

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. August 2004 (05.08.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/065441 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 283/12,
290/14, C08L 51/08, C09D 151/08, C09J 151/08

HERZIG, Christian [DE/DE]; Ludwig-Felber-Strasse 16,
83329 Waging am See (DE). HÖGL, Christian [DE/DE];
Pfarrhofstr. 1, 84367 Reut (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/014490

(74) Anwälte: SCHUDERER, Michael usw.; Wacker-Chemie
GmbH, Zentralbereich PML, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737
München (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Dezember 2003 (18.12.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CA, CN, ID,
IN, JP, KR, MX, NO, PL, RU, SG, UA, US, ZA.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
103 01 976.6 20. Januar 2003 (20.01.2003) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US*): WACKER POLYMER SYSTEMS GMBH
& CO. KG [DE/DE]; Johannes-Hess-Strasse 24, 84489
Burghausen (DE).

Veröffentlicht:
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): STARK, Kurt
[DE/DE]; Hochstufenstrasse 2, 84508 Burgkirchen (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SILICONE POLYMERISATES

(54) Bezeichnung: SILIKONHALTIGE POLYMERISATE

(57) Abstract: The invention relates to silicone polymerisates produced by radical polymerisation of ethylenically non-saturated monomers in the presence of polysiloxane. The inventive polymerisates are characterised in polymerisation of a) 60-99.99 mass % one or several monomers of a group comprising vinyl esters of linear or branched alkylcarboxylic acids having 1-15 C atoms, alcohol methacrylates and acrylates having 1-15 C atoms, aromatic vinyl compounds, olefins, dienes and vinyl halides in the presence of b) 0.01-40 mass % at least one type of branched polysiloxane whose lipophilic siloxane part contains branched structures and whose hydrophilic polymer organic part can be linear or branched, the mass percentage values relate to the total mass of a) and b).

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind silikonhaltige Polymerisate erhältlich mittels radikalischer Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart eines Polysiloxans, da durch gekennzeichnet, dass a) 60 bis 99.99 Gew.-% von einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe umfassend Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Vinylaromaten, Olefine, Diene und Vinylhalogenide, in Gegenwart von b) 0.01 bis 40 Gew.-% von wenigstens einem verzweigten Polysiloxan polymerisiert werden, dessen lipophiler Siloxananteil verzweigte Strukturen enthält, und dessen hydrophiler Organopolymerteil linear oder verzweigt sein kann, wobei sich die Angaben in Gew.-% auf das Gesamtgewicht von a) und b) beziehen.

WO 2004/065441 A2



Silikonhaltige Polymerisate

Die Erfindung betrifft silikonhaltige Polymerisate, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

Organosiliciumverbindungen wie Organosiloxanpolymere werden zur Hydrophobierung von Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren verwendet. Derart hydrophob modifizierte Polymere werden in Form deren Polymerpulver, insbesondere in Wasser redispergierbaren Polymerpulver, oder als wässrige Polymerdispersion in vielen Bereichen eingesetzt. Sie finden Anwendung als Bindemittel in Beschichtungsmitteln oder Klebmitteln, insbesondere im Baubereich und Textilbereich, sowie als Bindemittel in Kosmetika und Haarpflegemittel.

Aus der WO-A 95/20626 ist bekannt, in Wasser redispergierbare Polymerpulver durch Zugabe von nicht copolymerisierbaren Organosiliciumverbindungen zu modifizieren. Die EP-A 0352339 beschreibt Schutzanstriche für Betonkonstruktionen, welche Copolymerisate von Divinyl-Polydimethylsiloxan mit Acrylat- bzw. Methacrylatestern und mit Vinyl- bzw. Acryl-funktionellen Alkoxysilanen als Lösung in organischen Lösungsmitteln enthalten. In der EP-B 771826 werden wässrige Bindemittel für Coatings und Klebmittel auf der Basis von Emulsionspolymerisaten von Vinylestern, Acryl- oder Methacrylsäureestern oder Vinylaromaten beschrieben, welche als Vernetzer Polysiloxane mit ungesättigten Resten, beispielsweise Vinyl-, Acryloxy- bzw. Methacryloxy-Gruppen, enthalten. In der EP-A 943634 werden wässrige Latices zur Verwendung als Beschichtungsmittel beschrieben, welche durch Copolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart eines Silanolgruppen enthaltenden Siliconharzes hergestellt werden. Die EP-A 1095953 beschreibt mit Silikon gepfropfte Vinylcopolymere, wobei ein Carbosiloxan-Dendrimer auf dem Vinylpolymerisat aufgepfropft ist.

Aus der DE-A 19951877 und der WO-A 99/04750 ist bekannt, dass silikonhaltige Polymerisate durch Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart eines linearen Polydialkylsiloxans mit Polyalkylenoxid-Seitenketten zugänglich werden. Nachteilig ist die Neigung zur Koagulatbildung und die breite Teilchengrößenverteilung der Produkte. Die US-A 5216070 beschreibt ein Verfahren zur inversen Emulsionspolymerisation von carboxylfunktionellen Monomeren, wobei als Emulgator lineare Polydialkylsiloxane mit Polyalkylenoxid-Seitenketten eingesetzt werden. Die DE-A 4240108 beschreibt ein Polymerisationsverfahren zur Herstellung von polysiloxanhaltigen Bindemitteln, zur Verwendung in schmutzabweisenden Überzügen, wobei die Monomere in Gegenwart eines OH-, COOH- oder Epoxifunktionellen Polydialkylsiloxans, welches noch Polyethergruppen enthalten kann, polymerisiert werden. Aus der DE-A 10041163 ist ein Herstellungsverfahren für haarkosmetische Formulierungen bekannt, bei dem Vinylester in Gegenwart einer polyetherhaltigen Verbindung, beispielsweise polyetherhaltige Silikonverbindungen, polymerisiert werden.

Ein Nachteil der im Stand der Technik beschriebenen Silikonmodifizierten Emulsionspolymerisate ist eine starke Neigung zur Hydrolyse und zum unkontrollierten Vernetzen, die bei manchen Anwendungen zwar gewünscht und nachträglich, durch Silan- und Katalysatorzugabe, noch verstärkt wird, aber bei Anstrichdispersionen bzw. beim Einsatz als Beschichtungsmittel zu unerwünschten Gelkörpern, „Stippen“ und unlöslichen Bestandteilen führt. Des Weiteren sind die bisher bekannten Silikonhaltigen Emulsionspolymerisate oftmals nicht alkalibeständig, da Silikone bekanntlich im Alkalischen nicht stabil sind. Aus diesem Grund nehmen in den bisher beschriebenen Systemen die Hydrophobie und die damit verbundenen positiven Eigenschaften nach einem längerem Zeitraum sehr stark ab. Schließlich stellt sich bei den Emulsionspolymerisaten durch das Einbringen einer großen Menge an Silanen oder Silikonen eine ungenügende Teilchengrößenverteilung ein, das heißt die Teilchen werden zu groß und das Polymerisat wird inhomogen, was sich in einer Serum- oder Phasenseparation äußern kann.

Aufgabe der Erfindung war es, Polymerisate zu entwickeln, die hydrolysebeständig und hydrophob, dadurch witterungsstabil, wasserabweisend und nicht verschmutzend sind und darüber hinaus eine gute Wasserdampfdurchlässigkeit aufweisen und eine hohe Naßabriebsbeständigkeit besitzen. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem hydrophob modifizierte Polymerisate mit einer engen Teilchengrößenverteilung und ohne Koagulation zugänglich werden.

Gegenstand der Erfindung sind silikonhaltige Polymerisate erhältlich mittels radikalischer Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart eines Polysiloxans, dadurch gekennzeichnet, dass

- a) 60 bis 99.99 Gew.-% von einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe umfassend Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Vinylaromaten, Olefine, Diene und Vinylhalogenide, in Gegenwart von
- b) 0.01 bis 40 Gew.-% von wenigstens einem verzweigten Polysiloxan polymerisiert werden, dessen lipophiler Siloxananteil verzweigte Strukturen enthält, und dessen hydrophiler Organopolymerteil linear oder verzweigt sein kann, wobei sich die Angaben in Gew.-% auf das Gesamtgewicht von a) und b) beziehen.

Geeignete Vinylester sind Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen. Bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyl Laurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 13 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9^R oder VeoVa10^R (Handelsnamen der Firma Shell). Besonders bevorzugt ist Vinylacetat, am meisten bevorzugt ist eine Kombination von Vinylacetat mit α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 11 C-Atomen, wie VeoVa10.

Geeignete Monomere aus der Gruppe der Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure sind Ester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen. Bevorzugte Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-, iso- und t-Butylacrylat, n-, iso- und t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Norbornylacrylat. Besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-, iso- und t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Norbornylacrylat.

Geeignete Diene sind 1,3-Butadien und Isopren. Beispiele für copolymerisierbare Olefine sind Ethen und Propen. Als Vinylaromaten können Styrol und Vinyltoluol copolymerisiert werden. Aus der Gruppe der Vinylhalogenide werden üblicherweise Vinylchlorid, Vinylidenchlorid oder Vinylfluorid, vorzugsweise Vinylchlorid, eingesetzt.

Gegebenenfalls können noch 0.05 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere a), ein oder mehrere Hilfsmonomere copolymerisiert werden. Beispiele für Hilfsmonomere sind ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren oder deren Salze, vorzugsweise Crotonsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure und Maleinsäure; ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide und -nitrile, vorzugsweise Acrylamid und Acrylnitril; Mono- und Diester der Fumarsäure und Maleinsäure wie die Diethyl-, und Diisopropylester sowie Maleinsäureanhydrid, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren bzw. deren Salze, vorzugsweise Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure. Als Hilfsmonomere geeignet sind auch kationische Monomere wie Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC), 3-Trimethylammoniumpropyl(meth)acrylamidchlorid (MAPTAC) und 2-Trimethylammoniummethyl(meth)acrylatchlorid. Ferner sind geeignet Vinyl ether, Vinylketone, weitere vinylaromatische Verbindungen, die auch Heteroatome besitzen können.

