (2006.01)	C 0 9 D 171/02	
C 0 9 D 175/04 (2006.01)	C 0 9 D 175/04	
C 0 9 D 175/08 (2006.01)	C 0 9 D 175/08	
C 0 9 D 7/12 (2006.01)	C 0 9 D 7/12	
C 0 9 K 3/10 (2006.01)	C 0 9 K 3/10	G
	C 0 9 K 3/10	Z
	C 0 9 K 3/10	D

- (72)発明者 アンケ レヴィン
ドイツ連邦共和国 4 0 2 1 5 デュッセルドルフ キルヒフェルトシュトラッセ 1 5 7
- (72)発明者 ヴィルフリート ノット
ドイツ連邦共和国 4 5 3 5 5 エッセン レヒトシュトラッセ 9-1 1
- (72)発明者 フランク シューベルト
ドイツ連邦共和国 4 7 5 0 6 ノイキルヒェン フリュン ヴィースフルトシュトラッセ 2
エー

- (72)発明者 ミヒャエル フェレンツ
ドイツ連邦共和国 4 5 1 4 7 エッセン ホーエ ヴァルテ 4 0

F ターム(参考) 4H017 AA03 AA04 AA11 AA24 AA25 AA26 AA27 AA29 AB03 AB15
AB17 AC05 AC07 AC14 AC15 AC17 AC19
4J002 CH021 CK041 EX037 EX076 FD148 GJ01 GJ02
4J005 AA04 AA09 AA21 BA00
4J034 DA01 DB04 DB07 DG03 DG04 DG08 DG12 DG32 HA01 HA07
HC17 HC22 HC46 HC52 HC61 HC71 HC73 JA01 KA01 KB02
KC17 KD02 RA08
4J038 DF011 DG001 DG11 DG12 DG131 GA15 HA026 HA216 HA266 HA376
HA446 HA486 JA07 JA16 JA25 JA63 JB12 JC30 JC35 KA04
KA06 KA08 KA20 MA09 MA14 MA15 NA11 NA12 PA19 PA20
PC02 PC03 PC04 PC06 PC08
4J040 EE011 EF001 EF11 EF12 EF131 GA31 HA026 HA136 HA192 HA256
HA306 HA346 HB07 HB14 HB35 HC10 HD30 HD36 JA01 JA02
JB02 JB03 KA17 KA23 KA25 KA26 KA28 KA42 LA06 MA02
MA04 MA06 MA08

【外国語明細書】

201500316

- 1 -

Alkoxysilyl-containing adhesive sealants having improved tear propagation resistance

The present invention provides specific alkoxysilyl-modified polymers, a process for preparing them, compositions comprising these alkoxysilyl-modified polymers, and their use, especially as adhesives and sealants that contain alkoxysilyl groups.

5 In a multiplicity of operational procedures and manufacturing processes, an increasingly important role is being played by the use of adhesives and adhesive sealants, which additionally fulfil a sealing function. Relative to other joining processes, such as welding or riveting, for example, these processes offer advantages in terms of weight and costs, but also advantages in the transfer of stress between the components joined.

10

As compared with the joining of different materials, adhesive bonding has the advantage, moreover, that it is able to compensate the differences in deformation behaviour and in thermal expansion coefficients of the materials, especially when elastic adhesives are used, and hence actually allows such combinations of materials to be joined.

15

In the literature there are various examples of elastic adhesives. In recent years, in particular, adhesives based on what are called silane-modified polymers have found widespread application by virtue of their universal usefulness. Many examples in the literature address the formulation of adhesive, adhesive sealant and sealant systems for a multiplicity of applications. Mention may be made here, only by way of example, of specifications WO 2006/136211 A1, EP 1036807 B1 and WO 2010/004038 A1, which set out the fundamental concepts of the formulating technologies and formulating constituents that are customary in the art. The base polymer used is customarily a polyether which has been provided, in different processes, with moisture-crosslinking terminal alkoxysilane groups. This product group includes not only the silylated polyethers marketed by the company Kaneka under the name MS Polymer[®], but also the so-called silylated polyurethanes (SPUR products, for example Desmoseal[®] S, Bayer Materials Science).

20

25

The use of polyether backbones in these products is an advantage primarily on account of their low glass transition temperature and the elastic deformation characteristics which are thereby ensured even at low temperatures. However, the silylated polyethers as described in specifications JP 09012863, JP 09012861 and JP 07062222, in particular, on account of their weak intermolecular interaction under service conditions, and the associated reduced intermolecular transmission of forces, do not possess the optimum profile for use in adhesives or sealants.

30

Silylated polyurethanes as described in DE 69831518 (WO 98/47939 A1) are clearly an advantage here, since the urethane functions and the urea functions likewise present in specific products allow a high degree of intermolecular force transmission and hence high strengths on the part of the bonds. Silylated polyurethanes as well, however, are hampered by the problems associated with polyurethanes, such as

35

201500316

- 2 -

lack of temperature stability and yellowing stability, for example, and also of UV stability, which for certain applications is not sufficient.

Alkoxylation products can be prepared, according to the prior art, through the reaction of a starter bearing one or more OH groups with propylene oxide and with one or more epoxide-group-containing alkoxyethyl compounds and, depending on embodiment, with one or more comonomers, by means of double metal cyanide catalysts (DMC catalysts), according to EP 2093244 (US 2010/0041910), EP 2636696 A1 (US 9035011 B2), EP 2840104 A (US 20150057369 A1), WO 2014170072 A2 and WO 2015082264 A1, and the aftertreatment methods described in EP 2415796 (US 2012/028022), EP 2415797 (US 2012/029090) and EP 2840104 A (US 20150057369 A1).

But the alkoxyethyl-modified adhesives and sealants used for ever more varied applications have to contend with ever more demanding expectations with regard to their performance properties.

It was thus an object of the present invention to provide alkoxyethyl-modified polymers having viscosities of good processability, and additionally exhibiting significantly better performance properties still compared to the current state of the art.

It was additionally an object of the present invention to provide a simple process for preparing such alkoxyethyl-modified polymers, and the provision of curable compositions based on such alkoxyethyl-modified polymers.

These objects were achieved by the providing of alkoxyethyl-modified polymers which have a polyether backbone and bear alkoxyethyl groups both in the central and in the peripheral region of the alkoxyethyl-modified polymer.

The central region in the alkoxyethyl-modified polymer refers especially to that region of the polyether backbone which has been formed by addition of alkylene oxide(s) and of epoxide(s) that bear alkoxyethyl groups onto a dihydroxy-functional starter (A) and is joined via reaction with a diisocyanate to the peripheral region(s) of the polyether backbone which has/have been formed by addition of alkylene oxide(s) and of epoxide(s) that bear alkoxyethyl groups onto a monohydroxy-functional starter (B).

Preferred alkoxyethyl-modified polymers of the invention correspond to the constitution shown in formula (I).

Alkoxyethyl-modified polymers of this kind are obtainable by means of a process comprising the steps of

(1) reacting at least one dihydroxy-functional starter selected from the group of the alcohols or polyetherols with at least one alkylene oxide and at least one epoxide bearing alkoxyethyl groups,

201500316

- 3 -

- (2) reacting at least one monohydroxy-functional starter selected from the group of the alcohols or polyetherols with at least one alkylene oxide and at least one epoxide bearing alkoxysilyl groups, and
- (3) reacting the products from process steps (1) and (2) with at least one diisocyanate and optionally further reactants.

5

In process step (1), the central region of the polyether backbone (in formula (I) – fragment D) of the final alkoxysilyl-modified polymer of the invention is formed and, in process step (2), the peripheral region(s) (in formula (I) – fragments M). Finally, these polyether fragments M-H and D-H are joined to one another in process step (3) by reaction with diisocyanates.

10

It has been found that, surprisingly, the alkoxysilyl-modified polymers of the invention where both the fragments D and M shown in formula (I) are alkoxysilyl-functional have significantly advantageous performance properties with respect to alkoxysilyl-modified polymers which bear an alkoxysilyl functionality only in one of the M and D fragments.

15

Especially surprising was the very good extensibility of the inventive products containing alkoxysilyl modifications in the central fragment D as well, since the prior art does in fact teach that particularly terminally alkoxysilyl-modified polymers having long non-functional central polyether chains lead to high flexibilities.

20

The introduction of alkoxysilyl functionalities, in addition to the peripheral fragments, into the central fragment as well should lead to improved network formation within the scope of moisture crosslinking, which is also demonstrated by improved resilience in the case of products of the invention. The fact that this improved network formation leads to higher tensile stress at break is plausible to the person skilled in the art, but the fact that this was not at the expense of a significant reduction in elongation at break was not to be expected.

25

The present invention therefore provides alkoxysilyl-modified polymers, especially of formula (I), which bear alkoxysilyl groups both in the central region and in the peripheral region of the polymer backbone.

30

The present invention additionally provides a process for preparing such polymers, comprising the steps of

35

- (1) reacting at least one dihydroxy-functional starter (A) selected from the group of the alcohols or polyetherols with at least one alkylene oxide and at least one epoxide bearing alkoxysilyl groups,
- (2) reacting at least one monohydroxy-functional starter (B) selected from the group of the alcohols or polyetherols with at least one alkylene oxide and at least one epoxide bearing alkoxysilyl groups, and

40

201500316

- 4 -

- (3) reacting the products from process steps (1) and (2) with at least one diisocyanate and optionally further reactants.

5 The present invention further provides compositions comprising these alkoxyethyl-modified polymers of the invention.

10 The subject-matter of this invention enables the provision of polymers having improved tear propagation resistance, especially of adhesives and/or sealants having improved tear propagation resistance. The determination of tear propagation resistance within the context of the present invention is elucidated in the examples section.

15 The alkoxyethyl-modified polymers of the invention, the process for preparation thereof and compositions comprising the alkoxyethyl-modified polymers of the invention are described hereinafter by way of example, without any intention that the invention should be confined to these illustrative embodiments. When ranges, general formulae or compound classes are specified hereinbelow, these shall encompass not just the corresponding ranges or groups of compounds that are explicitly mentioned but also all subranges and subgroups of compounds obtainable by extracting individual values (ranges) or compounds. Where documents are cited in the context of the present description, their content shall fully belong to the disclosure content of the present invention, particularly in respect of the factual position in the context of which the document was cited. Percentages specified hereinbelow are by weight unless otherwise stated. Where mean values are reported hereinafter, these are the numerical mean, unless stated otherwise. Physical properties specified below, such as viscosities or the like, for example, are physical properties measured at 25°C unless otherwise stated. The viscosity is determined at a temperature of 25°C and a shear rate of 10 1/s with an Anton Paar MCR 301 rheometer.

25 The hydrophilic or hydrophobic character of the final alkoxyethyl-modified polymers can be adjusted via the nature and construction of the starters (A) and/or (B) which bear OH group(s), and/or via one or more comonomers which are introduced during the synthesis.

30 According to EP 2 093 244, the disclosure content of which is referred to particularly with regard to their structures and processes disclosed therein, and the disclosure content of which in relation to the structures disclosed therein is hereby incorporated in full as part of the present description, it was possible for the first time to prepare alkoxylation products which bear alkoxyethyl groups and which, in contrast to the prior art known up until that point, exhibit alkoxyethyl groups distributed randomly or in block fashion along the polyether chain, and not just located at the chain termini. These compounds, furthermore, are notable for a terminal OH group, which is a consequence of the reaction.

40 It will be apparent to the person skilled in the art that the presence of the terminal OH groups, by contrast with the prior art of the terminally alkoxyethyl-modified polymers, gives rise to a further degree of freedom, namely that of further functionalizing the alkoxyethyl-modified polyether fragments formed as intermediates

201500316

- 5 -

with the aid of a chemical reaction, and hence having a lasting positive influence on the performance properties of the final alkoxysilyl-modified polymer.

In the context of the present invention the term "alkoxylation products" or "polyethers" encompasses not only polyethers, polyetherols, polyether alcohols and polyetheresterols but also polyethercarbonate-ols, which may be used synonymously with one another. At the same time, the term "poly" does not necessarily have to mean that there are a multiplicity of ether functionalities or alcohol functionalities in the molecule or polymer. Instead, this merely suggests the presence at least of repeat units of individual monomer units or else compositions that have a relatively high molar mass and additionally a certain polydispersity.

The word fragment "poly" encompasses in the context of this invention not just compounds having three or more repeat units of one or more monomers in the molecule, but in particular also those compositions of compounds which have a molecular weight distribution and the mean molecular weight of this distribution is at least 200 g/mol. This definition takes account of the fact that it is customary in the field of industry in question to refer to such compounds as polymers even if they do not appear to conform to a polymer definition as per OECD or REACH guidelines.

The various fragments in the formulae (Ia) and (II) below may be distributed statistically. Statistical distributions may have a blockwise construction with an arbitrary number of blocks and an arbitrary sequence, or may be subject to a randomized distribution; they may also be constructed in alternation or else may form a gradient over the chain; in particular they may also form all hybrid forms in which, optionally, groups with different distributions may follow one another. The formulae (I), (Ia) and (II) describe polymers which have a molar weight distribution. The indices therefore represent the numerical average over all of the monomer units.

The indices a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, t, u, v, w and y that are used in the formulae, and also the value ranges for the specified indices, may be understood as average values of the possible statistical distribution of the structures and/or mixtures thereof that are actually present. This applies even to those structural formulae which as such, per se, are reproduced exactly, such as for formula (Ia) and (II), for example.