Geeignete Hilfsmonomere sind auch polymerisierbare Silane bzw. Merkaptosilane. Bevorzugt sind γ -Acryl- bzw. γ -Methacryloxy-

propyltri(alkoxy)silane, α -Methacryloxymethyltri(alkoxy)silane, γ -Methacryloxypropylmethyldi(alkoxy)silane, Vinylalkyldi(alkoxy)silane und Vinyltri(alkoxy)silane, wobei als Alkoxygruppen beispielsweise Methoxy-, Ethoxy-, Methoxyethylen, Ethoxyethylen-, Methoxypropylenglykoether- bzw. Ethoxypropylenglykoether-Reste eingesetzt werden können. Beispiele hierfür sind Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltripropoxysilan, Vinyltriisopropoxysilan, Vinyltris-(1-methoxy)-isopropoxysilan, Vinyltributoxysilan, Vinyltriacetoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan, Methacryloxymethyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyl-tris(2-methoxyethoxy)silan, Vinyltrichorsilan, Vinylmethyldichlorsilan, Vinyltris-(2-methoxyethoxy)silan, Trisacetoxylvinylsilan, 3-(Triethoxysilyl)propylbernsteinsäureanhydridsilan. Bevorzugt werden auch 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, 3-Mercaptopropyl-trimethoxysilan und 3-Mercaptopropylmethyldimethoxysilan.

Weitere Beispiele sind funktionalisierte (Meth)acrylate, insbesondere Epoxy-funktionelle wie Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Allylglycidether, Vinylglycidether, oder Hydroxyalkyl-funktionelle wie Hydroxyethyl(meth)acrylat, oder substituierte oder unsubstituierte Aminoalkyl(meth)acrylate, oder cyclische Monomere, wie N-Vinylpyrrolidon.

Geeignet sind zusätzlich auch polymerisierbare Silikonmakromere mit mindestens einer ungesättigten Gruppe, wie lineare oder verzweigte Polydialkylsiloxane mit C_1 - bis C_6 -Alkylrest, und mit einer Kettenlänge von 10 bis 1000, bevorzugt 50 bis 500 $SiO(C_nH_{2n+1})_2$ -Einheiten. Diese können eine oder zwei terminale, oder ein oder mehrere kettenständige, polymerisierbare Gruppen (funktionelle Gruppen) enthalten. Beispiele hierfür sind Polydialkylsiloxane mit einer oder zwei Vinyl-, Acryloxyalkyl-, Methacryloxyalkyl- oder Mercaptoalkyl-Gruppen, wobei die Alkylgruppen gleich oder verschieden sein können und 1 bis 6 C-Atome enthalten. Bevorzugt werden α, ω -Divinyl-Polydimethylsiloxane, α, ω -Di-(3-acryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane, α, ω -Di-(3-methacryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane, α -Monovinyl-

Polydimethylsiloxane, α -Mono-(3-acryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane, α -Mono-(3-methacryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane, sowie Silikone mit kettenübertragenden Gruppen wie α -Mono-(3-mercaptopropyl)-Polydimethylsiloxane oder α,ω -Di-(3-mercaptopropyl)-Polydimethylsiloxane. Geeignet sind auch die polymerisierbaren Silikonmakromere, wie sie in der EP-A 614924 beschrieben sind.

Weitere Beispiele sind vorvernetzende Comonomere wie mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere, beispielsweise Divinyldipat, Divinylbenzol, Diallylmaleat, Allylmethacrylat, Butandioldiacrylat oder Triallylcyanurat, oder nachvernetzende Comonomere, beispielsweise Acrylamidoglykolsäure (AGA), Methylacrylamidoglykolsäuremethylester (MAGME), N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcarbamate, Alkylether wie der Isobutoxyether oder Ester des N-Methylolacrylamids, des N-Methylolmethacrylamids und des N-Methylolallylcarbamats.

Die Komponenten a) werden dabei vorzugsweise so ausgewählt, dass wässrige Copolymerdispersionen und wässrige Redispersio-
nen der Copolymerpulver resultieren, die ohne Zusatz von Filmbilddhilfsmittel eine Mindestfilmbildetemperatur MFT von $< 10^{\circ}\text{C}$, bevorzugt $< 5^{\circ}\text{C}$, insbesondere von 0°C bis 2°C aufweisen. Dem Fachmann ist aufgrund der Glasübergangstemperatur T_g bekannt, welche Monomere bzw. Monomermischungen dafür eingesetzt werden können. Die Glasübergangstemperatur T_g der Polymerisate kann in bekannter Weise mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) ermittelt werden. Die T_g kann auch mittels der Fox-Gleichung näherungsweise vorausberechnet werden. Nach Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, page 123 (1956) gilt: $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$, wobei x_n für den Massebruch (Gew.-%/100) des Monomeren n steht, und T_{gn} die Glasübergangstemperatur in Kelvin des Homopolymeren des Monomeren n ist. T_g -Werte für Homopolymerisate sind in Polymer Handbook 2nd Edition, J. Wiley & Sons, New York (1975) aufgeführt.

Bevorzugt sind die nachfolgend genannten Copolymerzusammensetzungen:

Polymerisate von Vinylacetat;

Vinylester-Copolymerisate von Vinylacetat mit weiteren Vinyl-estern wie Vinyllaurat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethylhexansäureester, Vinylester einer alpha-verzweigten Carbonsäure, insbesondere Versaticsäurevinylester (Veova9^R, Veova10^R);

Vinylester-Ethylen-Copolymerisate, wie Vinylacetat-Ethylen-Copolymerisate, welche gegebenenfalls noch weitere Vinylester wie Vinyllaurat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethylhexansäureester, Vinylester einer alpha-verzweigten Carbonsäure, insbesondere Versaticsäurevinylester (Veova9^R, Veova10^R), oder Fumarsäure- oder Maleinsäurediester enthalten;

Vinylester-Ethylen-Copolymerisate, wie Vinylacetat-Ethylen-Copolymerisate, welche gegebenenfalls noch weitere Vinylester wie Vinyllaurat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethylhexansäureester, Vinylester einer alpha-verzweigten Carbonsäure, insbesondere Versaticsäurevinylester (Veova9^R, Veova10^R) und ein polymerisierbares Silikonmakromer enthalten;

Vinylester-Ethylen-Vinylchlorid-Copolymerisate, wobei als Vinylester bevorzugt Vinylacetat und/oder Vinylpropionat und/oder ein oder mehrere copolymerisierbare Vinylester wie Vinyllaurat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethylhexansäureester, Vinylester einer alpha-verzweigten Carbonsäure, insbesondere Versaticsäurevinylester (Veova9^R, Veova10^R), enthalten sind;

Vinylester-Acrylsäureester-Copolymerisate mit Vinylacetat und/oder Vinyllaurat und/oder Versaticsäure-Vinylester und Acrylsäureester, insbesondere Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat, welche gegebenenfalls noch Ethylen enthalten;

Acrylsäureester-Copolymerisate, vorzugsweise mit n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat;

Methylmethacrylat-Copolymerisate, vorzugsweise mit Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat, und/oder 1,3-Butadien;

Styrol-1,3-Butadien-Copolymerisate und Styrol-(Meth)Acrylsäureester-Copolymerisate wie Styrol-Butylacrylat, Styrol-Methylmethacrylat-Butylacrylat oder Styrol-2-Ethylhexylacrylat, wobei als Butylacrylat n-, iso-, tert-Butylacrylat eingesetzt werden kann.

Am meisten bevorzugt werden Vinylester-Ethylen-Copolymerisate wie Vinylacetat-Ethylen-Copolymerisate, sowie Copolymerisate von Vinylacetat und Ethylen und Vinylester einer α -verzweigten Carbonsäure mit 9 oder 10 C-Atomen (Veova9^R, Veova10^R), und insbesondere Copolymerisate von Vinylacetat, Ethylen, Vinylester einer α -verzweigten Carbonsäure mit 9 oder 10 C-Atomen (Veova9^R, Veova10^R) mit copolymerisierbaren Silikonmakromeren; mit einem Ethylenanteil von vorzugsweise 2 bis 30 Gew.-%, welche gegebenenfalls zusätzlich noch weitere Hilfsmonomeranteile in den angegebenen Mengen enthalten können.

Die verzweigten Polysiloxane b) enthalten Strukturelemente der Formel $Y[-C_nH_{2n}-(R_2SiO)_m-A_p-R_2Si-G]_x$ (I), wobei

Y einen drei- bis zehnwertigen, vorzugsweise drei- bis vierwertigen, Kohlenwasserstoffrest, der ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe der Sauerstoff-, Stickstoff- und Siliciumatome enthalten kann, bedeutet,

R gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen gegebenenfalls halogenierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,

A einen Rest der Formel $-R_2Si-R^1-(R_2SiO)_m-$ bedeutet, wobei R¹ ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, der durch ein oder mehrere voneinander separate Sauerstoffatome, vorzugsweise 1 bis 4 voneinander separate Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, bedeutet,

G einen einwertigen Rest der Formel $-C_nH_{2n}-Z$ oder $-C_nH_{2n-2k}-Z$, oder einen zweiwertigen Rest $-C_nH_{2n}-$, wobei die zweite Bindung an einen weiteren Rest Y erfolgt, bedeutet,

Z einen einwertigen hydrophilen Rest bedeutet,

x eine ganze Zahl von 3 bis 10, vorzugsweise 3 oder 4 ist,

k 0 oder 1 ist

n eine ganze Zahl von 1 bis 12, vorzugsweise 2, ist,

m eine ganze Zahl von mindestens 1, vorzugsweise eine ganze Zahl von 1 bis 1000 ist und

p 0 oder eine ganze positive Zahl, vorzugsweise 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist,

mit der Maßgabe, dass die verzweigten Polysiloxane durchschnittlich mindestens eine Gruppe Z enthalten, und die Gruppe Z mindestens ein Sauerstoffatom oder Stickstoffatom enthält.