The alkoxysilyl-modified polymers of the invention preferably correspond to formula (I)

35

$$M_i D_j UR_u AP_v$$

Formula (I)

and have the feature that the M and D fragments are linked not to one another but instead with one another via the UR and/or AP groups, and the UR and AP groups are not linked to one another but instead, accordingly, are linked with one another via the M and D fragments. The indices are as follows:

40

i = 1 to 2, preferably greater than 1 to 2, more preferably 2,

j = 1 to 10, preferably 1 to 8, more preferably 2 to 6, especially preferably greater than or equal to 1,

201500316

- 6 -

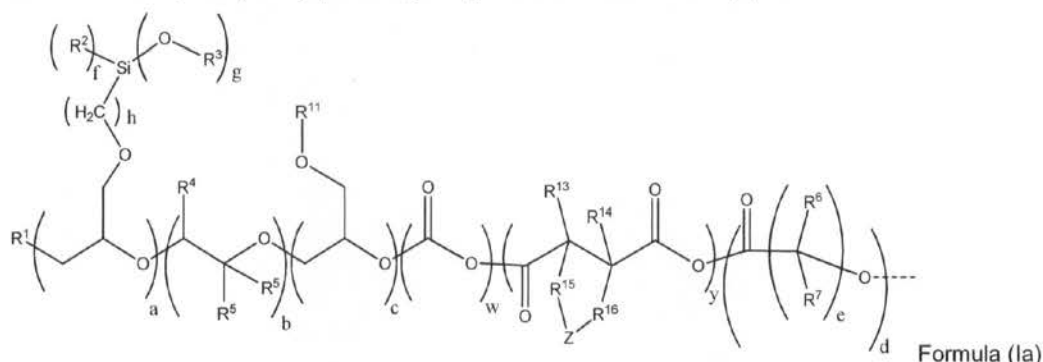
$u = 0$ to 11, preferably 1 to 8, more preferably 2 to 6, more particularly 2 to 4,

$v = 0$ to 6, preferably greater than 0 to 4, more particularly 0.1 to 2,

with the proviso that $u + v \geq 1$, preferably ≥ 2 ,

5 where

M is independently at each occurrence an alkoxysilyl-modified polyether radical, preferably having 8 to 400 carbon atoms, M especially preferably being a radical of the formula (Ia) with



Formula (Ia)

with

10 $a = 0.1$ to 100, preferably 0.5 to 50, further preferably 1 to 10, more preferably 1 to 5, especially preferably 1, 1.5 or 2.5,

$b = 2$ to 1000, preferably 2 to 500, more preferably greater than 2 to 400, especially preferably 10 to 100,

$c = 0$ to 200, preferably 0 to 100, further preferably greater than 0 to 80, especially preferably ≥ 0 to 50, for example 1 to 50,

15 $d = 0$ to 200, preferably 0 to 100, further preferably greater than 0 to 80, especially preferably ≥ 0 to 50, for example 1 to 50,

$w = 0$ to 200, preferably 0 to 100, further preferably greater than 0 to 80, especially preferably ≥ 0 to 50, for example 1 to 50,

20 $y = 0$ to 500, preferably 0 to 300, more preferably 0 to 200 and especially preferably ≥ 0 to 100, for example 1 to 100,

$e = 1$ to 10,

$f = 0$ to 2,

$g = 1$ to 3,

with the proviso that $g + f = 3$,

25 $h = 0$ to 10, preferably 1 to 6, especially preferably 1, 2 or 3,

with the proviso that the groups with the indices a , b , c , d , w and y are freely permutable over the molecule chain, it being disallowed for each of the groups with the indices w and y to follow itself or the other respective group, and

30 with the proviso that the various monomer units both of the fragments having the indices a , b , c , d , w and y and of any polyoxyalkylene chain present in the substituent R^1 may be constructed blockwise among one another, it also being possible for individual blocks to occur multiply and to be distributed statistically among one another, or else are subject to a statistical distribution and, moreover, are freely permutable with one another, in the sense of being for arrangement in any desired order, with the restriction that each of the groups of the indices w and y must not follow itself or the other respective group,

201500316

- 7 -

and where

R^1 = independently at each occurrence a saturated or unsaturated, linear or branched organic hydrocarbyl radical which may contain O, S and/or N as heteroatoms,

the hydrocarbyl radical preferably contains 1 to 400 carbon atoms, preferably 2, 3 or 4 to 200 carbon atoms,

R^2 = independently at each occurrence an alkyl group having 1 to 8 carbon atoms, more particularly methyl or ethyl, propyl, isopropyl,

R^3 = independently at each occurrence an alkyl group having 1 to 8 carbon atoms, more particularly methyl, ethyl, propyl, isopropyl,

R^4 = independently at each occurrence a hydrogen radical, an alkyl group having 1 to 20 carbon atoms, or an aryl or alkaryl group, preferably hydrogen, methyl, ethyl, octyl, decyl, dodecyl, phenyl, benzyl, more preferably hydrogen, methyl or ethyl,

R^5 = independently a hydrogen radical or an alkyl group having 1 to 8 carbon atoms, preferably hydrogen, methyl or ethyl, especially preferably hydrogen,

or R^4 and one of the R^5 radicals may together form a ring including the atoms to which R^4 and R^5 are bonded, this ring preferably containing 5 to 8 carbon atoms,

R^6 and R^7 = independently at each occurrence a hydrogen radical, an alkyl group having 1 to 20 carbon atoms, an aryl or alkaryl group and/or an alkoxy group, preferably a methyl group,

R^{11} = independently at each occurrence a saturated or unsaturated, aliphatic or aromatic hydrocarbyl radical which has 2 to 30 carbon atoms, especially to 24 carbon atoms, and may optionally be substituted, preferably an alkyl group having 1 to 16 carbon atoms, more preferably having 6 to 12 carbon atoms, the chain of which may be interrupted by oxygen and which may bear further functional groups, for example carboxyl groups optionally esterified with alcohols, for example methanol, ethanol, propanol, butanol or hexanol, hydroxyl groups optionally esterified with acids such as acetic acid, butyric acid, neodecanoic acid or (meth)acrylic acid or the polymers of (meth)acrylic acid, or an aryl group having 6 to 20 carbon atoms, or an alkaryl group having 7 to 30 and preferably 7 to 20 carbon atoms, preferably selected from methyl, ethyl, propyl, butyl, isobutyl, tert-butyl, 2-pentyl, 3-pentyl, 2-methylbutyl, 3-methylbutyl, 2-methyl-2-butyl, 3-methyl-2-butyl, 2,2-dimethylpropyl, hexyl, heptyl, octyl, 2-ethylhexyl, 2-propylheptyl, 2-butyloctanyl, 2-methylundecyl, 2-propylnonyl, 2-ethyldecyl, 2-pentylheptyl, 2-hexyldecyl, 2-butyloctadecyl, 2-dodecylhexadecyl, 2-tetradecyloctadecyl, 3,5,5-trimethylhexyl, isononanyl, isotridecyl, isomyristyl, isostearyl, 2-octyldodecyl, triphenylmethyl, $C(O)-(CH_2)_5-C-(CH_3)_3$ - (radical of neodecanoic acid), C_{12}/C_{14} -alkyl, phenyl, cresyl, tert-butylphenyl or benzyl group, more preferably a 2-ethylhexyl, $C(O)-(CH_2)_5-C-(CH_3)_3$ - (radical of neodecanoic acid), C_{12}/C_{14} -alkyl, phenyl, cresyl, tert-butylphenyl group, most preferably a tert-butylphenyl or 2-ethylhexyl group,

R^{13} , R^{14} = independently hydrogen and/or an organic radical, preferably alkyl, alkenyl, alkylidene, alkoxy, aryl and/or alkaryl groups, or else R^{13} and/or R^{14} may optionally be absent, where, when R^{13} and R^{14} are absent, there is a C=C double bond in place of the R^{13} and R^{14} radicals, the bridging Z fragment may be present or absent, where, in the absence of the bridging Z fragment,

201500316

- 8 -

R^{15} and R^{16} = independently at each occurrence hydrogen and/or an organic radical, preferably alkyl, alkenyl, alkylidene, alkoxy, aryl and/or aralkyl groups, and, if one of the radicals R^{13} or R^{14} is absent, the respective geminal radical (i.e. R^{15} if R^{13} is absent and R^{16} if R^{14} is absent) is an alkylidene radical, preferably methyldiene ($=CH_2$),

5 where, in the presence of the bridging Z fragment,

R^{15} and R^{16} = hydrocarbyl radicals bridged cycloaliphatically or aromatically via the Z fragment, where Z represents a divalent alkylene or alkenylene radical which may have further substitution, the fragment with the index y may be obtained, for example, by the incorporation of cyclic anhydrides; preferred cyclic anhydrides are succinic anhydride, maleic anhydride, itaconic anhydride, glutaric anhydride, adipic anhydride, citraconic anhydride, phthalic anhydride, hexahydrophthalic anhydride and trimellitic anhydride and also polyfunctional acid anhydrides such as pyromellitic dianhydride, benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic dianhydride, 1,2,3,4-butanetetracarboxylic dianhydride, or radically polymerized homopolymers or copolymers of maleic anhydride with ethylene, isobutylenes, acrylonitrile, vinyl acetate or styrene; particularly preferred anhydrides are succinic anhydride, maleic anhydride, itaconic anhydride, glutaric anhydride, adipic anhydride, citraconic anhydride, phthalic anhydride, hexahydrophthalic anhydride,

and where, for the D fragment:

D is a polyether radical $-(D^A)_tD^X$ where t is 2,

20

where

D^X is a t-valent functional, saturated or unsaturated, linear or branched organic hydrocarbyl radical which may contain O, S, Si and/or N as heteroatoms, with each of the D^A radicals covalently bonded to the D^X radical,

25

the hydrocarbyl radical preferably containing 8 to 1500 carbon atoms,

the carbon chain of the hydrocarbyl radical preferably being interrupted by oxygen atoms,

the hydrocarbyl radical preferably comprising silicon atom-containing substituents,

the silicon atom-containing substituents preferably being alkoxysilyl groups,

the hydrocarbyl radical interrupted by oxygen atoms preferably being a polyoxyalkylene radical,

30

polyether radical and/or polyetheralkoxy radical, or

D^X may be a singly or multiply fused phenolic group,

or D^X more preferably may be a t-valent radical of a t-times hydroxylated alcohol, polyetherol, polyesterol, siloxane, perfluorinated polyetherol, (poly)urethane or saccharide, preferably OH-

functional polyethers, polyesters, polycarbonates, polyetheresters or perfluorinated polyethers and

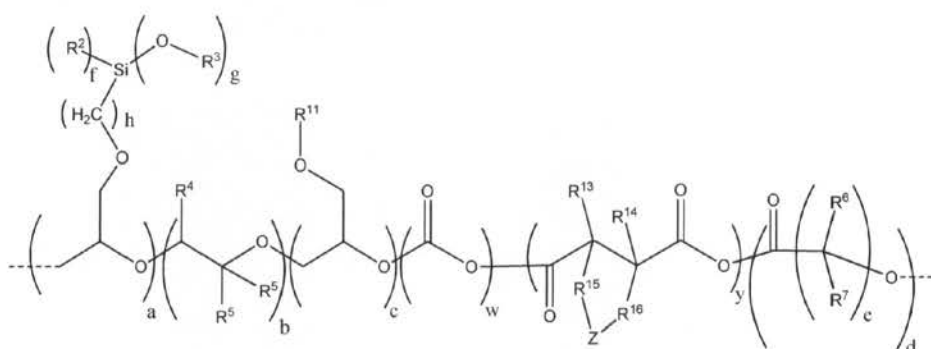
35

copolymers thereof, especially preferably OH-functional polyethers or polyesters,

and where D^A is a fragment of the formula (II)

201500316

- 9 -



Formula (II)

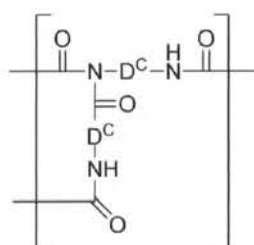
where a to h , w and y and R^2 to R^{16} independently at each occurrence are defined as in formula (Ia), with the proviso that the sum total of all indices b in the formulae (Ia) and (II) is at least 5, preferably at least 10, especially preferably at least 15, and the sum of all indices a in the formulae (Ia) and (II) must be greater than 2,

UR independently at each occurrence are identical or different divalent radicals of the form $-U-D^C-U-$,

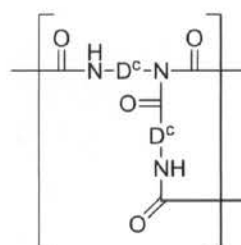
where U is a $-C(O)-NH-$ group which is bonded via the nitrogen to D^C , and

D^C independently at each occurrence is a divalent substituted or unsubstituted, linear or branched, saturated or unsaturated hydrocarbyl radical having 1 to 30 carbon atoms, selected from alkyl, alkenyl, aryl or alkaryl radicals, and may optionally be interrupted by heteroatoms such as O, N and/or S, or is an aryl or alkaryl group; D^C preferably being a divalent hydrocarbyl radical having 6-30 carbon atoms, and D^C preferably being an isophorone radical, especially as specified in formula (VIII),

AP are independently of one another identical or different radicals of the general formula (IIIa) or (IIIb)



Formula (IIIa)



Formula (IIIb)

The fragment UR may be termed an urethane unit. The fragment AP may be termed an allophanate unit.

The R^{11} radical may bear further functional groups, such as, for example, (meth)acrylic acid and/or polymers of (meth)acrylic acid. Hydroxyl groups optionally present may therefore be esterified with acrylic

201500316

- 10 -

acid and/or methacrylic acid. The double bonds of the (meth)acrylic acid are polymerizable, under radical induction for example, UV induction for example.

5 The polymerization of the (meth)acrylic groups may take place after the preparation of the polyether. It may also be carried out with the alkoxylation products of the invention, with the products of the process of the invention, and also after the inventive use.

10 Particular preference is given to alkoxysilyl-modified polymers of the formula (I) in which the alkoxylation products that correspond to the D fragments are based on dihydroxy-functional starters (A) with $(H-D^A)_tD^X$ and $t = 2$, and the alkoxylation products that correspond to the M fragments are based on monohydroxy-functional starters (B) with $(H-D^A)_tD^X$ and $t = 1$. More preferably, the D and M fragments are formed from propylene oxide (PO) and 3-glycidyloxypropyltriethoxysilane (GLYEO), and optionally additionally ethylene oxide (EO) and/or glycidyl ether(s) as monomer units. Especially preferably, the D and M fragments are formed exclusively from GLYEO and PO as monomer units.

15 The fragment D^X of the starter (B) with $(H-D^A)_tD^X$ and $t = 1$ is preferably, independently at each occurrence, an OH-functional monovalent linear or branched, saturated or unsaturated hydrocarbyl radical having 1 to 500 carbon atoms, preferably selected from alkyl, alkenyl, aryl or alkaryl radicals, which may optionally be interrupted by heteroatoms such as O, N and/or S and may also be further
20 substituted, for example by acid ester, amide, alkyl-trialkoxysilane or alkyl-alkyldialkoxysilane groups, the hydrocarbyl radical having preferably from 1 to 30, more preferably from 2 to 18 and very preferably from 3 to 12 carbon atoms. The species in question is more preferably methanol, ethanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, tert-butanol, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate (Texanol from Exxon), octanol, 2-ethylhexanol, 2-propylheptanol, allyl alcohol, decanol, dodecanol, C_{12}/C_{14} fatty
25 alcohol, phenol, all constitutional isomers of cresol, benzyl alcohol, stearyl alcohol, more particularly butanol, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate (Texanol from Exxon), allyl alcohol, 2-ethylhexanol or 2-propylheptanol.

30 In one particular embodiment of the invention, the OH-functional hydrocarbyl radical contains 7 to 100 carbon atoms, and the carbon chain of the hydrocarbyl radical is preferably interrupted by oxygen atoms; the hydrocarbyl radical interrupted by oxygen atoms is preferably a polyoxyalkylene radical, polyether radical and/or polyetheralkoxy radical, or else a polyester, polycarbonate or polyetherester radical, or mixtures of the aforementioned radicals.

35 The mono-hydroxy-functional compounds which can be used as starter (B) are preferably compounds having molar masses of 32 to 2000 g/mol, more preferably 50 to 1000 g/mol, more particularly 60 to 200 g/mol. These compounds can be used in any desired mixtures with one another or as pure substances. It is also possible to use hydroxyl compounds having pendant substitution by substituents containing alkoxysilyl groups, or by alkoxysilyl groups directly, especially such as the silyl polyethers
40 described in EP 2093244, as starters (B).

The D^X fragment of the starter (A) with $(H-D^A)_tD^X$ and $t = 2$ is preferably a compound selected from low

201500316

- 11 -

molecular mass compounds such as ethylene glycol, propylene glycol, di/triethylene glycol, 1,2-propylene glycol, di/tripropylene glycol, neopentyl glycol, 1,4-butanediol, 1,2-hexanediol and 1,6-hexanediol, trimethylolpropane monoethers or glycerol monoethers such as monoallyl ethers, for example, and also from high molecular mass compounds such as polyethylene oxides, polypropylene oxides, polyesters, polycarbonates, polycarbonate polyols, polyester polyols, polyetheresters, polyetherols, polyethercarbonates, polyamides and polyurethanes, which may optionally have one or more alkoxysilyl group(s).

Usable with preference are starters (A) and/or (B) having a melting point of less than 150°C, more preferably less than 100°C, and a molar mass between 200-8000 g/mol, especially preferably of 400-4000 g/mol.

Preferred starters (A) and/or (B) are hydroxyl-terminated polyethers which have been prepared by a reaction of propylene oxide optionally in combination with ethylene oxide. All said starters may also be used in any desired mixtures.

Particularly preferred starters (A) are polyethers containing hydroxyl groups, for example Desmophen® 2061 BD or Acclaim 4200 (Bayer Material Science), and polyesters containing hydroxyl groups, for example Desmophen® 1700 (Bayer Material Science), polyesterpolyols, for example Stepanpol® PS-2002 (Stepan Company), Priplast 1838 (Croda), and polycarbonates containing hydroxyl groups, for example Oxymer® M112 (Perstorp), Desmophen® C1200 (Bayer), Desmophen® C2200 (Bayer Material Science). Especially preferred starters (A) are polypropylene glycols (Desmophen® 2061 BD or Acclaim 4200 (Bayer Material Science)) and polytetrahydrofurans (available in diverse molar weights as Terathane® (Invista) and PolyTHF® (BASF), e.g. PolyTHF 2000)).

Additionally particularly preferred are alkoxysilyl-modified polymers of the invention which, based on the individual molecule, have a numerical average of more than one alkoxysilyl group per group UR.

Additionally preferred are alkoxysilyl-modified polymers in which the index i is 2, the index j is 1 to 3 and the index u is 2 to 4.

In a preferred embodiment, it is a feature of the alkoxysilyl-modified polymers of the invention that, in formula (I), the ratio of the indices a in the fragments M to D obeys the following equation: $a(M) > 2 \cdot a(D)$.

In one especially preferred embodiment, the alkoxysilyl-modified polymers of the invention are of the formula (I) with

$i = 1$ to 2, preferably greater than 1 to 2, more preferably 2

$j = 1$ to 6, preferably 1, 2, 3 or 4

$u = j + 1$

$v = 0$

where M corresponds to formula (Ia) with

$a = 0.1$ to 50, preferably 0.5 to 20, more preferably 1 to 4,

201500316

- 12 -

b = 10 to 500, more preferably 12 to 100,

c = 0 to 20, preferably 0 to 4

d = 0 to 20, preferably 0

w = 0 to 20, preferably 0

5 y = 0 to 20, preferably 0,

e = 1 to 10,

f = 0 to 2,

g = 1 to 3,

with the proviso that $g + f = 3$,

10 h = 1, 2 or 3 and

R^1 = independently at each occurrence a saturated or unsaturated, linear or branched organic hydrocarbyl radical which may contain O, S and/or N as heteroatoms; the hydrocarbyl radical contains preferably 1 to 400 carbon atoms, preferably 2, 3 or 4 to 200 carbon atoms, more preferably an alkyl radical having 2 to 12, preferably having 3 to 6, carbon atoms,

15 and where D corresponds to formula (II) with

a = 0 to 10, preferably greater than 0.1 to 5, more preferably 0.2 to 2, more particularly 0.25 to 1,

b = 10 to 700, more preferably 12 to 350,

c = 0 to 20, preferably 0 to 10

d = 0 to 20, preferably 0

20 w = 0 to 20, preferably 0

y = 0 to 20, preferably 0,

e = 1 to 10,

f = 0 to 2,

g = 1 to 3,

25 with the proviso that $g + f = 3$,

h = 1, 2 or 3

and where for formula (Ia), and formula (II) (radicals not explicitly stated here are as defined above):

R^2 = independently at each occurrence a methyl or ethyl, propyl or isopropyl group, preferably a methyl or ethyl group

30 R^3 = independently at each occurrence a methyl or ethyl, propyl or isopropyl group, preferably a methyl or ethyl group

R^4 = independently at each occurrence hydrogen or a methyl, ethyl, octyl, decyl, dodecyl, phenyl or benzyl group, more preferably hydrogen or a methyl or ethyl group,

R^5 = independently at each occurrence hydrogen, methyl or ethyl, especially preferably hydrogen,

35 R^{11} = independently at each occurrence an optionally substituted alkyl chain having 4 to 20 carbon atoms, preferably having 5 to 16 carbon atoms, more preferably having 6 to 12 carbon atoms, preferably selected from methyl, ethyl, propyl, butyl, isobutyl, tert-butyl, 2-pentyl, 3-pentyl, 2-methylbutyl, 3-methylbutyl, 2-methyl-2-butyl, 3-methyl-2-butyl, 2,2-dimethylpropyl, hexyl, heptyl, octyl, 2-ethylhexyl, 2-propylheptyl, 2-butyloctanyl, 2-methylundecyl, 2-propylnonyl, 2-ethyldecyl, 2-pentylheptyl, 2-hexyldecyl, 2-butyltetradecyl, 2-dodecylhexadecyl, 2-tetradecyloctadecyl, 3,5,5-trimethylhexyl, 40 isononanyl, isotridecyl, isomyristyl, isostearyl, 2-octyldodecyl, triphenylmethyl, $C(O)-(CH_2)_5-C-(CH_3)_3$ - (radical of neodecanoic acid), C_{12}/C_{14} -alkyl, phenyl, cresyl, tert-butylphenyl or benzyl group,

201500316

- 13 -

more preferably a 2-ethylhexyl, $C(O)-(CH_2)_5-C-(CH_3)_3$ - (radical of neodecanoic acid), C_{12}/C_{14} -alkyl, phenyl, cresyl, tert-butylphenyl group, most preferably a tert-butylphenyl or 2-ethylhexyl group, and where for UR

- UR independently at each occurrence are identical or different divalent radicals of the form
- 5 $-U-D^C-U-$, where D^C independently at each occurrence is a divalent substituted or unsubstituted, linear or branched, saturated or unsaturated hydrocarbyl radical having 1 to 30 carbon atoms, D^C preferably being an isophorone radical, especially as specified in formula (VIII),

10 since alkoxysilyl-modified polymers of this kind, containing the polyether fragments D joined to these polyether fragments M, have particularly advantageous performance properties.

EP 2093244 describes how alkoxysilanes bearing epoxide functions can be selectively alkoxyated advantageously in the presence of known double metal cyanide catalysts. With the process claimed therein, to which reference is hereby made, the possibility is provided of performing in a reproducible

15 manner the single and/or multiple alkoxysilyl group modification of polyoxyalkylene compounds not only terminally but also within the sequence of oxyalkylene units. The disclosure of EP 2093244, the contents of which are referred to especially with regard to the structures and processes disclosed therein, should be regarded entirely as part and parcel of this description.

20 The alkoxysilyl-modified polymers of the invention are preferably obtainable by means of a process comprising the steps of

- (1) reacting at least one dihydroxy-functional starter (A) selected from the group of the alcohols or polyetherols with at least one alkylene oxide and at least one epoxide bearing alkoxysilyl groups,
- 25 (2) reacting at least one monohydroxy-functional starter (B) selected from the group of the alcohols or polyetherols with at least one alkylene oxide and at least one epoxide bearing alkoxysilyl groups, and
- (3) reacting the products from process steps (1) and (2) with at least one diisocyanate and
- 30 optionally further reactants.

The OH-functional alkoxysilyl-modified alkoxylation products obtained in process steps (1) and (2) can be reacted in process step (3), preferably with diisocyanates to give the inventive alkoxysilyl-modified polymers of formula (I).

35

Process steps (1) and (2) can be conducted in any sequence.

In order to obtain particularly advantageous alkoxysilyl-modified polymers, it is preferable to conduct process step (3) in two stages. In the first stage (3a) the alkoxylation product H-D-H from process step (1)

40 is first reacted with a diisocyanate so as to form an NCO-functional intermediate, which is then reacted in the second stage (3b) with the monohydroxy-functional alkoxylation product H-M from process step (2) to give the final polymer.

201500316

- 14 -

In such a reaction of the terminal α,ω -OH groups of the alkoxylation products from process step (1) H-D-H with 1 mol of diisocyanate per mole of OH, there is a reaction, in a formal sense, of one isocyanate group of the diisocyanate with an OH group, and the second isocyanate group remains unreacted in the reaction mixture until a further OH group is provided, preferably in the form of a monohydroxy-functional component H-M from process step (2), for NCO depletion. However, the reaction of a diol component with two moles of diisocyanate is not 100% selective, and so, as is known to those skilled in the art, by-products obtained are always reaction products where, for example, two or more diols are joined via one or more diisocyanates (for example $\text{OCN-D}^{\text{C}}\text{-UR-D-UR-D-UR-D}^{\text{C}}\text{-NCO}$). The formation of such by-products can be influenced by many factors, for example the stoichiometries of the individual co-reactants, the type and amount of the catalyst, temperature control, etc., but cannot be avoided entirely. The same applies to further side reactions as well (e.g. addition of an isocyanate group onto a urethane unit to give the allophanate group).

Examples of alkylene oxide compounds which can be used and which lead to the fragments with the index b specified in the formulae (Ia) and (II), are ethylene oxide, 1,2-epoxypropane (propylene oxide), 1,2-epoxy-2-methylpropane (isobutylene oxide), epichlorohydrin, 2,3-epoxy-1-propanol, 1,2-epoxybutane (butylene oxide), 2,3-epoxybutane, 2,3-dimethyl-2,3-epoxybutane, 1,2-epoxypentane, 1,2-epoxy-3-methylpentane, 1,2-epoxyhexane, 1,2-epoxycyclohexane, 1,2-epoxyheptane, 1,2-epoxyoctane, 1,2-epoxynonane, 1,2-epoxydecane, 1,2-epoxyundecane, 1,2-epoxydodecane, styrene oxide, 1,2-epoxycyclopentane, 1,2-epoxycyclohexane, vinylcyclohexene oxide, (2,3-epoxypropyl)benzene, vinylloxirane, 3-phenoxy-1,2-epoxypropane, 2,3-epoxy methyl ether, 2,3-epoxy ethyl ether, 2,3-epoxy isopropyl ether, 3,4-epoxybutyl stearate, 4,5-epoxypentyl acetate, 2,3-epoxypropane methacrylate, 2,3-epoxypropane acrylate, glycidyl butyrate, methyl glycidate, ethyl 2,3-epoxybutanoate, 4-(trimethylsilyl)butane 1,2-epoxide, 4-(triethylsilyl)butane 1,2-epoxide, 3-(perfluoromethyl)-1,2-epoxypropane, 3-(perfluoroethyl)-1,2-epoxypropane, 3-(perfluorobutyl)-1,2-epoxypropane, 3-(perfluorohexyl)-1,2-epoxypropane, 4-(2,3-epoxypropylmorpholine, 1-(oxiran-2-ylmethyl)pyrrolidin-2-one. Preference is given to using ethylene oxide, propylene oxide and butylene oxide. Particular preference is given to using ethylene oxide and propylene oxide.

A non-exhaustive collection of lactones which lead via ring opening to the fragments with the index d, specified in the formulae (Ia) and (II), are valerolactones or caprolactones, both of which may be unsubstituted or substituted by alkyl groups, preferably methyl groups. Preference is given to using ϵ -caprolactone or δ -valerolactone, especially ϵ -caprolactone.

Saturated, unsaturated or aromatic cyclic dicarboxylic anhydrides used, leading to the fragments with the index y through reactive incorporation, are preferably succinic anhydride, oct(en)yl-, dec(en)yl- and dodec(en)ylsuccinic anhydride, maleic anhydride, itaconic anhydride, phthalic anhydride, hexahydro-, tetrahydro-, dihydro-, methylhexahydro- and methyltetrahydrophthalic anhydride. During the alkoxylation process, the respective anhydride monomers may be copolymerized in any order and in any variable amount, successively or simultaneously in parallel with the epoxide feed, with ring opening, to form

201500316

- 15 -

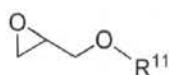
polyether esters. Mixtures of the stated anhydrides can also be used. It is possible, furthermore, to add the anhydrides to the starter D^X before the beginning of reaction, and to forgo a metered addition as described above. An alternative possibility, however, is both to add the anhydrides to the starter D^X and to meter in further anhydride in the course of the further reaction, during the alkoxylation.

5

Particularly preferred for use are succinic anhydride, maleic anhydride, phthalic anhydride and hexahydrophthalic anhydride, especially maleic anhydride and hexahydrophthalic anhydride.

10

Glycidyl ethers which lead to the fragments with the index c, specified in the formulae (Ia) and (II), are preferably compounds of the general formula (IV)



Formula (IV)

with R^{11} as defined above.

15

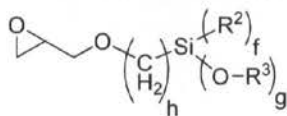
R^{11} is preferably a methyl, ethyl, isobutyl, tert-butyl, hexyl, octyl, 2-ethylhexyl, $\text{C}(\text{O})\text{---}(\text{CH}_2)_5\text{---}\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (radical from neodecanoic acid, available for example as Cardura E 10 P from Momentive), $\text{C}_{12}/\text{C}_{14}$, phenyl, cresyl or tert-butylphenyl group and/or an allyl group, more preferably an allyl, cresyl, 2-ethylhexyl, $\text{---}\text{C}(\text{O})\text{---}(\text{CH}_2)_5\text{---}\text{C}(\text{CH}_3)_3$ or $\text{C}_{12}/\text{C}_{14}$ group. Employed with particular preference are 2-ethylhexyl glycidyl ether (available for example as Grilonit RV 1807, Grilonit RV 1807 4.1 or IPOX RD 17) and $\text{C}_{12}\text{---}\text{C}_{14}$ -glycidyl ether (available for example as Ipox® RD 24).