Die Polysiloxane mit verzweigter Struktur enthalten grundsätzlich kettenartige Siloxanblöcke, deren Enden über jeweils eine C_nH_{2n} -Brücke mit den Strukturelementen Y und Z verbunden sind. Je mehr Siloxanblöcke beidseitig mit Elementen Y verbunden sind, um so verzweigter sind die erzeugten Produkte. Generell sind die Polysiloxane so aufgebaut, dass Siloxanblöcke und organische Blöcke miteinander abwechseln, wobei die Verzweigungsstrukturen und die Enden aus organischen Blöcken bestehen. Im Molekül liegen nur stabile Si-O-Si-Bindungen oder Si-C-Bindungen vor. Das Verhältnis von Endgruppen Z zu Verzweigungsgruppen Y (Z/Y-Verhältnis) beträgt vorzugsweise 1.0 bis 2.0, bevorzugt 1.1 bis 1.5. Die Polysiloxane b) besitzen vorzugsweise eine Viskosität von 50 bis 50 000 000 mPa·s bei 25°C, bevorzugt 500 bis 5 000 000 mPa·s bei 25°C und besonders bevorzugt 1 000 bis 1 000 000 mPa·s bei 25°C.

Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest, und Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylylreste und Ethylphenylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α - und der β -Phenylethylrest.

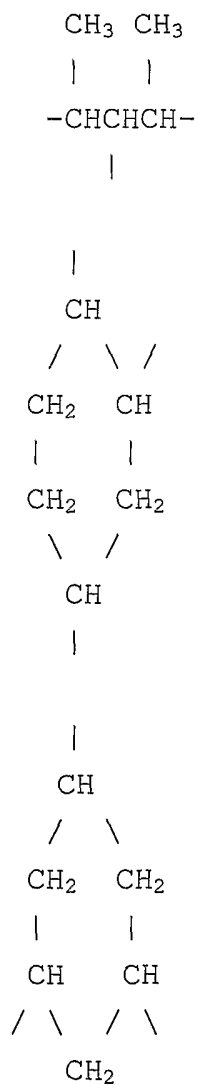
Beispiele für halogenierte Reste R sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2',2'-Hexafluor-isopropylrest, der Heptafluorisopropylrest und Halogenarylreste, wie der o-, m- und p-Chlorphenylrest.

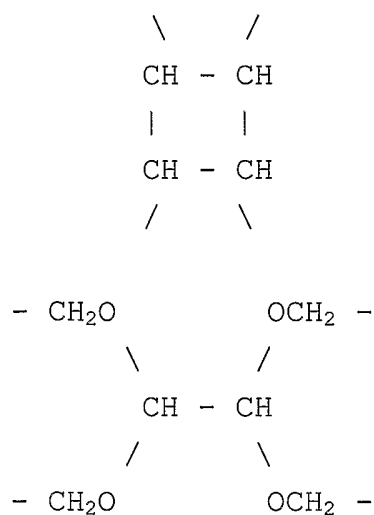
Bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R um einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei der Methylrest besonders bevorzugt ist.

Beispiele für Reste R¹ sind solche der Formel

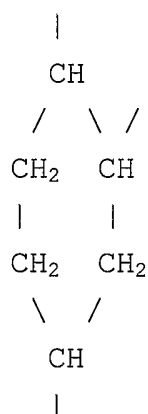
-(CH₂)₂-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₈-, -(CH₂)₁₀-, -C₆H₄-,
 -C₂H₄C₆H₄C₂H₄-, -CH₂CH(CH₃)CH₆H₄CH(CH₃)CH₂- und
 -C₂H₄-Norbornandiyl-.

Beispiele für den Rest Y sind solche der Formel





wobei der Rest der Formel



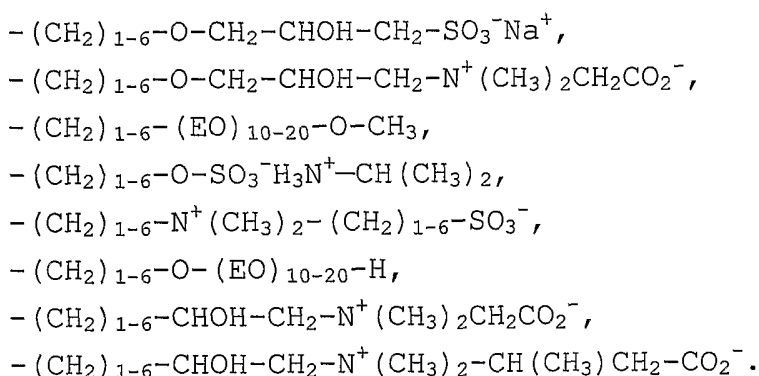
bevorzugt ist.

Bevorzugte Reste Z leiten sich von hydrophilen Bausteinen ab, welche in monomerer, oligomerer oder polymerer Form vorliegen können, deren Löslichkeit in Wasser bei Normalbedingungen (DIN 50014, 23/50) ≥ 1 g/l beträgt. Das Molekulargewicht der Reste Z beträgt im allgemeinen 30 bis 10000.

Beispiele für polymere Reste sind Polyole, Polyether wie Polyalkylenoxide, vorzugsweise mit Methylenoxid-, Ethylenoxid-(EO-) oder Propylenoxid-(PO-)-Einheiten oder Gemische dieser Alkylenoxid-Einheiten. Weitere Beispiele sind Polysäuren sowie deren Salze, vorzugsweise Poly(meth)acrylsäure. Geeignete polymere Reste sind auch Polyester-, Polyharnstoff- sowie Polycarbonat-Reste. Geeignet sind auch Mischpolymerisate von (Meth)acrylsäureester-Monomeren, welcher noch Comonomereinheit-

ten mit funktionellen Gruppen wie Carboxyl-, Amid-, Sulfonat-, Dialkylammonium- und Trialkylammonium-Rest enthalten. Bevorzugte (Meth)acrylsäureester-Monomere sind die bereits vorher genannten. Als funktionelle Comonomere sind die bei den Hilfsmonomeren a) genannten bevorzugt. Am meisten bevorzugt werden Homo- und Cokondensate von Ethylenoxid- und Propylenoxid.

Beispiele für monomere und oligomere Reste Z sind solche mit Hydroxylgruppen, Carboxylgruppen und deren Salze, Sulfonsäuregruppen und deren Salze, Sulfatgruppen, Ammoniumgruppen, Ketongruppen, Ethergruppen, Estergruppen, Amidgruppen. Bevorzugt werden Reste Z mit anionischer und kationischer Ladung, sowie mit zwitterionischer Struktur. Weitere Beispiele hierfür sind:



Die Verfahren zur Herstellung der verzweigten Polysiloxane b) sind dem Fachmann bekannt und sind beispielsweise aus der DE-A 10135305 bekannt.

Die silikonhaltigen Polymerisate werden mittels radikalischer Polymerisation in wässrigem Medium, vorzugsweise Emulsionspolymerisation, hergestellt. Die Polymerisation wird üblicherweise in einem Temperaturintervall von 20°C bis 100°C durchgeführt, insbesondere zwischen 45°C und 80°C. Die Initiierung erfolgt mittels der gebräuchlichen Radikalbildner, welche vorzugsweise in Mengen von 0.01 bis 3.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, eingesetzt werden. Als Initiatoren werden vorzugsweise anorganische Peroxide wie Ammonium-, Natrium-, Kaliumperoxodisulfat oder Wasserstoffperoxid entweder alleine oder in Kombination mit Reduktionsmitteln wie Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Natriumformaldehydsulfoxylat

oder Ascorbinsäure verwendet. Es können auch wasserlösliche organische Peroxide, beispielsweise t-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, üblicherweise in Kombination mit Reduktionsmittel, eingesetzt werden, oder aber auch wasserlösliche Azoverbindungen. Bei der Copolymerisation mit gasförmigen Monomeren wie Ethylen und Vinylchlorid wird unter Druck gearbeitet, im allgemeinen zwischen 1 und 100 bar_{abs.}.

Zur Stabilisierung der Dispersion können neben der Polysiloxan-Komponente b) zusätzlich anionische und nichtionische Emulgatoren sowie Schutzkolloide verwendet werden. Bevorzugt werden nichtionische oder anionische Emulgatoren eingesetzt, vorzugsweise eine Mischung aus nichtionischen und anionischen Emulgatoren. Als nichtionische Emulgatoren werden bevorzugt Kondensationsprodukte von Ethylenoxid oder Propylenoxid mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkylphenolen oder linearen oder verzweigten Carbonsäuren von 8 bis 18 Kohlenstoffatomen eingesetzt, sowie Blockcopolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid eingesetzt. Geeignete anionische Emulgatoren sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfate, sowie Sulfate oder Phosphate von Kondensationsprodukten des Ethylenoxides mit linearen oder verzweigten Alkylalkoholen und mit 5 bis 25 EO-Einheiten, Alkylphenolen, und Mono- oder Diester der Sulfobernsteinsäure. Die Emulgatormenge beträgt 0.01 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomere a).