20

25

Depending on the epoxide-functional alkoxy silane used and on any further monomers employed, modified alkoxylation products of formula (I) can be prepared, and also mixtures of any desired construction.

Alkylene oxide compounds which may be used and which lead to the fragments with the index a, specified in the formulae (Ia) and (II), may preferably conform to the general formula (V)



Formula (V)

30

where f, g, h, R^2 and R^3 are as defined above.

35

A non-exhaustive collection of alkoxy silanes with epoxide groups substitution, of formula (V), encompasses, for example, 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane, 3-glycidyloxypropyltriethoxysilane, 3-glycidyloxypropyltripropoxysilane, 3-glycidyloxypropyltriisopropoxysilane, bis(3-glycidyloxypropyl)dimethoxysilane, bis(3-glycidyloxypropyl)diethoxysilane, 3-glycidyloxyhexyltrimethoxysilane, 3-glycidyloxyhexyltriethoxysilane, 3-glycidyloxypropylmethyldimethoxysilane, 3-glycidyloxypropylethyldiethoxysilane.

201500316

- 16 -

Compounds of the formula (V) used with preference in the process of the invention are 3-glycidyoxypropyltrimethoxysilane or triethoxysilane, which are available, for example, under the trade names DYNASYLAN® GLYMO and DYNASYLAN® GLYEO respectively (trademarks of Evonik Degussa GmbH). Particularly preferred is the use of glycidyoxypropyltriethoxysilane, since in this way it is possible to prevent emissions of methanol in application as moisture-crosslinking components.

The compounds which can be used as starter (B) and correspond to the R^1 radical of the formula (Ia) are understood in the context of the present invention to mean substances which can be the end group of the final alkoxysilyl-modified polymer.

The radical R^1 originates preferably from a compound that contains hydroxyl groups and is of the formula (VI)



Formula (VI)

with $R^1 = R^x-O-$ and $R^x =$ organic radical which can optionally have one or more alkoxysilyl groups, and in which the hydrogen shown in formula (VI) is thus part of the hydroxyl group. Preference is given to using compounds having molar masses of 31 to 10 000 g/mol, more preferably 50 to 2000 g/mol, more particularly 60 to 200 g/mol. These compounds can be used in any desired mixtures with one another or as pure substances. It is also possible to use hydroxyl compounds having pendant substitution by substituents containing alkoxysilyl groups, or having direct substitution by alkoxysilyl groups, such as in particular the silyl polyethers described in EP 2093244, as starter compounds.

The compound of the formula (VI) used in the process of the invention is preferably selected from the group of alcohols, polyetherols or phenols. It is advantageous to use low molecular mass polyetherols having molar masses of 50 to 2000 g/mol, which have in turn been prepared beforehand either by alkali-catalysed or DMC-catalysed alkoxylation.

As well as compounds with aliphatic and cycloaliphatic OH groups, any desired compounds with OH functions are suitable. These include, for example, phenol, alkylphenols and arylphenols.

Starters (A) used with preference are compounds having molar masses of 62 to 10 000 g/mol, preferably 92 to 7000 g/mol, more preferably 122 to 5000 g/mol and very preferably 2000 to 4000 g/mol. The starter compounds can be used in any desired mixtures with one another or as pure substances. It is also possible to use hydroxyl compounds having pendant substitution by substituents containing alkoxysilyl groups, or having direct substitution by alkoxysilyl groups, such as the silyl polyethers described in EP 2093244 in particular, as starter compounds. Starter compounds used advantageously are low molecular mass polyetherols having molar masses of 62 to 4000 g/mol, which have in turn been prepared beforehand by DMC-catalysed alkoxylation.

201500316

- 17 -

As well as compounds with aliphatic and cycloaliphatic OH groups, any desired compounds with OH functions are suitable. These include, for example, bisphenols, for example bisphenol A, as starter compounds.

- 5 The mean molar masses M_w of the alkoxylation products H-D-H from process step (1) are preferably between 2000 and 25 000 g/mol, preferably between 4000 and 20 000 g/mol and more preferably from 6000 to 15 000 g/mol. Preferably, the alkoxylation products H-D-H from process step (1) are liquid at room temperature.
- 10 The mean molar masses M_w of the alkoxylation products H-M from process step (2) are preferably between 500 and 15 000 g/mol, preferably between 1000 and 10 000 g/mol and more preferably from 1500 to 5000 g/mol. Preferably, the alkoxylation products H-M from process step (2) are liquid at room temperature.
- 15 The hydrophilicity/hydrophobicity of the moieties M and D in the alkoxylation products of the invention may be adjusted through the choice of suitable starter molecules and/or of suitable comonomers for the alkoxylation.

- 20 It is a feature of the alkoxyisilyl-modified polymers of the formula (I) that, in terms of structural make-up and molar mass, they can be produced in a controlled and reproducible way. The sequence of the monomer units may be varied within wide limits. Epoxide monomers may be incorporated in arbitrarily blocklike fashion arrayed with one another or statistically into the polymer chain. The sequence of the fragments inserted into the resultant polymer chain through the ring-opening reaction of the reaction components is freely permutable among the fragments, in the sense of a possibility for arrangement in
- 25 any desired order, with the restriction that cyclic anhydrides and also carbon dioxide are inserted statistically, in other words not in homologous blocks, in the polyether structure, and also not directly adjacent to one another.

- 30 The index numbers reproduced here and the value ranges for the indices indicated in the formulae shown here are therefore understood as average values of the possible statistical distribution of the structures and/or mixtures thereof that are actually present. This applies even to those structural formulae which as such, per se, are reproduced exactly, such as for formula (Ia) and/or (II), for example.

- 35 Depending on the epoxide-functional alkoxysilane used and any further monomers employed, and also any carbon dioxide, it is possible to obtain ester-modified or carbonate-modified alkoxyisilyl polyethers. The alkoxyisilyl unit in the compound of the formulae (Ia) and (II) is preferably a trialkoxyisilyl unit, more particularly triethoxyisilyl unit.

- 40 As shown by ^{29}Si NMR and GPC investigations, the process-related presence of chain-end OH groups means that transesterification reactions on the silicon atom are possible not only during the DMC-catalysed preparation but also, for example, in a subsequent process step. In that case, formally, the alkyl

201500316

- 18 -

radical R^3 bonded to the silicon via an oxygen atom is replaced by a long-chain, modified alkoxysilyl polymer radical. Bimodal and multimodal GPC plots demonstrate that the alkoxylation products include not only the untransesterified species, as shown in formula (I), but also those with twice, in some cases three times, or even four times the molar mass.

5

The alkoxylation products therefore constitute mixtures, which may also include compounds in which the sum of the indices $f + g$ in the formulae (Ia) and (II) is on average less than 3, since some of the OR groups may be replaced by silyl polyether groups. The compositions therefore comprise species which are formed on the silicon atom with elimination of R^3 -OH and condensation reaction with the reactive OH group of a further molecule of the formulae (Ia) and/or (II). This reaction may proceed repeatedly until, for example, all of the R^3O groups on the silicon have been replaced by further molecules of the formulae (Ia) and/or (II). The presence of more than one signal in typical ^{29}Si NMR spectra for these compounds underlines the occurrence of silyl groups with different substitution patterns.

10

15

The stated values and preference ranges for the indices $a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, t, u, v, w$ and y in the compounds of the formulae (I), (Ia) and (II) should therefore be understood as average values across the various, individually intangible species. The diversity of chemical structures and molar masses is also reflected in the broad molar mass distributions of M_w/M_n of mostly ≥ 1.5 , which are typical for alkoxysilyl-modified polymers of the formula (I) and entirely unusual for conventional DMC-based polyethers.

20

Inseparably connected with the process for alkoxylation of epoxy-functional alkoxysilanes that is set out in EP 2 093 244 is the feature that on the chain terminus or on the chain termini there is always an OH functionality, originating from the epoxide ring opening of the last respective epoxide monomer, with attachment to the OH-functional end of the growing chain.

25

The products of the invention can be prepared in a variety of ways, in particular by processes which follow the processes described in EP 2 093 244, EP 2415796 (US 2012/028022) or EP 2415797 (US 2012/029090). The alkoxylation products of the invention are preferably prepared by the process of the invention as described below.

30

The preferred process of the invention for preparation of such polymers comprises the steps of

35

- (1) reacting at least one dihydroxy-functional starter (A) selected from the group of the alcohols or polyetherols with at least one alkylene oxide and at least one epoxide bearing alkoxysilyl groups,
- (2) reacting at least one monohydroxy-functional starter (B) selected from the group of the alcohols or polyetherols with at least one alkylene oxide and at least one epoxide bearing alkoxysilyl groups, and
- (3) reacting the products from process steps (1) and (2) with at least one diisocyanate and optionally further reactants.

40

201500316

- 19 -

The preferred configuration of process step (1) is described hereinafter:

5 In process step (1), a DMC-catalysed alkoxylation of a starter (A) with compounds having epoxy groups (alkylene oxides and glycidyl ethers) is conducted.

10 In order to start the alkoxylation reaction according to the process of the invention, the starting mixture, consisting of one or more starters (A) and the double metal cyanide catalyst, which optionally has been suspended beforehand in a suspension medium, is charged to the reactor.

Suspension media utilized may be either a polyether or inert solvents or else, advantageously, one or more starting compounds, or alternatively a mixture of both components.

15 Propylene oxide or at least one other epoxide compound is metered into the starting mixture introduced. To start the alkoxylation reaction and to activate the double metal cyanide catalyst, generally only some of the total amount of epoxide to be metered in is initially added. The molar ratio of epoxide to the reactive groups in the starter, more particularly to the OH groups in the starting mixture, is in the starting phase preferably between 0.1:1 to 10:1, preferably between 0.2:1 to 5:1, preferably between 0.4:1 to 3:1. It may be advantageous if, before the epoxide is added, any reaction-inhibiting substances that may be present
20 are removed from the reaction mixture, by means of distillation, for example, optionally under reduced pressure.

The start of the exothermic reaction may be detected by monitoring pressure and/or temperature for example. In the case of gaseous alkylene oxides, a sudden drop in pressure in the reactor indicates that
25 the alkylene oxide is being incorporated, that the reaction has thus started and that the end of the start phase has been reached. In the case of non-gaseous glycidyl ethers/esters or epoxy-functional alkoxysilanes, the onset of the reaction is indicated by the enthalpy change which occurs.

30 After the start phase, i.e. after initialization of the reaction, further alkylene oxide is metered in depending on the molar mass sought. An alternative possibility is to add on an arbitrary mixture of different alkylene oxide compounds and compounds of the formulae (IV) and (V), which may also be added on separately in any order in succession.

35 The reaction may be performed in an inert solvent, for example to reduce the viscosity of the reaction mixture. Suitable inert solvents include hydrocarbons, especially toluene, xylene or cyclohexane. However, this is less preferred.

40 In the products of the invention, the molar ratio of the sum of the metered epoxides, including the epoxides already added in the starting phase, based on the starting compound employed, more particularly based on the number of OH groups in the starting compound employed, is preferably 1 to 10^5 :1, more particularly 1 to 10^4 :1.

201500316

- 20 -

The addition of the alkylene oxide compounds occurs preferably at a temperature of 60 to 250°C, more preferably at a temperature of 90 to 160°C. The pressure at which the alkoxylation takes place is preferably 0.02 bar to 100 bar, more preferably 0.05 to 20 bar and more particularly from 0.2 to 2 bar absolute. By carrying out the alkoxylation at sub-atmospheric pressure it is possible to implement the reaction very safely. The alkoxylation may optionally be carried out in the presence of an inert gas (e.g. nitrogen) or – for producing polyethercarbonates – in the presence of carbon dioxide in this case also at a positive pressure of from preferably 1 to 20 bar absolute.

The cyclic anhydrides or lactones, which can be used for the preparation of ester-modified polyethers, may be added not only in the actual starting phase to the mixture of starter (A) and catalyst, but also at a later point in time, in parallel with the alkylene oxide feed. The comonomers mentioned can also each be metered into the reactor in alternating succession with alkylene oxides.

Here, the molar ratio of the alkylene oxide monomers to cyclic anhydrides may be varied. Based on anhydrides, at least equimolar amounts of alkylene oxide monomers are typically employed. Preference is given to using the alkylene oxides in a molar excess in order to ensure full anhydride conversion.

Lactones may be added during the alkoxylation either in stoichiometric deficiency or excess based on the alkylene oxide monomers.

After the monomer addition and any further reaction to complete the monomer conversion, any residues of unreacted monomer and any further volatile constituents are removed, typically by vacuum distillation, gas stripping or other deodorization methods. Volatile secondary components may be removed either discontinuously (batchwise) or continuously. In the DMC catalysis-based process of the invention, filtration may normally be eschewed.

The process steps may be performed at identical or different temperatures. The mixture of starting substance, DMC catalyst and optionally suspension medium that is charged to the reactor at the start of the reaction may be pretreated by stripping in accordance with the teaching of WO 98/52689 before monomer metering is commenced. This comprises admixing an inert gas with the reaction mixture via the reactor feed and removing relatively volatile components from the reaction mixture by application of negative pressure using a vacuum plant connected to the reactor system. In this simple fashion, substances which may inhibit the catalyst, such as lower alcohols or water for example, can be removed from the reaction mixture. The addition of inert gas and the simultaneous removal of the relatively volatile components may be advantageous particularly at reaction start-up, since the addition of the reactants, or secondary reactions, may also introduce inhibiting compounds into the reaction mixture.

Double metal cyanide catalysts (DMC catalysts) used in the process of the invention are preferably those described in EP 2 093 244, more particularly the DMC catalysts described therein as preferred and particularly preferred, respectively.

201500316

- 21 -

The catalyst concentration in the reaction mixture is preferably from > 0 to 1000 wppm (mass ppm), preferably from > 0 to 500 wppm, more preferably from 0.1 to 300 wppm and most preferably from 1 to 200 wppm. This concentration is based on the total mass of the alkoxylation products formed.

- 5 The catalyst is preferably metered into the reactor only once. The amount of catalyst is to be set such that sufficient catalytic activity is provided for the process. The catalyst may be metered in in solid form or in the form of a catalyst suspension. If a suspension is used, then a particularly suitable suspension medium is the starter. Preferably, however, there is no suspending.
- 10 It may be advantageous if process step (1) of the process of the invention is carried out such that the alkoxylation is carried out in at least three stages. In stage (1a), the starter (A) is reacted with a small amount of propylene oxide in the presence of the DMC catalyst as described above. Subsequently, further propylene oxide is added on until the desired molar mass is attained.
- 15 In stage (1b), further propylene oxide and/or ethylene oxide and optionally one or more of the abovementioned glycidyl ethers of the formula (IV) are added; in stage (1c), one or more of the compounds of the formula (V) is or are added, optionally with further addition of propylene oxide and/or ethylene oxide; stages 2 and 3 may also be combined to form one stage.
- 20 By adding on a mixture of compound of the formula (V) and propylene oxide in stage (1c), the alkoxylation functionality is introduced randomly over the polymer chains/polymer blocks. The sequence in which stages (1b) and (1c) are carried out is arbitrary. Preferably, after stage (1a), stage (1b) is carried out first, before stage (1c) is carried out. Stages (1b) and (1c) may be carried out repeatedly in succession. If stages (1b) and (1c) are carried out a number of times, the alkylene oxides used, and also
- 25 the components of the formulae (IV) and (V), may be the same or different. The detailed process description above serves merely for better illustration, and represents a preferred metering sequence of the reactants. It must not be used to imply any strictly blockwise construction of the alkoxylation-modified polymers of the invention.
- 30 Stage (1a) is carried out preferably at a temperature of 70-160°C, more preferably at 80-150°C, very preferably at a temperature of 100-145°C, especially preferably at 110-130°C. Stage (1b) is carried out preferably at a temperature of 70-160°C, more preferably at 80-150°C, very preferably at a temperature of 100-145°C, especially preferably at 110-130°C. Stage (1c) is carried out preferably at a temperature of 70 – 140°C, more preferably at 75 – 120°C, very preferably at a temperature of 80 – 110°C. If stages (1b)
- 35 and (1c) are combined, the reaction temperature should be adapted to the temperature preferred under stage (1c).
- Monomers are used in process step (1) preferably in the following fractions: 10 to 99.9 wt%, preferably 30 to 99 wt%, especially preferably 40 to 98 wt% of propylene oxide, 0 to 60 wt%, preferably 3 to 40 wt%,
- 40 especially preferably 0 to 20 wt% of ethylene oxide, 0.1 to 15 wt%, preferably 0.5 to 10 wt%, especially

201500316

- 22 -

preferably 1 to 7 wt% of epoxide bearing alkoxysilyl groups, and 0 to 25 wt%, preferably 0.1 to 20 wt%, especially preferably 0 to 10 wt% of further monomers, preferably selected from alkylene oxides other than propylene oxide and ethylene oxide, such as butylene oxide, isobutylene oxide, styrene oxide, and/or further comonomers such as ϵ -caprolactone, phthalic anhydride, glycidyl ethers such as tert-butylphenyl glycidyl ether, C₁₂/C₁₄ fatty alcohol glycidyl ethers and 2-ethylhexyl glycidyl ether, based on the total weight of the monomers used.

The above remarks related to the preferred configuration of process step (1). Described hereinafter is the preferred configuration of process step (2):

Process step (2) is conducted analogously to the above-described process step (1), with the sole difference that starter (B) is used rather than starter (A).

Monomers are used in process step (2) preferably in the following fractions: 10 to 97 wt%, preferably 30 to 95 wt%, especially preferably 50 to 90 wt% of propylene oxide, 0 to 60 wt%, preferably 3 to 40 wt%, especially preferably 0 to 20 wt% of ethylene oxide, 1 to 30 wt%, preferably 3 to 25 wt%, especially preferably 7 to 20 wt% of epoxide bearing alkoxysilyl groups, and 0 to 25 wt%, preferably 0.1 to 20 wt%, especially preferably 0 to 10 wt% of further monomers, preferably selected from alkylene oxides other than propylene oxide and ethylene oxide, such as butylene oxide, isobutylene oxide, styrene oxide, and/or further comonomers such as ϵ -caprolactone, phthalic anhydride, glycidyl ethers such as tert-butylphenyl glycidyl ether, C₁₂/C₁₄ fatty alcohol glycidyl ethers and 2-ethylhexyl glycidyl ether, based on the total weight of the monomers used.

Preferred configuration of process step (3):

The OH-functional alkoxysilyl-modified alkoxylation products obtained in process steps (1) and (2) can be converted in process step (3), preferably reacted with diisocyanates to give the inventive alkoxysilyl-modified polymers, especially of formula (I).

In a particularly preferred embodiment of the process, process step (3) is conducted in two stages. In the first stage (3a) the alkoxylation product H-D-H from process step (1) is first reacted with a diisocyanate so as to form an NCO-functional intermediate, which is then reacted in the second stage (3b) with the monohydroxy-functional alkoxylation product H-M from process step (2) to give the final polymer.

Preferably, in process step (3) of the process of the invention, the diisocyanates are used in a molar excess relative to the OH groups of the polyethers from process step (1) H-D-H and, in addition, the polyethers from process step (2) H-M are used in a molar excess relative to the isocyanates present in the reaction mixture.

In a particularly preferred embodiment of the process of the invention, in process step (3), the reactants are used in such a way that equimolar ratios of isocyanate groups in the diisocyanates used and the totality of OH groups in the polyethers from process steps (1) and (2) (H-D-H + H-M) are reacted.

201500316

- 23 -

In a further particularly preferred embodiment of the process of the invention, in process step (3b), mixtures of compounds H-M consisting of alkoxylation products from process step (2) and compounds H-M bearing no alkoxy silyl functions are used.

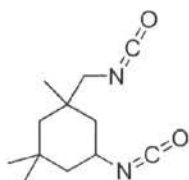
- 5 The stoichiometric ratios of OH group to isocyanate groups chosen in stage (3a) determine the number of UR fragments in the final product.

10 In stage (3b), the unreactive isocyanate groups are preferentially reacted with molecules H-M. The reaction with the molecule H-M corresponds to an end-capping process. The aim with this reaction step is to cause preferably all of the isocyanate groups to be consumed by reaction.

Process step (3) of the process of the invention for preparing alkoxy silyl-modified polymers of formula (I) is carried out preferably with isophorone diisocyanate in the presence of a transition metal catalyst, and is described in detail in German patent application DE 102012203737 A1. In principle, however, all known diisocyanates are suitable as compounds containing isocyanate groups. Within the context of the teaching of the invention, preference is given, for example, to aromatic, aliphatic and cycloaliphatic diisocyanates having a number-average molar mass of below 800 g/mol. Examples usable advantageously include diisocyanates from the group of toluene 2,4-/2,6-diisocyanate (TDI), methyldiphenyl diisocyanate (MDI), triisocyanatononane (TIN), naphthyl diisocyanate (NDI), 4,4'-diisocyanatodicyclohexylmethane, 3-isocyanatomethyl-3,3,5-trimethylcyclohexyl isocyanate (isophorone diisocyanate = IPDI), tetramethylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate (HDI), 2-methylpentamethylene diisocyanate, 2,2,4-trimethylhexamethylene diisocyanate (THDI), dodecamethylene diisocyanate, 1,4-diisocyanatocyclohexane, 4,4'-diisocyanato-3,3'-dimethyldicyclohexylmethane, 4,4'-diisocyanatodicyclohexylpropane(2,2), 3-isocyanatomethyl-1-methyl-1-isocyanatocyclohexane (MCI), 1,3-diisooctylcyanato-4-methylcyclohexane, 1,3-diisocyanato-2-methylcyclohexane and $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetramethyl-m- or -p-xylylene diisocyanate (TMXDI), and mixtures consisting of these compounds.

30 Preferred diisocyanates used for the preparation of the alkoxy silyl-modified polymers of formula (I) may be hexamethylene diisocyanate (HDI), isophorone diisocyanate (IPDI) and/or 4,4'-diisocyanatodicyclohexylmethane; in particular, isophorone diisocyanate (IPDI) may preferably be used.

The exact structure of isophorone diisocyanate is shown in formula (VII).



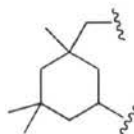
35

Formula (VII)

201500316

- 24 -

Thus, after the reaction of the isophorone diisocyanate, in a particularly preferred execution of process step (3) of the process of the invention, the isophorone fragment D^C shown in formula (VIII) is obtained in the final alkoxyisilyl-modified polymer.



Formula (VIII)

The documents EP 2415797 (US 2012/029090), the disclosure content of which is hereby referred to, especially with regard to the structures and processes disclosed therein, and especially the processes disclosed therein, should hereby be considered in full to form part of this description.

It may be advantageous if process step (3) is carried out such that > 40 wt%, preferably > 60 wt% and more preferably > 85 wt% of the alkoxyisilyl-modified polymers of formula (I) obtained no longer have a free OH group.

The alkoxyisilyl-modified polymers of the invention may be used, for example, for producing curable compositions.

It is a feature of curable compositions of the invention that they comprise one or more of the above-described inventive alkoxyisilyl-modified polymers of the formula (I) and at least one curing catalyst.

It may be advantageous if the curable compositions of the invention comprise only alkoxyisilyl-modified polymers of the formula (I) with $i = 2$, $j = 1$ to 4, $u = (j + 1)$ and $v = 0$ to 4 as defined above, and no alkoxylation products of the formula (I) in which $i = 0$, $j = 1$, $u = 0$ and $v = 0$.

It may also be advantageous if the curable compositions of the invention comprise, as well as alkoxyisilyl-modified polymers of the formula (I) with $i = 2$, $j = 1$ to 4, $u = (j + 1)$ and $v = 0$ to 4 as defined above, also those alkoxylation products of the formula (I) in which $i = 0$, $j = 1$, $u = 0$ and $v = 0$. Where both kinds of alkoxyisilyl-modified polymers or alkoxylation products are present in the curable compositions of the invention, the mass ratio (ratio of the parts by mass) of alkoxyisilyl-modified polymers of the formula (I) with $i = 1$ to 2, $j = 1$ to 4, $u = (j + 1)$ and $v = 0$ to 4 to alkoxylation products of the formula (I) in which $i = 0$, $j = 1$, $u = 0$ and $v = 0$ is from 100:> 0 to 10:90, preferably between 95:5 and 15:85 and more preferably between 80:20 and 30:70. Preferably, the alkoxylation products of the formula (I) in which $i = 0$, $j = 1$, $u = 0$ and $v = 0$ also have ethoxyisilyl groups, preferably triethoxyisilyl groups, predominantly or exclusively, preferably exclusively, as their alkoxyisilyl groups.

The fraction of the alkoxyisilyl-modified polymers of the invention in the curable compositions of the invention is preferably from 10 to less than 90 wt%, preferably from 15 to 70 wt% and more preferably

201500316

- 25 -

from 20 wt% to 65 wt%.

Curing catalysts used (for the crosslinking or polymerization of the composition of the invention or for the chemical attachment thereof to particle surfaces or macroscopic surfaces) may be the catalysts typically employed for the hydrolysis and condensation of alkoxysilanes. Curing catalysts employed with preference are organotin compounds, such as, for example, dibutyltin dilaurate, dibutyltin diacetylacetonate, dibutyltin diacetate, dibutyltin dioctoate, or dioctyltin dilaurate, dioctyltin diacetylacetonate, dioctyltin diketanoate, dioctylstannoxane, dioctyltin dicarboxylate, dioctyltin oxide, preferably dioctyltin diacetylacetonate, dioctyltin dilaurate, dioctyltin diketanoate, dioctylstannoxane, dioctyltin dicarboxylate, dioctyltin oxide, more preferably dioctyltin diacetylacetonate and dioctyltin dilaurate. Also used, furthermore, may be zinc salts, such as zinc octoate, zinc acetylacetonate and zinc-2-ethylcaproate, or tetraalkylammonium compounds, such as N,N,N-trimethyl-N-2-hydroxypropylammonium hydroxide, N,N,N-trimethyl-N-2-hydroxypropylammonium 2-ethylhexanoate or choline 2-ethylhexanoate. Preference is given to the use of zinc octoate (zinc 2-ethylhexanoate) and of the tetraalkylammonium compounds, particular preference to that of zinc octoate. Use may further be made of bismuth catalysts as well, e.g. Borch[®] catalysts, titanates, e.g. titanium(IV) isopropoxide, iron(III) compounds, e.g. iron(III) acetylacetonate, aluminium compounds, such as aluminium triisopropoxide, aluminium tri-sec-butoxide and other alkoxides and also aluminium acetylacetonate, calcium compounds such as calcium disodium ethylenediamine tetraacetate or calcium diacetylacetonate, or else amines, e.g. triethylamine, tributylamine, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene, N,N-bis(N,N-dimethyl-2-aminoethyl)methylamine, N,N-dimethylcyclohexylamine, N,N-dimethylphenylamine, N-ethylmorpholine etc. Organic or inorganic Brønsted acids as well, such as acetic acid, trifluoroacetic acid, methanesulphonic acid, p-toluenesulphonic acid or benzoyl chloride, hydrochloric acid, phosphoric acid, its monoesters and/or diesters, such as butyl phosphate, (iso)propyl phosphate, dibutyl phosphate, etc., for example, are suitable as catalysts. It is of course also possible to employ combinations of two or more catalysts.

The fraction of the curing catalysts in the composition of the invention is preferably from 0.1 wt% to 5 wt%, more preferably from 0.15 to 2 wt% and very preferably from 0.2 to 0.75 wt%, based on the overall composition.

The composition of the invention may comprise further adjuvants selected from the group of plasticizers, fillers, solvents, adhesion promoters, additives for modifying the flow behaviour, known as rheology additives, and drying agents, more particularly chemical moisture-drying agents.

The composition of the invention preferably comprises one or more adhesion promoters and/or one or more drying agents, more particularly chemical moisture-drying agents.

As adhesion promoters it is possible for the adhesion promoters known from the prior art, more particularly aminosilanes to be present in the composition of the invention. Adhesion promoters which can

201500316

- 26 -

be used are preferably compounds which bear alkoxysilyl groups and which additionally possess primary or secondary amine groups, vinyl groups, thiol groups, aryl groups or alternatively oxirane groups, such as 3-aminopropyltrimethoxysilane (Dynasylan[®] AMMO (Evonik)), N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane (Dynasylan[®] DAMO (Evonik)), N-(n-butyl)aminopropyltrimethoxysilane (Dynasylan[®] 1189 (Evonik)),

3-mercaptopropyltrimethoxysilane (Dynasylan[®] MTMO, Evonik), 3-glycidyloxypropyltriethoxysilane (Dynasylan[®] GLYEO, Evonik), 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane (Dynasylan[®] GLYMO, Evonik), phenyltrimethoxysilane (Dynasylan[®] 9165 or Dynasylan[®] 9265, Evonik) or oligomeric amino/alkyl-alkoxysilanes such as, for example, Dynasylan[®] 1146 (Evonik), in each case alone or in a mixture.