Gegebenenfalls können noch Schutzkolloide eingesetzt werden. Beispiele für geeignete Schutzkolloide sind Polyvinylalkohole mit einem Gehalt von 75 bis 95 Mol-%, bevorzugt 84 bis 92 Mol-%, Vinylalkoholeinheiten; Poly-N-Vinylamide wie Polyvinylpyrrolidone; Polysaccharide wie Stärken, sowie Cellulosen und deren Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-Derivate; synthetische Polymere wie Poly(meth)acrylsäure, Poly(meth)acrylamid. Besonders bevorzugt wird der Einsatz der genannten Polyvinylalkohole. Die Schutzkolloide werden im allgemeinen in einer Menge von 0.05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomere a), eingesetzt.

Gegebenenfalls können zur Steuerung des Molekulargewichts die üblichen Regler verwendet werden, beispielsweise Alkohole wie Isopropanol, Aldehyde wie Acetaldehyd, chlorhaltige Verbindungen, Mercaptane wie n-Dodecylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, Mercaptopropionsäure(ester). Zur Einstellung des pH-Wertes können bei der Herstellung der Dispersion pH-regulierende Verbindungen wie Natriumacetat oder Ameisensäure eingesetzt werden.

Die Polymerisation kann unabhängig vom Polymerisationsverfahren mit oder ohne Verwendung von Saatlatices, unter Vorlage aller oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches, oder unter teilweiser Vorlage und Nachdosierung der oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches, oder nach dem Dosierverfahren ohne Vorlage durchgeführt werden. Die Comonomeren a) und ggf. die Hilfsmonomeren können zur Herstellung der Dispersion alle vorgelegt werden (Batch-Prozess), oder es wird ein Teil der Monomeren vorgelegt und der Rest dosiert (Semibatch-Prozess).

Die Komponente b) kann zur Herstellung der Dispersion vorgelegt werden oder zudosiert werden, oder es wird ein Teil vorgelegt und der Rest dosiert. Dabei können die oberflächenaktiven Substanzen allein oder als Voremulsion mit den Comonomeren dosiert werden.

Bei der Copolymerisation von gasförmigen Monomeren a) wie Ethylen wird die gewünschte Menge durch die Einstellung eines bestimmten Drucks eingebracht. Der Druck, mit dem das gasförmige Monomer eingebracht wird, kann anfangs auf einen bestimmten Wert eingestellt werden und sich während der Polymerisation abbauen, oder der Druck wird während der gesamten Polymerisation konstant gelassen. Letztere Ausführungsform ist bevorzugt.

Nach Abschluß der Polymerisation kann zur Restmonomerentfernung in Anwendung bekannter Methoden nachpolymerisiert werden,

beispielsweise durch mit Redoxkatalysator initiiertes Nachpolymerisation. Flüchtige Restmonomere und weitere flüchtige, nichtwässrige Bestandteile der Dispersion können auch mittels Destillation, vorzugsweise unter reduziertem Druck, und gegebenenfalls unter Durchleiten oder Überleiten von inerten Schleppgasen wie Luft, Stickstoff oder Wasserdampf entfernt werden.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen wässrigen Dispersionen haben einen Feststoffgehalt von 30 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 45 bis 65 Gew.-%. Zur Herstellung von Polymerpulvern, insbesondere in Wasser redispersierbaren Polymerpulvern, werden die wässrigen Dispersionen, gegebenenfalls nach Zusatz von Schutzkolloiden als Verdüsungshilfe, getrocknet, beispielsweise mittels Wirbelschichttrocknung, Gefrier-trocknung oder Sprühtrocknung. Vorzugsweise werden die Dispersionen sprühgetrocknet. Die Sprühtrocknung erfolgt dabei in üblichen Sprühtrocknungsanlagen, wobei die Zerstäubung mittels Ein-, Zwei- oder Mehrstoffdüsen oder mit einer rotierenden Scheibe erfolgen kann. Die Austrittstemperatur wird im allgemeinen im Bereich von 45°C bis 120°C, bevorzugt 60°C bis 90°C, je nach Anlage, Tg des Harzes und gewünschtem Trocknungsgrad, gewählt.

In der Regel wird die Verdüsungshilfe in einer Gesamtmenge von 3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die polymeren Bestandteile der Dispersion, eingesetzt. Geeignete Verdüsungshilfen sind die bereits genannten Schutzkolloide. Bei der Verdüsung hat sich vielfach ein Gehalt von bis zu 1.5 Gew.-% Antischaummittel, bezogen auf das Basispolymerisat, als günstig erwiesen. Zur Verbesserung der Verblockungsstabilität kann das erhaltene Pulver mit einem Antiblockmittel (Antibackmittel), vorzugsweise bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht polymerer Bestandteile, ausgerüstet werden. Beispiele für Antiblockmittel sind Ca- bzw. Mg-Carbonat, Talk, Gips, Kieselsäure, Kaoline, Silicate.

Es werden Emulsionspolymerisate erhalten, die hydrophob, witterungsstabil, wasserabweisend, sehr beständig, und nicht verschmutzend sind und darüber hinaus eine gute Wasserdampfdurchlässigkeit aufweisen.

Die silikonhaltigen Polymerisate in Form deren wässrigen Dispersionen und in Form deren Polymerpulver, insbesondere in Wasser redispergierbaren Polymerpulvern, eignen sich zur Anwendung in Klebemitteln und Beschichtungsmitteln, zur Verfestigung von Fasern oder anderen partikulären Materialien, beispielsweise für den Textilbereich. Sie eignen sich auch als Modifizierungsmittel und als Hydrophobierungsmittel. Sie können ferner im Bereich Polish (Poliermittel), und in der Kosmetik, z.B. im Bereich Haarpflege, vorteilhaft eingesetzt werden. Sie sind weiter geeignet als Bindemittel in Klebemitteln und Beschichtungsmitteln, auch als Schutzbeschichtung z.B. für Metalle, Folien, Holz oder Releasebeschichtung z.B. zur Papierbehandlung. Besonders geeignet sind sie als Bindemittel für Anstrich-, Klebe- und Beschichtungsmittel im Baubereich, beispielsweise in Fliesenklebern und Vollwärmeschutzklebemittel, und insbesondere für die Anwendung in emissionsarmen Kunststoffdispersionsfarben und Kunststoffdispersionsputzen, sowohl für den Innenbereich wie den Aussenbereich. Die Rezepturen für Dispersionsfarben und Dispersionsputze sind dem Fachmann bekannt, und enthalten im allgemeinen 5 bis 50 Gew.-% der silikonhaltigen Polymerisate, 5 bis 35 Gew.-% Wasser, 5 bis 80 Gew.-% Füllstoff, 5 bis 30 Gew.-% Pigmente sowie 0.1 bis 10 Gew.-% weitere Zusatzstoffe, wobei sich die Angaben in Gew.-% in der Rezeptur auf 100 Gew.-% aufaddieren.

Beispiele für einsetzbare Füllstoffe sind Carbonate wie Calciumcarbonat in Form von Dolomit, Calcit und Kreide. Weitere Beispiele sind Silikate, wie Magnesiumsilikat in Form von Talkum, oder Aluminiumsilikate wie Lehm und Tone; Quarzmehl, Quarzsand, hochdisperse Kieselsäure, Feldspat, Schwerspat und Leichtspat. Geeignet sind auch Faserfüllstoffe. In der Praxis werden häufig Gemische verschiedener Füllstoffe eingesetzt. Beispielsweise Gemische von Füllstoffen unterschiedlicher

Teilchengröße oder Gemische von carbonatischen und silikatischen Füllstoffen. Im letzteren Fall spricht man bei einem Anteil von mehr als 50 Gew.-%, insbesondere mehr als 75 Gew.-% Carbonat bzw. Silikat am Gesamtfüllstoffanteil von carbonatreichen bzw. silikatreichen Rezepturen. Kunststoffputze enthalten im allgemeinen grobkörnigere Füllstoffe als Dispersionsfarben. Die Körnung liegt dabei oftmals zwischen 0.2 und 5.0 mm. Ansonsten können Kunststoffputze die selben Zusatzstoffe wie Dispersionsfarben enthalten.

Geeignete Pigmente sind beispielsweise Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxide, Ruß als anorganische Pigmente, sowie die gebräuchlichen organischen Pigmente. Beispiele für weitere Zusatzstoffe sind Netzmittel in Anteilen von im allgemeinen 0.1 bis 0.5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Rezeptur. Beispiele hierfür sind Natrium- und Kaliumpolyphosphate, Polyacrylsäuren und deren Salze. Als Zusatzstoffe sind auch Verdickungsmittel zu nennen, welche im allgemeinen in einer Menge von 0.01 bis 2.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Rezeptur, eingesetzt werden. Gebräuchliche Verdickungsmittel sind Celluloseether, Stärken, oder Bentonit als Beispiel für ein anorganisches Verdickungsmittel. Weitere Zusatzstoffe sind Konservierungsmittel, Entschäumer, Gefrierschutzmittel.

Zur Herstellung der Klebe- und Beschichtungsmittel wird die Polymerdispersion oder das Polymerpulver mit den weiteren Rezepturbestandteilen Füllstoff und weiteren Zuschlägen in geeigneten Mischern gemischt und homogenisiert. Das Polymerpulver kann gegebenenfalls auch in Form einer wässrigen Redispersion auf der Baustelle zugegeben werden. In vielen Fällen wird eine Trockenmischung hergestellt und das zur Verarbeitung erforderliche Wasser unmittelbar vor der Verarbeitung hinzugefügt. Bei der Herstellung von pastösen Massen wird häufig zunächst der Wasseranteil vorgelegt, die Dispersion zugegeben und abschließend die Feststoffe eingerührt.

Besonders vorteilhaft sind die silikonhaltige Polymerisate als Bindemittel in Beschichtungsmittel-Rezepturen für emissions-

arme Innenfarben, insbesondere solchen mit hoher PVK (hochgefüllte Farben), oder als hydrophobierend wirkendes Bindemittel für Putze geeignet.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung, ohne diese in irgendeiner Weise einzuschränken.

Rohstoffe:

Genapol X 150:

Ethoxylierter Isotridecylalkohol mit einem Ethoxylierungsgrad von 15.

Genapol PF80:

EO-PO-Blockpolymerisat mit 80 % EO.

Mersolat:

Na-Alkylsulfonat mit 12 bis 14 C-Atomen im Alkylrest.

Polyvinylalkohol W25/140:

Polyvinylalkohol mit einer Viskosität von ca. 25 mPas (20°C, 4 %-ige Lösung, gemessen nach Höppler) und einer Verseifungszahl von 140 (mg KOH/g Polymer) (Hydrolysegrad 88 Mol-%).

PDMS-Mischung:

Produkt der Firma Wacker-Chemie GmbH: DEHESIVE® 929, ein lineares Polydimethylsiloxan mit 78 Mol-% Vinylendgruppen.

Herstellungsbeispiel für das verzweigte Polysiloxan = Komponente b):

In einem Glaskolben mit mechanischem Rührer werden 108 g 1,2,4-Trivinylcyclohexan mit 1840 g eines α,ω -Dihydrogenpolymethylsiloxans mit einem Gehalt an Aktivwasserstoff (Si-gebundener Wasserstoff) von 0.18 Gew.-% und einer Viskosität von 9 mPa.s bei 25°C gemischt und anschließend 1.9 g einer Lösung eines Platin-1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-Komplexes in Dimethylpolysiloxan (sogenannter Karstedt-Katalysator) mit einem Pt-Gehalt von 1.0 Gew.-% zugegeben. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich in wenigen Minuten auf ca. 80°C und wird ca. 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Es wird ein verzweigtes Siloxanpolymer mit einer Viskosität von 220 mm²/s

bei 25°C und einem Gehalt von Aktivwasserstoff von 0.067 Gew.-% erhalten. Dem Syntheseprinzip entsprechend, bestehen sämtliche freien Siloxankettenenden aus den hochreaktiven Hydrogendimethylsiloxeinheiten.

Die gesamte Menge des SiH-funktionellen hochverzweigten Siloxanpolymers wird mit 3200 g eines mono-allylterminierten Polyethers aus gleichen Molmengen Ethylenoxy- und Propylenoxygruppen und einem durchschnittlichen Molekulargewicht (Mn) von 1880 Da vermischt, mit 5 g einer Lösung von Hexachloroplatinsäure in Isopropanol (0.5 % Pt-Gehalt) aktiviert und auf 100°C erwärmt. Nach Aufklaren des Ansatzes lässt man 1 h ausreagieren, worauf ein Umsatz von > 98 % erreicht wird. Das hochverzweigte Polyethersiloxan-Copolymer hat eine Viskosität von 6800 m²/s und einen Polyetheranteil von ca. 62 Gew.-%. Es ist ohne Verwendung weiterer Hilfsstoffe in Wasser homogen dispergierbar.

Vergleichsbeispiel 1:

(Vinylacetat-Ethylen-Vinylsilan-Copolymer ohne Komponente b)

In einem 572 Liter Druckautoklaven wurden 102.99 kg Wasser, 17.90 kg Genapol X 150 (40 %-ige wäßrige Lösung), 3.54 kg Mercolat (40 %-ige wäßrige Lösung), 1.97 kg Natriumvinylsulfonat (25 %-ig), 13.95 kg W 25/140 (Polyvinylalkohol, 10 %-ig in Wasser) und 24.69 kg Vinylacetat vorgelegt. Mit 10 %-iger Ameisensäure wurde auf pH = 5 eingestellt. Ferner wurden 314 ml Trilon B (EDTA; 2 %-ige wäßrige Lösung) und 991 ml Eisenammoniumsulfat (1 %-ige Lösung) zugegeben. Der Kessel wurde auf 70°C aufgeheizt und es wurden 22 bar Ethylen aufgedrückt. Sobald sich der Reaktor im thermischen Gleichgewicht befand, wurde eine 10.0 %-ige Ammoniumperoxodisulfatlösung (APS-Lösung) mit 1023 g pro Stunde und eine 5.05 %-ige Natriumsulfitlösung mit 1976 g pro Stunde eingefahren. 25 Minuten später wurde begonnen, eine Mischung von 217.25 kg Vinylacetat und 1.25 kg Vinyltrimethoxysilan (Wacker Silan XL 10) mit einer Rate von 41.23 kg pro Stunde zu dosieren (Monomerdosierung). Gleichzeitig wurde eine Emulgatordosierung mit einer Dosierleistung von 9.85 kg pro Stunde eingefahren. Die Emulgatordo-

sierung enthielt 22.34 kg Wasser, 12.96 kg Genapol X 150 (40 %-ige wäßrige Lösung) und 13.95 kg W 25/140 (Polyvinylalkohol; 10 %-ige Lösung).

Die Gesamtdosierzeit für die Monomerdosierung betrug 5.3 h und für die Emulgatordosierung 5.0 h.

15 min nach dem Reaktionsbeginn wurde die APS-Dosierung auf 636 g pro Stunde, die Na-Sulfit-Dosierung auf 1226 g pro Stunde reduziert.

30 Minuten nach dem Ende der Emulgatordosierung wurde die „GMA-Dosierung“ eingefahren. Zusammensetzung der „GMA-Dosierung“: 4.94 kg Vinylacetat und 1.48 kg Glycidylmethacrylat. Die Dosierzeit betrug 30 Minuten (Rate: 12.84 kg pro Stunde). Nach dem Ende der „GMA-Dosierung“ wurde die APS- und Na-Sulfitdosierung noch 1 Stunde fortgesetzt. Nach dem Entspannen wurde die Dispersion zur Restmonomer-minimierung mit Wasserdampf behandelt („gestrippt“) und anschließend mit Hydrol W konserviert.

Dispersionsanalysen: siehe Tabelle 1

Vergleichsbeispiel 2:

(Vinylacetat-VeoVa-Ethylen-Vinylsilan-GMA-PDMS-Copolymer ohne Komponente b)

In einem 572 Liter Druckautoklaven wurden 76.80 kg Wasser, 27.12 kg W 25/140 (Polyvinylalkohol; 10 %-ige Lösung), 4.80 kg Genapol X 150 (40 %-ige wässrige Lösung), 3.44 kg Mersolat (40 %-ige wässrige Lösung), 1.92 kg Natriumvinylsulfonat (25 %-ig), 18.00 kg Vinylacetat, 4.80 kg PDMS-Mischung und 18.00 kg VeoVa 10 vorgelegt. Mit 10 %-iger Ameisensäure wurde auf pH = 5 eingestellt. Ferner wurden 314 ml Trilon B (EDTA; 2 %-ige wässrige Lösung) und 991 ml Eisenammonsulfat (1 %-ige Lösung) zugegeben. Der Kessel wurde auf 70°C aufgeheizt und es wurden 13 bar Ethylen aufgedrückt. Sobald sich der Reaktor im thermischen Gleichgewicht befand, wurde eine 10.0 %-ige Ammoniumperoxodisulfatlösung (APS-Lösung) mit 1023 g pro Stunde und eine 5.05 %-ige Natriumsulfitlösung mit 1976 g pro Stunde eingefahren. 25 Minuten später wurde begonnen, eine Mischung von 166.80 kg Vinylacetat, 29.28 kg VeoVa 10 und 1.22 kg Vinyltri-

methoxysilan (Wacker Silan XL 10) mit einer Rate von 34.02 kg pro Stunde zu dosieren (Monomerdosierung).

Gleichzeitig wurde eine Emulgatordosierung mit einer Dosierleistung von 12.89 kg pro Stunde eingefahren. Die Emulgatordosierung enthielt 45.69 kg Wasser und 25.20 kg Genapol X 150 (40 %-ige wässrige Lösung). Die Gesamtdosierzeit für die Monomerdosierung betrug 5.8 h und für die Emulgatordosierung 5.5 h.

15 min nach dem Reaktionsbeginn wurde die APS-Dosierung auf 636 g pro Stunde, die Na-Sulfit-Dosierung auf 1226 g pro Stunde reduziert.

30 Minuten nach dem Ende der Emulgatordosierung wurde die „GMA-Dosierung“ eingefahren. Zusammensetzung der „GMA-Dosierung“: 4.80 kg Vinylacetat, 720.01 g Veova 10 und 2.88 kg Glycidylmethacrylat. Die Dosierzeit betrug 30 Minuten (Rate: 16.8 kg pro Stunde). Nach dem Ende der „GMA-Dosierung“ wurde die APS- und Na-Sulfitdosierung noch 1 Stunde fortgesetzt. Nach dem Entspannen wurde die Dispersion zur Restmonomerminimierung mit Wasserdampf behandelt („gestrippt“) und anschließend mit Hydorol W konserviert.

Dispersionsanalysen: siehe Tabelle 1

Vergleichsbeispiel 3:

(Vinylacetat-VeoVa-Ethylen-Vinylsilan-GMA-PDMS-Copolymer ohne Komponente b)

In einem 572 Liter Druckautoklaven wurden 75.80 kg Wasser, 28.28 kg W 25/140 (Polyvinylalkohol; 10 %-ige Lösung), 10.43 kg Genapol PF 80 (19.2 %-ige wässrige Lösung), 3.58 kg Mersolat (40 %-ige wässrige Lösung), 2.00 kg Natriumvinylsulfonat (25 %-ig), 230.24 g Natriumacetat (100%-ig), 18.77 kg Vinylacetat, 5.01 kg PDMS-Mischung und 18.77 kg VeoVa 10 vorgelegt. Mit 10 %-iger Ameisensäure wurde auf pH = 5 eingestellt. Ferner wurden 314 ml Trilon B (EDTA; 2 %-ige wässrige Lösung) und 991 ml Eisenammonsulfat (1 %-ige Lösung) zugegeben. Der Kessel wurde auf 70°C aufgeheizt und es wurden 13 bar Ethylen aufgedrückt. Sobald sich der Reaktor im thermischen Gleichgewicht befand, wurde eine 10.0 %-ige Ammoniumperoxodisulfatlösung

(APS-Lösung) mit 1023 g pro Stunde und eine 5.05 %-ige Natriumsulfitlösung mit 1976 g pro Stunde eingefahren. 25 Minuten später wurde begonnen, eine Mischung von 173.93 kg Vinylacetat, 30.53 kg VeoVa 10 und 1.28 kg Vinyltrimethoxysilan (Wacker Silan XL 10) mit einer Rate von 35.48 kg pro Stunde zu dosieren (Monomerdosierung).