Adhesion promoters preferably present are, for example, 3-aminopropyltriethoxysilane (Geniosil[®] GF 93 (Wacker), Dynasylan[®] AMEO (Evonik[®])) and/or (3-aminopropyl)methyldiethoxysilane (Dynasylan[®] 1505 (Evonik[®])), 3-aminopropyltrimethoxysilane (Dynasylan[®] AMMO (Evonik)), N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane (Dynasylan[®] DAMO (Evonik)), Dynasylan[®] 1146 (Evonik), more preferably 3-aminopropyltriethoxysilane, 3-aminopropyltrimethoxysilane, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane, Dynasylan[®] 1146, and especially preferably 3-aminopropyltrimethoxysilane, 3-aminopropyltriethoxysilane, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane and Dynasylan[®] 1146.

The fraction of the adhesion promoters in the composition of the invention is preferably from greater than 0 to 5 wt%, more preferably from 0.5 to 4 wt% and very preferably from 1 to 2.5 wt%, based on the overall composition.

It may be advantageous if the composition of the invention comprises a drying agent, in order, for example to bind moisture or water introduced by formulation components, or incorporated subsequently by the filling operation or by storage. Drying agents which can be used in the compositions of the invention are in principle all of the drying agents known from the prior art. Chemical drying agents which can be used include, for example, vinyltrimethoxysilane (Dynasylan[®] VTMO, Evonik or Geniosil[®] XL 10, Wacker AG), vinyltriethoxysilane (Dynasylan[®] VTEO, Evonik or Geniosil[®] GF 56, Wacker), vinyltriacetoxysilane (Geniosil[®] GF 62, Wacker), N-trimethoxysilylmethyl O-methylcarbamate (Geniosil[®] XL 63, Wacker), N-dimethoxy(methyl)silylmethyl O-methylcarbamate, N-methyl[3-(trimethoxysilyl)propyl]carbamate (Geniosil[®] GF 60, Wacker), vinyl dimethoxymethylsilane (Geniosil[®] XL 12, Wacker), vinyltris(2-methoxyethoxy)silane (Geniosil[®] GF 58, Wacker), bis(3-triethoxysilylpropyl)amine (Dynasylan[®] 1122, Evonik), bis(3-trimethoxysilylpropyl)amine (Dynasylan[®] 1124), N-dimethoxy(methyl)silylmethyl O-methylcarbamate (Geniosil[®] XL 65, Wacker) or oligomeric vinylsilanes such as, for example, Dynasylan[®] 6490 and Dynasylan[®] 6498 (both acquirable from Evonik) alone or in a mixture. Preference is given to using vinyltrimethoxysilane (Dynasylan[®] VTMO, Evonik or Geniosil[®] XL 10, Wacker AG), vinyltriethoxysilane (Dynasylan[®] VTEO, Evonik or Geniosil[®] GF 56, Wacker) as drying agents. As a chemical moisture-drying agent, the composition of the invention comprises preferably vinyltrimethoxysilane (Dynasylan[®] VTMO, Evonik or Geniosil[®] XL 10, Wacker AG). Furthermore, in addition to or as an alternative to the chemical drying, a physical drying agent may be used, such as zeolites, molecular sieves, anhydrous sodium sulphate or anhydrous magnesium sulphate, for example.

201500316

- 27 -

The fraction of the drying agent in the composition of the invention is preferably from greater than 0 to 5 wt%, more preferably from 0.2 to 3 wt%, based on the overall composition.

- 5 The composition of the invention may comprise one or more adjuvants selected from the group of plasticizers, fillers, solvents and additives for adapting the flow behaviour (rheology additives).

The plasticizers may for example be selected from the group of the phthalates, the polyesters, alkylsulphonic esters of phenol, cyclohexanedicarboxylic esters, or else of the polyethers. Plasticizers
10 used are only those compounds which are different from the alkoxylation products of the invention of the formula (I).

If plasticizers are present in the composition of the invention, the fraction of the plasticizers in the composition of the invention is preferably from greater than 0 wt% to 90 wt%, more preferably 2 wt% to
15 70 wt%, very preferably 5 wt% to 50 wt%, based on the overall composition.

Fillers which can be used are, for example, precipitated or ground chalk, inorganic carbonates in general, precipitated or ground silicates, precipitated or fumed silicas, glass powders, hollow glass beads (known as bubbles), metal oxides, such as TiO_2 , Al_2O_3 , for example, natural or precipitated barium sulphates,
20 reinforcing fibres, such as glass fibres or carbon fibres, long or short fibre wollastonites, cork, carbon black or graphite. With advantage it is possible to use hydrophobized fillers, since these products exhibit lower introduction of water and improve the storage stability of the formulations.

If fillers are present in the composition of the invention, the fraction of the fillers in the composition of the invention is preferably from 1 to 70 wt% based on the overall composition, with concentrations of 30 to
25 65 wt% being particularly preferred for the fillers stated here, with the exception of the fumed silicas. If fumed silicas are used, a particularly preferred fumed silica fraction is from 2 to 20 wt%.

As rheology additives, preferably present in addition to the filler, it is possible to select from the group of
30 the amide waxes, acquirable for example from Cray Valley under the brand name Crayvallac[®], hydrogenated vegetable oils and fats, fumed silicas, such as Aerosil[®] R202 or R805 (both acquirable from Evonik) or Cab-O-Sil[®] TS 720 or TS 620 or TS 630 (sold by Cabot), for example. If fumed silicas are already being used as a filler, there may be no need to add a rheology additive.

35 If rheology additives are present in the composition of the invention, the fraction of the rheology additives in the composition of the invention, depending on the desired flow behaviour, is preferably from greater than 0 wt% to 10 wt%, more preferably from 2 wt% to 6 wt%, based on the overall composition.

40 The compositions of the invention may comprise solvents. These solvents may serve, for example, to lower the viscosity of the uncrosslinked mixtures, or may promote flow onto the surface. Solvents

201500316

- 28 -

contemplated include in principle all solvents and also solvent mixtures. Preferred examples of such solvents are ethers such as, tert-butyl methyl ether, esters, such as ethyl acetate or butyl acetate or diethyl carbonate, and also alcohols, such as methanol, ethanol and also the various regioisomers of propanol and of butanol, or else glycol types, which are selected according to the specific application.

5 Furthermore, aromatic and/or aliphatic solvents may be employed, including halogenated solvents as well, such as dichloromethane, chloroform, carbon tetrachloride, hydrofluorocarbons (FREON), etc., and also inorganic solvents such as, for example, water, CS₂, supercritical CO₂ etc.

10 As and when necessary, the compositions of the invention may further comprise one or more substances selected from the group encompassing co-crosslinkers, flame retardants, deaerating agents, antimicrobial and preservative substances, dyes, colorants and pigments, frost preventatives, fungicides and/or reactive diluents and also complexing agents, spraying assistants, wetting agents, fragrances, light stabilizers, radical scavengers, UV absorbers and stabilizers, especially stabilizers against thermal and/or chemical exposures and/or exposures to ultraviolet and visible light.

15 UV stabilizers used may be, for example, known products based on hindered phenolic systems. Light stabilizers used may be, for example, those known as HALS amines. Examples of stabilizers which can be used are the products or product combinations known to the skilled person, comprising for example Tinuvin® stabilizers (BASF), such as Tinuvin® stabilizers (BASF), as for example Tinuvin® 1130, Tinuvin®
20 292 or else Tinuvin® 400, preferably Tinuvin® 1130 in combination with Tinuvin® 292. The amount in which they are used is guided by the degree of stabilization required.

In addition, the curable compositions may be admixed with co-crosslinkers in order to boost mechanical hardness and reduce the propensity to flow. Such co-crosslinkers are typically substances capable of
25 providing 3, 4 or more crosslinkable groups. Examples in the context of this invention are 3-aminopropyltriethoxysilane, tetramethoxysilane or tetraethoxysilane.

Preferred curable compositions of the invention comprise at least one alkoxylation product of the formula (I) and a plasticizer, a filler, an adhesion promoter, a drying agent or a (curing) catalyst.

30 Particularly preferred compositions of the invention have from 10 to 90 wt% or less than 80 wt%, based on the overall composition, of alkoxysilyl-modified polymers of the formula (I), which preferably have an average of between 2.0 and 8.0 ethoxysilyl functions per alkoxysilyl-modified polymer of the formula (I), from 0.3 wt% to 5.0 wt%, preferably from 0.5 wt% to 4.0 wt% and more preferably from 1.0 wt% to
35 2.5 wt%, based on the overall composition, of adhesion promoter, less than 30 wt%, based on the overall composition, of plasticizer, from 1 to 70 wt%, based on the overall composition, of fillers, from 0.2 to 3.0 wt%, based on the overall composition, of chemical moisture-drying agents, and from 0.1 wt% to 5.00 wt%, preferably 0.2 to 3.00 wt%, based on the overall composition, of curing catalysts. In the case of especially preferred compositions, the stated fractions of the formulation ingredients are selected such
40 that the sum total of the fractions adds up to 100 wt%.

201500316

- 29 -

The compositions of the invention may be, for example, adhesives or sealants, or may be used for producing an adhesive or sealant.

5 The composition of the invention, more particularly the composition of the invention thus obtained, cures within time periods comparable with existing commercially available and industrially employed products, and also undergoes very good depthwise crosslinking if applied in relatively thick films. The flank adhesion and attachment to different substrates, such as steel, aluminium, various plastics and mineral substrates, such as stone, concrete and mortar, for example, are particularly good.

10

The compositions of the invention may be used in particular for reinforcing, levelling, modifying, adhesively bonding, sealing and/or coating of substrates. Suitable substrates are, for example, particulate or sheetlike substrates, in the construction industry or in vehicle construction, structural elements, components, metals, especially construction materials such as iron, steel, including stainless steel, and
15 cast iron, ceramic materials, especially based on solid metal oxides or non-metal oxides or carbides, aluminium oxide, magnesium oxide or calcium oxide, mineral or organic substrates, especially cork and/or wood, mineral substrates, chipboard and fibreboard made from wood or cork, composite materials such as, for example, wood composite materials such as MDF boards (medium-density fibreboard), WPC articles (wood plastic composites), chipboard, cork articles, laminated articles, ceramics, and also natural
20 fibres and synthetic fibres (and substrates comprising them), or mixtures of different substrates. With particular preference the compositions of the invention are used in the sealing and/or coating of particulate or sheetlike substrates, in the construction industry or in vehicle construction, for the sealing and adhesive bonding of structural elements and components, and also for the coating of porous or non-porous, particulate or sheetlike substrates, for the coating or modification of surfaces and for applications
25 on metals, particularly on construction materials such as iron, steel, including stainless steel, and cast iron, for application on ceramic materials, especially based on solid metal oxides or non-metal oxides or carbides, aluminium oxide, magnesium oxide or calcium oxide, on mineral substrates or organic substrates, especially on cork and/or wood, for the binding, reinforcement and levelling of uneven, porous or fractious substrates, such as for example, mineral substrates, for example, chipboard and fibreboard
30 made from wood or cork, composite materials, for example wood composites such as MDF boards (medium-density fibreboard), WPC articles (wood plastic composites), chipboard, cork articles, laminated articles, ceramics, but also natural fibres and synthetic fibres, or mixtures of different substrates.

35 As a result of this broad spectrum of adhesion, they are also suitable for the bonding of combinations of materials comprising the substrates stated. In this context it is not critical whether the surfaces are smooth or roughened or porous. Roughened or porous surfaces are preferred, on account of the greater area of contact with the adhesive.

40 The compositions of the invention are applied preferably in a temperature range of 10°C-40°C and also cure effectively under these conditions. In view of the moisture-dependent curing mechanism, a relative

201500316

- 30 -

atmospheric humidity of min. 35% to max. 75% is particularly preferred for effective curing. The cured adhesive bond (composition) can be used within a temperature range of -10°C to 80°C. The adhesive bonds produced with the compositions of the invention are resistant to water at $T < 60^{\circ}\text{C}$ and to non-swelling solvents. The adhesive bond is not resistant to solvents which swell the formulation, such as methanol, ethanol, toluene, tetrahydrofuran, acetone or isopropanol, for example.

Swellability by ethanol, which is formed during the crosslinking reaction of the alkoxylation products, is a fundamental prerequisite, since the ethanol formed does not hinder curing even within large, extensive bonds. It is transported away to the edges, where it evaporates. Accordingly, rapid curing of the extensive bond is ensured with the formulations of the invention.

The use of the curable compositions of the invention, as described above, for adhesive and/or sealant applications,

the use of the alkoxy-silyl-modified polymers of the invention, as described above, for strengthening, levelling, modifying, adhesively bonding, sealing and/or coating substrates,

and the use of the alkoxy-silyl-modified polymers of the invention, as described above, in curable compositions, for improvement of tear propagation resistance, are further subject-matter of this invention.

The examples presented below illustrate the present invention by way of example, without any intention of restricting the invention, the scope of application of which is apparent from the entirety of the description and the claims, to the embodiments specified in the examples.

Examples:

General remarks:

The viscosity was determined in a shear rate-dependent manner at 25°C with the MCR301 rheometer from Anton Paar in a plate/plate arrangement with a gap width of 1 mm. The diameter of the upper plate was 40 mm. The viscosity at a shear rate of 10 s^{-1} was read off and is set out in Tables 1 and 2.

Examples 1 to 6: Synthesis of PPG-based alkoxy-silyl-modified polyethers according to process step (1) of the process of the invention:

A 5 litre autoclave was charged with the appropriate amount of PPG 2000 (600-900 g according to the example), and 100 ppm (based on the total batch) of a zinc hexacyanocobaltate double metal cyanide catalyst were added. The reactor was inertized by injecting nitrogen to 3 bar and then decompressing to standard pressure. This operation was repeated twice more. While stirring, the contents of the reactor were heated to 130°C and evacuated to about 20 mbar to remove volatile components. After 30 minutes, the catalyst was activated by the metered introduction into the evacuated reactor of 80 g of propylene

201500316

- 31 -

oxide. The internal pressure rose initially to about 0.8 bar. After a few minutes there was onset of reaction, as evident from a spontaneous drop in the reactor pressure. Then the necessary amount(s) of propylene oxide and/or ethylene oxide were metered in to achieve the structure of the 1st block specified in Table 1. This was followed by further reaction for one hour, during which the temperature was lowered to 95°C. At this temperature, a mixture of Dynasylan® GLYEO (3-glycidyloxypropyltriethoxysilane, from Evonik) and propylene oxide was then metered in continuously so as to give the structure of the second block specified in Table 1, and the temperature remained constant. After further reaction for another one hour, deodorization was carried out by application of a pressure ($P < 100$ mbar) in order to remove residues of unreacted alkylene oxide. Then 500 ppm of Irganox® 1135 (from BASF) were stirred in for 15 minutes. All the products obtained were colourless and homogeneous. The respective molar ratios of the reactants employed, relative to 1 mol of starter, can be seen in table 1.