Gleichzeitig wurde eine Emulgatordosierung mit einer Dosiervleistung von 12.31 kg pro Stunde eingefahren. Die Emulgatordosierung enthielt 12.18 kg Wasser und 54.74 kg Genapol PF 80 (19.2 %-ige wässrige Lösung). Die Gesamtdosierzeit für die Monomerdosierung betrug 5.8 h und für die Emulgatordosierung 5.5 h.

15 min nach dem Reaktionsbeginn wurde die APS-Dosierung auf 636 g pro Stunde, die Na-Sulfit-Dosierung auf 1226 g pro Stunde reduziert.

30 Minuten nach dem Ende der Emulgatordosierung wurde die „GMA-Dosierung“ eingefahren. Zusammensetzung der „GMA-Dosierung“: 5.01 kg Vinylacetat, 750.78 g Veova 10 und 3.00 kg Glycidylmethacrylat. Die Dosierzeit betrug 30 Minuten (Rate: 17.52 kg pro Stunde). Nach dem Ende der „GMA-Dosierung“ wurde die APS- und Na-Sulfitdosierung noch 1 Stunde fortgesetzt. Nach dem Entspannen wurde die Dispersion zur Restmonomerminimierung mit Wasserdampf behandelt („gestrippt“) und anschließend mit Hydorol W konserviert.

Dispersionsanalysen: siehe Tabelle 1

Beispiel 4:

(Copolymer analog V.Bsp. 2 mit Komponente b))

In einem 19 Liter Druckautoklaven wurden 2.60 kg Wasser, 298.04 g W25/140 (Polyvinylalkohol; 10 %-ige Lösung), 212.88 g Genapol X 150 (40 %-ige wässrige Lösung), 157.9 g Mersolat (30 %-ige wässrige Lösung), 68.12 g Natriumvinylsulfonat (25 %-ig), 851.53 g Vinylacetat, 170.31 g PDMS-Mischung und 851.53 g VeoVa 10 vorgelegt. Mit 10 %-iger Ameisensäure wurde auf pH = 5 eingestellt. Ferner wurden 9.7 ml Trilon B (EDTA; 2 %-ige wässrige Lösung) und 30.6 ml Eisenammonsulfat (1 %-ige Lösung) zugegeben. Der Kessel wurde auf 70°C aufgeheizt und es wurden

14 bar Ethylen aufgedrückt. Sobald sich der Reaktor im thermischen Gleichgewicht befand, wurde eine 5.41 %-ige Ammoniumperoxodisulfatlösung (APS-Lösung) mit 68 g pro Stunde und eine 4.16 %-ige Natriumsulfitlösung mit 85 g pro Stunde eingefahren. 25 Minuten später wurde begonnen, eine Mischung von 5.79 kg Vinylacetat, 825.98 g VeoVa 10 und 43.54 g Vinyltrimethoxysilan (Wacker Silan XL 10) mit einer Rate von 1149 g pro Stunde zu dosieren (Monomerdosierung).

Gleichzeitig wurde eine Emulgatordosierung mit einer Dosierleistung von 433 g pro Stunde eingefahren. Die Emulgatordosierung enthielt 2.04 kg Wasser und 340.61 g Komponente b). Die Gesamtdosierzeit für die Monomerdosierung betrug 5.8 h und für die Emulgatordosierung 5.5 h.

15 min nach dem Reaktionsbeginn wurde die APS-Dosierung auf 42.2 g pro Stunde, die Na-Sulfit-Dosierung auf 52.7 g pro Stunde reduziert.

30 Minuten nach dem Ende der Emulgatordosierung wurde die „GMA-Dosierung“ eingefahren. Zusammensetzung der „GMA-Dosierung“: 170.31 g Vinylacetat, 25.55 g Veova 10 und 51.09 g Glycidylmethacrylat. Die Dosierzeit betrug 30 Minuten (Rate: 494 g pro Stunde). Nach dem Ende der „GMA-Dosierung“ wurde die APS- und Na-Sulfitdosierung noch 1 Stunde fortgesetzt. Nach dem Entspannen wurde die Dispersion zur Restmonomerminimierung mit Wasserdampf behandelt („gestrippt“) und anschließend mit Hydorol W konserviert.

Dispersionsanalysen: siehe Tabelle 1

Beispiel 5:

(Analog Beispiel 4 ohne Mersolat)

In einem 19 Liter Druckautoklaven wurden 2.16 kg Wasser, 955.94 g W25/140 (Polyvinylalkohol; 10 %-ige Lösung), 84.60 g Komponente b), 156.87 g Mersolat (30 %-ige wässrige Lösung), 67.68 g Natriumvinylsulfonat (25 %-ig), 845.96 g Vinylacetat, 169.19 g PDMS-Mischung und 845.96 g VeoVa 10 vorgelegt. Mit 10 %-iger Ameisensäure wurde auf pH = 5 eingestellt. Ferner wurden 9.7 ml Trilon B (EDTA; 2 %-ige wässrige Lösung) und 30.6 ml Eisenammonsulfat (1 %-ige Lösung) zugegeben. Der Kessel

wurde auf 70°C aufgeheizt und es wurden 14 bar Ethylen aufgedrückt. Sobald sich der Reaktor im thermischen Gleichgewicht befand, wurde eine 5.41 %-ige Ammoniumperoxodisulfatlösung (APS-Lösung) mit 68 g pro Stunde und eine 4.16 %-ige Natriumsulfitlösung mit 85 g pro Stunde eingefahren. 25 Minuten später wurde begonnen, eine Mischung von 5.75 kg Vinylacetat, 820.58 g VeoVa 10 und 43.16 g Vinyltrimethoxysilan (Wacker Silan XL 10) mit einer Rate von 1142 g pro Stunde zu dosieren (Monomerdosierung).

Gleichzeitig wurde eine Emulgatordosierung mit einer Dosierleistung von 431 g pro Stunde eingefahren. Die Emulgatordosierung enthielt 2.03 kg Wasser und 338.38 g Komponente b). Die Gesamtdosierzeit für die Monomerdosierung betrug 5.8 h und für die Emulgatordosierung 5.5 h.

15 min nach dem Reaktionsbeginn wurde die APS-Dosierung auf 42.2 g pro Stunde, die Na-Sulfit-Dosierung auf 52.7 g pro Stunde reduziert.

30 Minuten nach dem Ende der Emulgatordosierung wurde die „GMA-Dosierung“ eingefahren. Zusammensetzung der „GMA-Dosierung“: 169.19 g Vinylacetat, 25.38 g Veova 10 und 50.76 g Glycidylmethacrylat. Die Dosierzeit betrug 30 Minuten (Rate: 491 g pro Stunde). Nach dem Ende der „GMA-Dosierung“ wurde die APS- und Na-Sulfitdosierung noch 1 Stunde fortgesetzt. Nach dem Entspannen wurde die Dispersion zur Restmonomerminimierung mit Wasserdampf behandelt („gestrippt“) und anschließend mit Hydorol W konserviert.

Dispersionsanalysen: siehe Tabelle 1

Beispiel 6:

Es wurde wie in Beispiel 5 vorgegangen, nur ohne Zugabe von Polyvinylalkohol.

Dispersionsanalysen: siehe Tabelle 1.

Beispiel 7:

(Analog Beispiel 5 mit weniger Polyvinylalkohol)

In einem 19 Liter Druckautoklaven wurden 2.23 kg Wasser, 425.65 g W25/140 (Polyvinylalkohol; 10 %-ige Lösung), 567.54 g Komponente b) (15 %-ige wässrige Lösung), 157.86 g Mersolat (30 %-ige wässrige Lösung), 68.10 g Natriumvinylsulfonat (25 %-ig), 851.31 g Vinylacetat, 170.26 g PDMS-Mischung und 851.31 g VeoVa 10 vorgelegt. Mit 10 %-iger Ameisensäure wurde auf pH = 5 eingestellt. Ferner wurden 9.7 ml Trilon B (EDTA; 2 %-ige wässrige Lösung) und 30.6 ml Eisenammonsulfat (1 %-ige Lösung) zugegeben. Der Kessel wurde auf 70°C aufgeheizt und es wurden 14 bar Ethylen aufgedrückt. Sobald sich der Reaktor im thermischen Gleichgewicht befand, wurde eine 5.41 %-ige Ammoniumperoxodisulfatlösung (APS-Lösung) mit 68 g pro Stunde und eine 4.16 %-ige Natriumsulfitlösung mit 85 g pro Stunde eingefahren. 25 Minuten später wurde begonnen, eine Mischung von 5.79 kg Vinylacetat, 825.77 g VeoVa 10 und 43.43 g Vinyltrimethoxysilan (Wacker Silan XL 10) mit einer Rate von 1149 g pro Stunde zu dosieren (Monomerdosierung).

Gleichzeitig wurde eine Emulgatordosierung mit einer Dosierrate von 413 g pro Stunde eingefahren. Die Emulgatordosierung enthielt 2.27 kg Komponente b) (15 %-ige wässrige Lösung). Die Gesamtdosierzeit für die Monomerdosierung betrug 5.8 h und für die Emulgatordosierung 5.5 h.

15 min nach dem Reaktionsbeginn wurde die APS-Dosierung auf 42.2 g pro Stunde, die Na-Sulfit-Dosierung auf 52.7 g pro Stunde reduziert.

30 Minuten nach dem Ende der Emulgatordosierung wurde die „GMA-Dosierung“ eingefahren. Zusammensetzung der „GMA-Dosierung“: 170.26 g Vinylacetat, 25.54 g Veova 10 und 51.08 g Glycidylmethacrylat. Die Dosierzeit betrug 30 Minuten (Rate: 494 g pro Stunde). Nach dem Ende der „GMA-Dosierung“ wurde die APS- und Na-Sulfitdosierung noch 1 Stunde fortgesetzt. Nach dem Entspannen wurde die Dispersion zur Restmonomerminimierung mit Wasserdampf behandelt („gestrippt“) und anschließend mit Hydorol W konserviert.

Dispersionsanalysen:

s. Tabelle 1.

Beispiel 8:

(Copolymer ohne Silikonmakromer)

In einem 19 Liter Druckautoklaven wurden 2.04 kg Wasser, 221.50 g Genapol X150 (40 %-ige wässrige Lösung), 164.30 g Mersolat (30 %-ige wässrige Lösung), 70.88 g Natriumvinylsulfonat (25 %-ig) und 886.0 g Vinylacetat vorgelegt. Mit 10 %-iger Ameisensäure wurde auf pH = 5 eingestellt. Ferner wurden 9.7 ml Trilon B (EDTA; 2 %-ige wässrige Lösung) und 30.6 ml Eisenammonsulfat (1 %-ige Lösung) zugegeben. Der Kessel wurde auf 70°C aufgeheizt und es wurden 22 bar Ethylen aufgedrückt. Sobald sich der Reaktor im thermischen Gleichgewicht befand, wurde eine 5.41 %-ige Ammoniumperoxodisulfatlösung (APS-Lösung) mit 68 g pro Stunde und eine 4.16 %-ige Natriumsulfitlösung mit 85 g pro Stunde eingefahren. 25 Minuten später wurde begonnen, eine Mischung von 6.91 kg Vinylacetat und 45.20 g Vinyltrimethoxysilan (Wacker Silan XL 10) mit einer Rate von 1200 g pro Stunde zu dosieren (Monomerdosierung). Gleichzeitig wurde eine Emulgatordosierung mit einer Dosierrate von 611 g pro Stunde eingefahren. Die Emulgatordosierung enthielt 1000.0 g W 25/140 (Polyvinylalkohol; 10 %-ige Lösung) und 2.36 kg Komponente b) (15 %-ige wässrige Lösung). Die Gesamtdosierzeit für die Monomerdosierung betrug 5.8 h und für die Emulgatordosierung 5.5 h.

15 min nach dem Reaktionsbeginn wurde die APS-Dosierung auf 42.2 g pro Stunde, die Na-Sulfit-Dosierung auf 52.7 g pro Stunde reduziert.

30 Minuten nach dem Ende der Emulgatordosierung wurde die „GMA-Dosierung“ eingefahren. Zusammensetzung der „GMA-Dosierung“: 177.20 g Vinylacetat und 53.16 g Glycidylmethacrylat. Die Dosierzeit betrug 30 Minuten (Rate: 462 g pro Stunde). Nach dem Ende der „GMA-Dosierung“ wurde die APS- und Na-Sulfitdosierung noch 1 Stunde fortgesetzt.

Nach dem Entspannen wurde die Dispersion zur Restmonomerminimierung mit Wasserdampf behandelt („gestrippt“) und anschließend mit Hydorol W konserviert.

Dispersionsanalysen: siehe Tabelle 1

Tabelle 1: Dispersionsanalysen

Bsp.	Tg °C	pH	BF 20 mPas	D nm	Dn µm	Dv µm	O m ²	FG %
V1	10.3	5.15	8400	317	0.08	0.314	26.7	59.7
V2	9.2	5.18	3220	390	0.08	0.759	16.7	58.0
V3	14.7	5.20	11600	410	0.12	0.650	14.7	58.7
4	11.3	4.97	780	430	0.14	0.802	9.5	59.3
5	12.2	5.00	5280	503	0.20	0.921	9.2	59.9
6	13.0	5.20	490	245	0.09	0.692	15.8	58.9
7	12.9	4.80	510	419	0.10	0.891	8.9	59.2
8	12.3	5.00	3000	305	0.08	0.492	20.3	55.9

BF 20 = Brookfield-Viskosität,

D = Mittlere Teilchengröße (Nanosizer),

Dn = Mittlere Teilchengröße (Zahlenmittel, Coulter Counter),

Dv = Mittlere Teilchengröße (Volumenmittel, Coulter Counter),

O = Teilchenoberfläche pro g Polymerdispersion

FG = Festgehalt.

In den Vergleichsbeispielen 1 bis 3 wurden im Stand der Technik bekannte Emulgatoren und Schutzkolloide zur Emulsionspolymerisation eingesetzt. In den Beispielen 4 bis 8 wurden die verzweigten Polysiloxane (Komponente b) als Emulgatoren eingesetzt.

Wie Tabelle 1 zu entnehmen ist, wurden Polymerdispersionen mit Silikonanteil und mit vorteilhafter Teilchengrößenverteilung erhalten, eine Koagulatbildung wurde in keinem einzigen Fall beobachtet. Die Viskosität kann über die Menge des Schutzkolloids (hier Polyvinylalkohol W25/140) in einem weiten Bereich variiert werden (Beispiele 5 und 7).

Mit den Dispersionen wurden Farben in einer silikatreichen Rezeptur 1 und einer carbonatreichen Rezeptur 2 gemäß der nachfolgend dargestellten Rezepturen hergestellt (Tabellen 2 und 3):

Tabelle 2:

Farbrezeptur 1 (silikatreich):	
Wasser	350
Celluloseether (Tylose MH 10000 KG4)	5
Dispergiermittel (Dispex N 40)	2
Magnesiumsilikat (Talkum N)	100
Magnesiumsilikat (Chinaclay Grade B)	100
Titandioxid-Pigment (Kronos 2300)	100
Calciumcarbonat (Omyacarb 5 GU)	200
Ammoniak	0.5
Polymerdispersion (FG 60 %)	142.5
Summe der Gewichtsteile	1000

Tabelle 3:

Farbrezeptur 2 (carbonatreich):	
Wasser	350
Celluloseether (Tylose MH 10000 KG4)	5
Dispergiermittel (Dispex N 40)	2
Titandioxid-Pigment (Kronos 2300)	100
Calciumcarbonat (Omyacarb 5 GU)	400
Ammoniak	0.5
Polymerdispersion (FG 60 %)	142.5
Summe der Gewichtsteile	1000

Mit den Dispersionen wurden ferner Putze gemäß der nachfolgend dargestellten Rezeptur hergestellt (Tabelle 4):

Tabelle 4:

Putzrezeptur 3	
Wasser	91.2
Dispergiermittel (Dispex N 40)	2
Fungizid (Parmetol A23)	2
Schichtsilikat-Verdicker (Bentone EW, 5 %-ig)	15
Methylcellulose-Verdicker (Tylose MH 10000 KG 4, 2 %ig)	30
Acrylat-Verdicker (Rohagit SD 15)	1
Algizid (Algon P)	1
Ammoniak	0.5
Cellulosefaser (Arbocel B400)	3
Dralonfaser (Dralonfaser 6.7/4mm)	2
Titandioxid (Kronos 2190)	20
Kieselgur (Celite 281)	40
Kreide (Calcilit 100)	360
Kreide (Calcilit 1.5-2mm)	320
Entschäumer (Agitan 260)	1
Polymerdispersion (60 %ig)	111.3
Summe der Gewichtsteile	1000

Anwendungstechnische Prüfungen:

Prüfung der Hydrophobie mittels Wassertropfentest

Ein Putz, hergestellt nach der obigen Rezeptur 3, wurde mit einer Spachtel auf 3 herkömmliche, im Handel erhältliche Kalksandsteine (Maße: 10 x 10 x 5 cm) auf Korngröße (ca. 2 mm, insgesamt ca. 30 bis 40 g Putz pro Stein) aufgezogen. Nach dem Trocknen wurde nach 7 Tagen mit einer Spritze 1 ml Wasser in Form eines Tropfens auf den Putz aufgesetzt. Es wurde die Zeit gestoppt (Angabe in min), bis der Tropfen verlaufen und damit verschwunden war. Je länger diese Zeit ist, umso höher ist die Hydrophobie und die Wasserbeständigkeit des Putzes bzw. der darin enthaltenden Dispersion. Bei einer hydrophilen Dispersi-

on ist der Tropfen nach spätestens 10 Minuten verschwunden, während er bei hydrophoben Dispersionen mehrere Stunden lang stehen bleibt.

Ein analoges Verfahren wurde mit den Farbrezepturen 1 und 2 durchgeführt. Diese wurden allerdings in einer Schichtdicke von ca. 400 µm auf eine handelsübliche Faserzementplatte (Eterplan) aufgetragen. Auch hier gilt: Je länger der Tropfen steht, umso hydrophober ist die Dispersion.

Tabelle 5 zeigt die anwendungstechnischen Daten.

Tabelle 5:

Beispiel	Hydrophobie Rezeptur 2 nach 1 Tag in min	Hydrophobie Rezeptur 1 nach 1 Tag in min	Hydrophobie Rezeptur 3 nach 7 Tagen in min
V1	120	110	5
V2	nicht gemessen		
V3	nicht gemessen		
4	410	400	160
5	390	370	175
6	410	420	180
7	430	460	200
8	360	350	100

Tabelle 5 kann nun folgendes entnommen werden:

Ein Vergleich von Vergleichsbeispiel 1 mit Beispiel 8 zeigt, dass mit dem Einsatz des silikonhaltigen Polymerisats die Hydrophobie in allen Rezepturen deutlich erhöht werden kann.