Examples 7 and 8: Synthesis of BPG-based alkoxysilyl-modified polyethers according to process step (2) of the process of the invention:

A 5 litre autoclave was charged with the appropriate amount of BPG 400 (250-500 g according to the example), and 150 ppm (based on the total batch) of a zinc hexacyanocobaltate double metal cyanide catalyst were added. The reactor was inertized by injecting nitrogen to 3 bar and then decompressing to standard pressure. This operation was repeated twice more. While stirring, the contents of the reactor were heated to 130°C and evacuated to about 20 mbar to remove volatile components. After 30 minutes, the catalyst was activated by the metered introduction into the evacuated reactor of 80 g of propylene oxide. The internal pressure rose initially to about 0.8 bar. After a few minutes there was onset of reaction, as evident from a spontaneous drop in the reactor pressure. Then the necessary amount of propylene oxide was metered in to achieve the structure of the 1st block specified in Table 1. This was followed by further reaction for one hour, during which the temperature was lowered to 95°C. At this temperature, a mixture of Dynasylan® GLYEO (3-glycidyloxypropyltriethoxysilane, from Evonik) and propylene oxide was then metered in continuously so as to give the structure of the second block specified in Table 1, and the temperature remained constant. After further reaction for another one hour, deodorization was carried out by application of a pressure ($P < 100$ mbar) in order to remove residues of unreacted alkylene oxide. Then 500 ppm of Irganox® 1135 (from BASF) were stirred in for 15 minutes. All the products obtained were colourless, homogeneous and of low viscosity. The respective molar ratios of the reactants employed, relative to 1 mol of starter, together with the viscosities, can be seen in table 1.

Table 1: Structure and viscosity of the alkoxysilyl polyethers of Examples 1-8

Structure		1st block	2nd block		Viscosity
Ex.	Starter	n [mol]	n_{GLYEO} [mol]	n_{PO} [mol]	[Pa · s] (at 25°C)
1	PPG 2000*	70 PO	0	103	11.6
2	PPG 2000*	70 PO	1	102	11.3

201500316

- 32 -

3	PPG 2000*	70 PO	2	101	10.5	* polypropylene glycol polyether with an average molecular weight of
4	PPG 2000*	70 PO	2.5	100.5	9.5	
5	PPG 2000*	15 PO + 20 EO/35 PO	2	101	11.1	
6	Desmophen C 2100 ⁺	87 PO	1	102	65.8 ₅	
7	BPG 400**	11	1.5	20	0.27	
8	BPG 400**	15	1.5	62	0.89	

2000 g/mol

10 ** butanol-started polypropylene glycol with an average molar mass of 400 g/mol

+ terminally dihydroxy-functional polycarbonate with an average molecular weight of 2000 g/mol (available from Bayer Material Science)

15 **Synthesis of alkoxysilyl-modified polymers according to process step (3) of the process of the invention (end-capping according to DE 102012203737A1):**

The alkoxylation products prepared in Examples 1-6 were subsequently reacted with IPDI (isophorone diisocyanate) and the alkoxylation products prepared from Examples 7 and 8 according to process step (3) of the invention.

20 **Example 9 (Comparative Example):**

1082 g of alkoxysilyl polyether from Example 1 were introduced and heated to 70°C. Then 36.9 g of IPDI were added, the mixture was stirred for five minutes, and 0.09 g of TIB Kat 216 (dioctyltin dilaurate) was added. The mixture was stirred for 30 min, and 452.9 g of an alkoxysilyl polyether from Example 7 were added. This was followed by stirring for a further 5 hours.

25

Example 10:

2389.9 g of alkoxysilyl polyether from Example 2 were introduced and heated to 70°C. Then 80.5 g of IPDI were added, the mixture was stirred for five minutes, and 0.20 g of TIB Kat 216 (dioctyltin dilaurate) was added. The mixture was stirred for 30 min, and 987.9 g of an alkoxysilyl polyether from Example 7 were added. This was followed by stirring for a further 5 hours.

30

Example 11:

2293.9 g of alkoxysilyl polyether from Example 3 were introduced and heated to 70°C. Then 76.28 g of IPDI were added, the mixture was stirred for five minutes, and 0.20 g of TIB Kat 216 (dioctyltin dilaurate) was added. The mixture was stirred for 30 min, and 935.9 g of an alkoxysilyl polyether from Example 7 were added. This was followed by stirring for a further 5 hours.

35

Example 12:

993.6 g of alkoxysilyl polyether from Example 4 were introduced and heated to 70°C. Then 32.4 g of IPDI were added, the mixture was stirred for five minutes, and 0.09 g of TIB Kat 216 (dioctyltin dilaurate) was

40

201500316

- 33 -

added. The mixture was stirred for 30 min, and 397.9 g of an alkoxysilyl polyether from Example 7 were added. This was followed by stirring for a further 5 hours.

Example 13 (Comparative Example):

5 1284.8 g of alkoxysilyl polyether from Example 4 were introduced and heated to 70°C. Then 42.0 g of IPDI were added, the mixture was stirred for five minutes, and 0.08 g of TIB Kat 216 (dioctyltin dilaurate) was added. The mixture was stirred for 30 minutes and 79.6 g of a polyether of the general formula $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5,6}H$ was added. This was followed by stirring for a further 5 hours.

10 Example 14:

643 g of alkoxysilyl polyether from Example 5 were introduced and heated to 70°C. Then 26 g of IPDI were added, the mixture was stirred for five minutes, and 0.06 g of TIB Kat 216 (dioctyltin dilaurate) was added. The mixture was stirred for 30 min, and 331 g of an alkoxysilyl polyether from Example 7 were added. This was followed by stirring for a further 5 hours.

15

Example 15:

662 g of alkoxysilyl polyether from Example 6 were introduced and heated to 70°C. Then 24.4 g of IPDI were added, the mixture was stirred for five minutes, and 0.06 g of TIB Kat 216 (dioctyltin dilaurate) was added. The mixture was stirred for 30 min, and 314 g of an alkoxysilyl polyether from Example 7 were added. This was followed by stirring for a further 5 hours.

20

Example 16:

482 g of alkoxysilyl polyether from Example 2 were introduced and heated to 70°C. Then 19.2 g of IPDI were added, the mixture was stirred for five minutes, and 0.06 g of TIB Kat 216 (dioctyltin dilaurate) was added. The mixture was stirred for 30 min, and 499 g of an alkoxysilyl polyether from Example 8 were added. This was followed by stirring for a further 5 hours.

25

Performance evaluation:

30

Preparation of the room-temperature-applicable adhesive/sealant formulations:

25.9 wt% of the alkoxysilyl-modified polymer from the respective examples was intensively mixed with 18.1 wt% of diisoundecyl phthalate, 51.1 wt% of precipitated chalk (Socal[®] U1S2, Solvay), 0.5 wt% of titanium dioxide (Kronos[®] 2360, Kronos), 1.4 wt% of adhesion promoter (Dynasylan[®] AMMO, Evonik), 1.1 wt% of drying agent (Dynasylan[®] VTMO, Evonik), 1.5 wt% of an antioxidant/stabilizer mixture (ratio of Irganox[®] 1135 to Tinuvin[®] 1130 to Tinuvin[®] 292 = 1:2:2 ratio) and 0.4 wt% of the curing catalyst (TIB[®] KAT 223, TIB) in a mixer (Speedmixer[®] FVS 600, Hausschild). The completed formulation was transferred to PE cartridges, and was stored for at least 24 hours at room temperature prior to application. Given that the formulations of the alkoxysilyl-modified polymers in the examples stated above were identical in all cases, the discussion of the results has been carried out with identification of the

35

40

201500316

- 34 -

alkoxysilyl-modified polymers utilized as the basis of the formulation.

Determination of tensile stress at break and elongation at break in accordance with DIN 53504:

- 5 The formulation was knife-coated in a film thickness of 2 mm on a PE surface. The films were stored for 7 days at 23°C and 50% relative humidity. S2 dumbbell specimens were then punched from the films with the aid of a cutter and a toggle press.

201500316

- 35 -

The dumbbell specimens thus produced were clamped for testing into a universal testing machine (from Shimadzu), and determinations were made of the tensile stress at break and elongation at break when the specimens were stretched at a constant velocity (200 mm/min).

5 **Determination of tear propagation resistance in accordance with DIN ISO 34-1, Method B, Process (a):**

The formulation was knife-coated in a film thickness of 2 mm on a PE surface. The films were stored for 7 days at 23°C and 50% relative humidity. Angular specimens were then punched from the films with the aid of a cutter and a toggle press.

10 For testing, the angular specimens thus produced were clamped in a universal tester (from Shimadzu), and tear propagation resistance was determined (measurement speed: 500 mm/min).

Determination of tensile shear strength of overlap bonds in accordance with DIN EN 1465

15 Overlap bonds were produced with the prepared formulation. For these bonds, two stainless steel substrates (V2A, 1.4301) were used. The area of the overlap bond was 500 mm²; the layer thickness of the bond was 0.1 mm. The bonds were cured at 23°C and 50% relative humidity. After 21 days, the bonds were clamped into a universal testing machine (from Shimadzu), and a force was exerted on the adhesive bond at a constant rate (10 mm/min) until the bond fractured. Tensile stress at break was
20 ascertained.

Table 2:

Viscosities of the alkoxysilyl-modified polymers and mechanical characteristic values of the cured formulation on an S2 dumbbell and on an overlap bond of two V2A steel plates:

Polymer of example	Viscosity	S2 dumbbell specimen		Angular specimen	Adhesive bond
	[Pas] (at 25°C)	Tensile stress at break [%]	Elongation at break [N/mm ²]	Tear propagation resistance [N/mm]	Tensile stress at break [N/mm ²]
9	70.7	645	1.8	10.2	1.4
10	59.6	362	2.2	14.2	2.4
11	51.8	235	2.2	8.5	2.5
12	39.2	163	2.4	6.5	3.2
13	51.0	213	1.5	4.6	1.6
14	56.2	220	2.2	8.7	2.7
15	111.4	375	2.0	12.8	2.0
16	62.3	420	1.9	7.3	1.7

25

The tensile stress at break of the adhesive bond of Inventive Examples 10-12 and 14-16 is increased throughout compared to the tensile stresses at break of Comparative Examples 9 and 13, which indicates

201500316

- 36 -

higher crosslinking of the polymer network formed.

5 The characteristic values for the S2 dumbbell specimen from Comparative Example 9 reported in Table 2 suggest a similarly good profile of properties to the Inventive Examples 10-12 and 14-16. However, the S2 dumbbell specimen of Comparative Example 9 shows plastic stress-strain characteristics, meaning that it does not have any elastic recovery at all and is thus entirely unsuitable for the envisaged adhesive and/or sealant applications.

10 Compared to the S2 dumbbell specimen of Comparative Example 13, in all cases, the inventive examples achieved a noticeable increase in tear propagation resistance, and in the case of Example 10 actually by more than 200%. Noticeable improvements in tensile stress at break and elongation at break were possible in all cases through the alkoxysilyl-modified polymers of the invention.

201500316

- 1 -

Claims:

1. Alkoxysilyl-modified polymers having a polyether backbone and bearing alkoxysilyl groups both in the central and peripheral regions of the polyether backbone.
2. Alkoxysilyl-modified polymers of formula (I)



Formula (I)

where the M and D fragments are linked not to one another but instead with one another via the UR and/or AP groups, and the UR and AP groups are not linked to one another but instead, accordingly, are linked with one another via the M and D fragments, and the indices are as follows:

$i = 1$ to 2, preferably greater than 1 to 2, more preferably 2,

$j = 1$ to 10; preferably 1 to 8, more preferably 2 to 6; especially preferably ≥ 1 ,

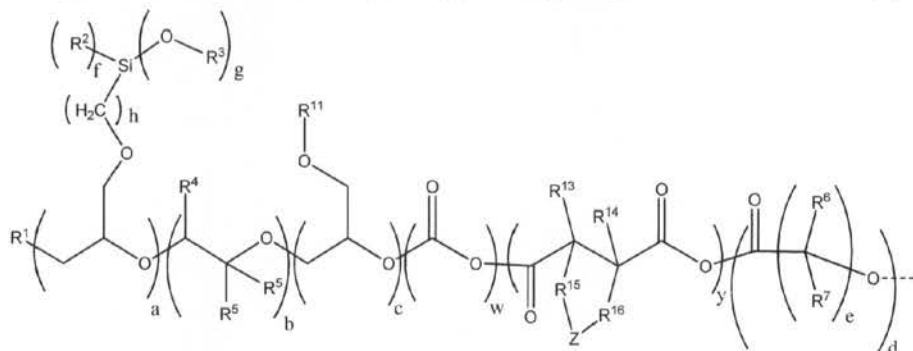
$u = 0$ to 11, preferably 1 to 8, more preferably 2 to 6, more particularly 2 to 4,

$v = 0$ to 6, preferably greater than 0 to 4, more particularly 0.1 to 2,

with the proviso that $u + v \geq 1$,

where

M is independently at each occurrence an alkoxysilyl-modified polyether radical, preferably having 8 to 400 carbon atoms, M especially preferably being a radical of the formula (Ia)



Formula (Ia)

with

$a = 0.1$ to 100, preferably 0.5 to 50, further preferably 1 to 10, more preferably greater than 1 to 5, especially preferably 1, 2 or 3,

$b = 2$ to 1000, preferably 2 to 500, further preferably greater than 2 to 400, especially preferably 10 to 100,

$c = 0$ to 200, preferably 0 to 100, further preferably greater than 0 to 80, especially preferably ≥ 0 to 50,

$d = 0$ to 200, preferably 0 to 100, further preferably greater than 0 to 80, especially preferably ≥ 0 to 50,

201500316

- 2 -

- w = 0 to 200, preferably 0 to 100, further preferably greater than 0 to 80, especially preferably ≥ 0 to 50,
y = 0 to 500, preferably 0 to 300, more preferably 0 to 200 and especially preferably ≥ 0 to 100,
5 e = 1 to 10,
f = 0 to 2,
g = 1 to 3,
with the proviso that $g + f = 3$,
h = 0 to 10, preferably 1 to 6, especially preferably 1, 2 or 3,
10 with the proviso that the groups with the indices a, b, c, d, w and y are freely permutable over the molecule chain, it being disallowed for each of the groups with the indices w and y to follow itself or the other respective group, and
with the proviso that the various monomer units both of the fragments having the indices a, b, c, d, w and y and of any polyoxyalkylene chain present in the substituent R1 may be formed
15 in blocks with respect to one another, where individual blocks may also occur multiply and be distributed statistically with respect to one another, or else are subject to a statistical distribution and, moreover, are freely permutable with one another, in that they can be arranged in any desired order, with the restriction that neither of the groups with the indices w and y may follow themselves or the other respective group,
20 and where
R¹ = independently at each occurrence a saturated or unsaturated, linear or branched organic hydrocarbonyl radical which may contain O, S and/or N as heteroatoms, the hydrocarbonyl radical preferably contains 1 to 400 carbon atoms, preferably 2, 3 or 4 to 200 carbon atoms,
25 R² = independently at each occurrence an alkyl group having 1 to 8 carbon atoms, more particularly methyl, ethyl, propyl or isopropyl,
R³ = independently at each occurrence an alkyl group having 1 to 8 carbon atoms, more particularly methyl, ethyl, propyl or isopropyl,
R⁴ = independently at each occurrence a hydrogen radical, an alkyl group having 1 to 20
30 carbon atoms, or an aryl or alkaryl group, preferably hydrogen, methyl, ethyl, octyl, decyl, dodecyl, phenyl, benzyl, more preferably hydrogen, methyl or ethyl,
R⁵ = independently a hydrogen radical or an alkyl group having 1 to 8 carbon atoms, preferably hydrogen, methyl or ethyl, especially preferably hydrogen,
35 or R⁴ and one of the R⁵ radicals may together form a ring including the atoms to which R⁴ and R⁵ are bonded, this ring preferably containing 5 to 8 carbon atoms,
R⁶ and R⁷ = independently at each occurrence a hydrogen radical, an alkyl group having 1 to 20 carbon atoms, an aryl or alkaryl group and/or an alkoxy group, preferably a methyl group,
40 R¹¹ = independently at each occurrence a saturated or unsaturated, aliphatic or aromatic hydrocarbonyl radical which has 2 to 30 carbon atoms, especially to 24 carbon atoms, and may optionally be substituted, preferably an alkyl group having 1 to 16 carbon atoms, more

201500316

- 3 -

preferably having 6 to 12 carbon atoms, the chain of which may be interrupted by oxygen and which may bear further functional groups, for example carboxyl groups optionally esterified with alcohols, for example methanol, ethanol, propanol, butanol or hexanol, hydroxyl groups optionally esterified with acids such as acetic acid, butyric acid, neodecanoic acid or (meth)acrylic acid or the polymers of (meth)acrylic acid, or an aryl group having 6 to 20 carbon atoms, or an aralkyl group having 7 to 30 and preferably 7 to 20 carbon atoms, preferably selected from methyl, ethyl, propyl, butyl, isobutyl, tert-butyl, 2-pentyl, 3-pentyl, 2-methylbutyl, 3-methylbutyl, 2-methyl-2-butyl, 3-methyl-2-butyl, 2,2-dimethylpropyl, hexyl, heptyl, octyl, 2-ethylhexyl, 2-propylheptyl, 2-butyloctanyl, 2-methylundecyl, 2-propylnonyl, 2-ethyldecyl, 2-pentylheptyl, 2-hexyldecyl, 2-butyloctadecyl, 2-dodecylhexadecyl, 2-tetradecyloctadecyl, 3,5,5-trimethylhexyl, isononanyl, isotridecyl, isomyristyl, isostearyl, 2-octyldodecyl, triphenylmethyl, $\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_5-\text{C}-(\text{CH}_3)_3$ - (radical of neodecanoic acid), $\text{C}_{12}/\text{C}_{14}$ -alkyl, phenyl, cresyl, tert-butylphenyl or benzyl group, more preferably a 2-ethylhexyl, $\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_5-\text{C}-(\text{CH}_3)_3$ - (radical of neodecanoic acid), $\text{C}_{12}/\text{C}_{14}$ -alkyl, phenyl, cresyl, tert-butylphenyl group, most preferably a tert-butylphenyl or 2-ethylhexyl group,

R^{13} , R^{14} = independently at each occurrence hydrogen and/or an organic radical, preferably alkyl, alkenyl, alkylidene, alkoxy, aryl and/or aralkyl groups, or else R^{13} and/or R^{14} may optionally be absent, where, when R^{13} and R^{14} are absent, there is a C=C double bond in place of the R^{13} and R^{14} radicals,

the bridging Z fragment may be present or absent,

where, in the absence of the bridging Z fragment,

R^{15} and R^{16} = independently at each occurrence hydrogen and/or an organic radical, preferably alkyl, alkenyl, alkylidene, alkoxy, aryl and/or aralkyl groups, and, if one of the radicals R^{13} or R^{14} is absent, the respective geminal radical (i.e. R^{15} if R^{13} is absent and R^{16} if R^{14} is absent) is an alkylidene radical, preferably methyldiene ($=\text{CH}_2$),

where, in the presence of the bridging Z fragment,

R^{15} and R^{16} = hydrocarbyl radicals bridged cycloaliphatically or aromatically via the Z fragment, where Z represents a divalent alkylene or alkenylene radical which may have further substitution,

the fragment with the index y can be obtained, for example, by the incorporation of cyclic anhydrides; preferred cyclic anhydrides being succinic anhydride, maleic anhydride, itaconic anhydride, glutaric anhydride, adipic anhydride, citraconic anhydride, phthalic anhydride, hexahydrophthalic anhydride and trimellitic anhydride and also polyfunctional acid anhydrides such as pyromellitic dianhydride, benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic dianhydride, 1,2,3,4-butanetetracarboxylic dianhydride, or free-radically polymerized homopolymers or copolymers of maleic anhydride with ethylene, isobutylenes, acrylonitrile, vinyl acetate or styrene; particularly preferred anhydrides being succinic anhydride, maleic anhydride, itaconic anhydride, glutaric anhydride, adipic anhydride, citraconic anhydride, phthalic anhydride, hexahydrophthalic anhydride,

and where, for the D fragment:

D is a polyether radical $-(\text{D}^{\text{A}})_t\text{D}^{\text{X}}$ where t is 2,

201500316

- 4 -

where

D^X is a t-valent functional, saturated or unsaturated, linear or branched organic hydrocarbyl radical which may contain O, S, Si and/or N as heteroatoms, with each of the D^A radicals is covalently bonded to the D^X radical,

the hydrocarbyl radical preferably containing 8 to 1500 carbon atoms,

the carbon chain of the hydrocarbyl radical preferably being interrupted by oxygen atoms,

the hydrocarbyl radical preferably comprising silicon atom-containing substituents,

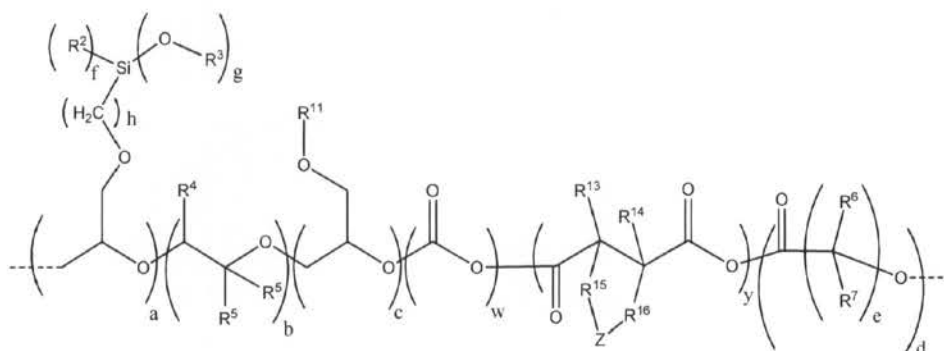
the silicon atom-containing substituents preferably being alkoxysilyl groups,

the hydrocarbyl radical interrupted by oxygen atoms preferably being a polyoxyalkylene radical, polyether radical and/or polyetheralkoxy radical, or

D^X may be a singly or multiply fused phenolic group,

or D^X more preferably may be a t-valent radical of a t-tuply hydroxylated alcohol, polyetherol, polyesterol, siloxane, perfluorinated polyetherol or (poly)urethane, preferably OH-functional polyethers, polyesters, polycarbonates, polyetheresters or perfluorinated polyethers and copolymers thereof, especially preferably OH-functional polyethers or polyesters,

and where D^A is a fragment of the formula (II)



Formula (II)

with a to h , w and y , R^2 to R^{16} and Z independently defined as in formula (Ia),

with the proviso that the sum total of all indices b in the formulae (Ia) and (II) is at least 5, preferably at least 10, especially preferably at least 15, and the sum of all indices a in the formulae (Ia) and (II) must be greater than 2,

UR are independently at each instance identical or different divalent radicals of the form $-U-D^C-U-$, where U is a $-C(O)-NH-$ group bonded via the nitrogen to D^C ,

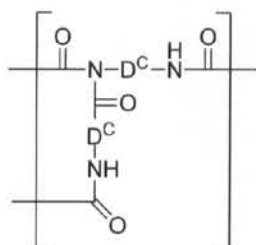
D^C independently at each occurrence is a divalent substituted or unsubstituted, linear or branched, saturated or unsaturated hydrocarbyl radical having 1 to 30 carbon atoms, selected from alkyl, alkenyl, aryl or alkaryl radicals, and may optionally be interrupted by heteroatoms such as O, N and/or S, or is an aryl or alkaryl group; DC preferably

201500316

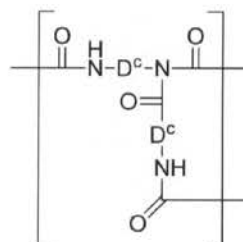
- 5 -

being a divalent hydrocarbyl radical having 6-30 carbon atoms, and D^C especially preferably being an isophorone radical,

AP independently at each occurrence are identical or different radicals of the general formula (IIIa) or (IIIb)



Formula (IIIa)



Formula (IIIb)

3. Alkoxysilyl-modified polymers according to Claim 2, characterized in that, in formula (I), the ratio of the indices a in the fragments M to D obeys the following equation: $a(M) > 2 \cdot a(D)$.

4. Alkoxysilyl-modified polymers according to Claim 2 or 3, characterized in that, in formula (I),

$i = 1$ to 2, preferably greater than 1 to 2, more preferably 2

$j = 1$ to 6, preferably 1, 2, 3 or 4

$u = j + 1$

$v = 0$,

where M corresponds to formula (Ia) with

$a = 0.1$ to 50, preferably 0.5 to 20, more preferably 1 to 4,

$b = 10$ to 500, more preferably 12 to 100,

$c = 0$ to 20, preferably 0 to 4

$d = 0$ to 20, preferably 0

$w = 0$ to 20, preferably 0

$y = 0$ to 20, preferably 0,

$e = 1$ to 10,

$f = 0$ to 2,

$g = 1$ to 3,

with the proviso that $g + f = 3$,

and $h = 1, 2$ or 3 and

and where D corresponds to formula (II) with

$a = 0$ to 10, preferably greater than 0.1 to 5, more preferably 0.2 to 2, more particularly 0.25 to 1,

$b = 10$ to 700, more preferably 12 to 350,

$c = 0$ to 20, preferably 0 to 10

201500316

- 6 -

d = 0 to 20, preferably 0

w = 0 to 20, preferably 0

y = 0 to 20, preferably 0,

e = 1 to 10,

5 f = 0 to 2,

g = 1 to 3,

with the proviso that $g + f = 3$,

and $h = 1, 2$ or 3

10 and where the definitions of the radicals that are not explicitly specified are as defined above in Claim 2,

and where for UR

UR independently at each occurrence are identical or different divalent radicals of the form

15 $-U-D^C-U-$, where D^C independently at each occurrence is a divalent substituted or unsubstituted, linear or branched, saturated or unsaturated hydrocarbyl radical having 1 to 30 carbon atoms, D^C being especially preferably an isophorone radical.

20 5. Process for preparing the alkoxysilyl-modified polymers of Claims 1 to 4, comprising the steps of

(1) reacting at least one dihydroxy-functional starter (A) selected from the group of the alcohols or polyetherols with at least one alkylene oxide and at least one epoxide bearing alkoxysilyl groups,

25 (2) reacting at least one monohydroxy-functional starter (B) selected from the group of the alcohols or polyetherols with at least one alkylene oxide and at least one epoxide bearing alkoxysilyl groups, and

(3) reacting the products from process steps (1) and (2) with at least one diisocyanate and optionally further reactants.

30 6. Process according to Claim 5, characterized in that process step (3) is conducted in two stages, the first stage (3a) involving initial reaction of the alkoxylation product H-D-H from process step (1) with a diisocyanate so as to form an NCO-functional intermediate, which is then reacted in the second stage (3b) with the monohydroxy-functional alkoxylation product

35 H-M from process step (2) to give the final polymer.

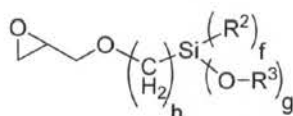
7. Process according to either of Claims 5 and 6, characterized in that, in process step (3), in the second stage (3b), as well as alkoxysilyl-modified monohydroxy-functional alkoxylation products H-M, non-alkoxysilyl-modified compounds H-M are also used.

40

201500316

- 7 -

8. Process according to any of Claims 5 to 7 for preparation of alkoxyethyl-modified polymers of formula (I), characterized in that, in steps (1) and (2), at least one compound of the general formula (V)



Formula (V)

where f, g, h, R² and R³ are as per formula (Ia) and (II)
and at least one alkylene oxide, preferably propylene oxide and optionally ethylene oxide, is reacted.

9. Process according to any of Claims 5 to 8, characterized in that the dihydroxy-functional starter from process step (1) is selected from polyetherols, polycarbonate polyols and polyethercarbonates, and the monohydroxy-functional starter from process step (2) is preferably selected from butanol, ethanol and polyetherol.
10. Process according to any of Claims 5 to 9, characterized in that, in process step (3), isophorone diisocyanate is used as diisocyanate.
11. Process according to any of Claims 5 to 10 for preparation of alkoxyethyl-modified polymers having improved tear propagation resistance.
12. Curable composition comprising at least one alkoxyethyl-modified polymer of Claims 1 to 4, preferably prepared by a process according to any of Claims 5 to 11, and at least one curing catalyst.
13. Curable composition according to Claim 12, characterized in that the composition further comprises one or more adhesion promoters and/or one or more chemical moisture-drying agents, comprising as adhesion promoter preferably 3-aminopropyltriethoxysilane, 3-aminopropyltrimethoxysilane, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane or oligomeric amino/alkyl-alkoxysilanes and comprising as chemical moisture-drying agent preferably vinyltriethoxysilane or vinyltrimethoxysilane.
14. Use of the compositions of Claims 12 and/or 13 for adhesive and/or sealant applications.
15. Use of alkoxyethyl-modified polymers of Claims 1 to 4 for strengthening, levelling, modifying, adhesively bonding, sealing and/or coating substrates.

201500316

- 8 -

16. Use of alkoxysilyl-modified polymers of Claims 1 to 4, especially according to Claim 3, in curable compositions, preferably according to Claim 12 or 13, for improving tear propagation resistance.

201500316

- 1 -

Abstract:

The present invention provides specific alkoxysilyl-modified polymers, a process for preparing them, compositions comprising these alkoxysilyl-modified polymers, and their use.