Wie ein Vergleich von Beispiel 8 (Copolymer ohne Silikonmakromer) mit den Beispielen 4, 5, 6 und 7 zeigt, kann die Hydrophobie nochmals merklich verbessert werden, wenn man zusätzlich noch ein polymerisierbares Silikonmakromer in das silikonhaltige Polymerisat mit einpolymerisiert.

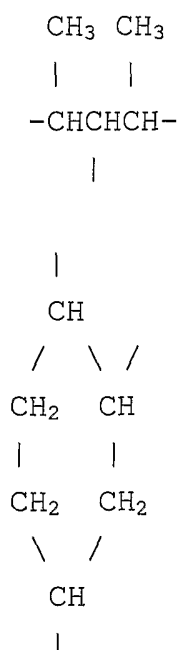
Patentansprüche:

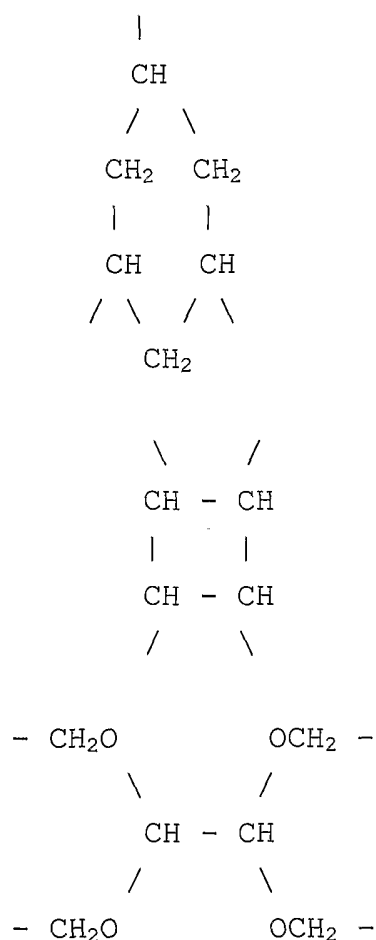
1. Silikonhaltige Polymerisate erhältlich mittels radikalischer Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart eines Polysiloxans, dadurch gekennzeichnet, dass
 - a) 60 bis 99.99 Gew.-% von einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe umfassend Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Vinylaromaten, Olefine, Diene und Vinylhalogenide, in Gegenwart von
 - b) 0.01 bis 40 Gew.-% von wenigstens einem verzweigten Polysiloxan polymerisiert werden, dessen lipophiler Siloxananteil verzweigte Strukturen enthält, und dessen hydrophiler Organopolymerteil linear oder verzweigt sein kann,wobei sich die Angaben in Gew.-% auf das Gesamtgewicht von a) und b) beziehen.

2. Silikonhaltige Polymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die verzweigten Polysiloxane b) Strukturelemente der Formel $Y[-C_nH_{2n}-(R_2SiO)_m-A_p-R_2Si-G]_x$ (I) enthalten, wobei
 - Y einen drei- bis zehnwertigen, vorzugsweise drei- bis vierwertigen, Kohlenwasserstoffrest, der ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe der Sauerstoff-, Stickstoff- und Siliciumatome enthalten kann, bedeutet,
 - R gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen gegebenenfalls halogenierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,
 - A einen Rest der Formel $-R_2Si-R^1-(R_2SiO)_m-$ bedeutet, wobei R^1 ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, der durch ein oder mehrere voneinander separate Sauerstoffatome, vorzugsweise 1 bis 4 voneinander separate Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, bedeutet,

G einen einwertigen Rest der Formel $-C_nH_{2n}-Z$ oder $-C_nH_{2n-2k}-Z$, oder einen zweiwertigen Rest $-C_nH_{2n}-$, wobei die zweite Bindung an einen weiteren Rest Y erfolgt, bedeutet,
 Z einen einwertigen hydrophilen Rest bedeutet,
 x eine ganze Zahl von 3 bis 10, vorzugsweise 3 oder 4 ist,
 k 0 oder 1 ist
 n eine ganze Zahl von 1 bis 12, vorzugsweise 2, ist,
 m eine ganze Zahl von mindestens 1, vorzugsweise eine ganze Zahl von 1 bis 1000 ist und
 p 0 oder eine ganze positive Zahl, vorzugsweise 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist,
 mit der Maßgabe, dass die verzweigten Polysiloxane durchschnittlich mindestens eine Gruppe Z enthalten, und die Gruppe Z mindestens ein Sauerstoffatom oder Stickstoffatom enthält.

3. Silikonhaltige Polymerisate nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest Y solche Reste umfaßt, der Formeln





4. Silikonhaltige Polymerisate nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest Z sich von hydrophilen Bausteinen ableitet, welche in monomerer, oligomerer oder polymerer Form vorliegen können, und deren Löslichkeit in Wasser bei Normalbedingungen (DIN 50014, 23/50) ≥ 1 g/l beträgt.
5. Silikonhaltige Polymerisate nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest Z sich von hydrophilen Polymerisaten ableitet aus der Gruppe umfassend Polyole, Polyether, Polysäuren sowie deren Salze, Polyester, Polyharnstoff, Polycarbonat, und Mischpolymerisate von (Meth)acrylsäureester-Monomeren, welcher noch Comonomereinheiten mit funktionellen Gruppen wie Carboxyl-, Amid-, Sulfonat-, Dialkylammonium- und Trialkylammonium-Rest enthalten.

6. Silikonhaltige Polymerisate nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest Z sich von Homo- und Cokondensaten von Ethylenoxid- und Propylenoxid ableitet.
7. Silikonhaltige Polymerisate nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Rest Z einer oder mehrere aus der Gruppe umfassend monomere und oligomere Reste mit Hydroxylgruppen, Carboxylgruppen und deren Salze, Sulfonsäuregruppen und deren Salze, Sulfatgruppen, Ammoniumgruppen, Ketogruppen, Ethergruppen, Estergruppen, Amidgruppen, enthalten ist.
8. Silikonhaltige Polymerisate nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Rest Z einer oder mehrere aus der Gruppe umfassend
- $(\text{CH}_2)_{1-6}\text{-O-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-SO}_3^-\text{Na}^+$,
 - $(\text{CH}_2)_{1-6}\text{-O-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$,
 - $(\text{CH}_2)_{1-6}\text{-(EO)}_{10-20}\text{-O-CH}_3$,
 - $(\text{CH}_2)_{1-6}\text{-O-SO}_3^-\text{H}_3\text{N}^+\text{-CH(CH}_3)_2$,
 - $(\text{CH}_2)_{1-6}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-(CH}_2)_{1-6}\text{-SO}_3^-$,
 - $(\text{CH}_2)_{1-6}\text{-O-(EO)}_{10-20}\text{-H}$,
 - $(\text{CH}_2)_{1-6}\text{-CHOH-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$,
 - $(\text{CH}_2)_{1-6}\text{-CHOH-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-CH(CH}_3)\text{CH}_2\text{-CO}_2^-$, enthalten ist.
9. Silikonhaltige Polymerisate nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass mit den Monomeren a) noch ein oder mehrere Silane copolymerisiert werden, aus der Gruppe umfassend γ -Acryl- bzw. γ -Methacryloxypropyltri(alkoxy)silane, α -Methacryloxymethyltri(alkoxy)silane, γ -Methacryloxypropyl-methyldi(alkoxy)silane, Vinylalkyldi(alkoxy)silane und Vinyltri(alkoxy)silane.
10. Silikonhaltige Polymerisate nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass mit den Monomeren a) noch ein oder mehrere Epoxy-funktionelle Monomere copolymerisiert werden, aus der Gruppe umfassend Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Allylglycidether, Vinylglycidether.

11. Silikonhaltige Polymerisate nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass mit den Monomeren a) noch ein oder mehrere Silikonmakromere mit mindestens einer ungesättigten Gruppe copolymerisiert werden, aus der Gruppe umfassend lineare oder verzweigte Polydialkylsiloxane mit C₁- bis C₆-Alkylrest, und mit einer Kettenlänge von 10 bis 1000, bevorzugt 50 bis 500 SiO(C_nH_{2n+1})₂-Einheiten, welche eine oder zwei terminale, oder ein oder mehrere kettenständige, polymerisierbare Gruppen enthalten.
12. Verfahren zur Herstellung der silikonhaltigen Polymerisate der Ansprüche 1 bis 10 mittels Emulsionspolymerisation, und gegebenenfalls Trocknung der damit erhaltenen wässrigen Dispersionen.
13. Verfahren zur Herstellung der silikonhaltigen Polymerisate der Ansprüche 1 bis 11 mittels Emulsionspolymerisation, und gegebenenfalls Trocknung der damit erhaltenen wässrigen Dispersionen, dadurch gekennzeichnet, dass das verzweigte Polysiloxan b) als Emulgator eingesetzt wird.
14. Verwendung der silikonhaltigen Polymerisate der Ansprüche 1 bis 11 in Klebemitteln und Beschichtungsmitteln.
15. Verwendung der silikonhaltigen Polymerisate der Ansprüche 1 bis 11 zur Verfestigung von Fasern oder anderen partikulären Materialien.
16. Verwendung der silikonhaltigen Polymerisate der Ansprüche 1 bis 11 als Modifizierungsmittel und als Hydrophobierungsmittel.
17. Verwendung der silikonhaltigen Polymerisate der Ansprüche 1 bis 11 in Poliermitteln.

18. Verwendung der silikonhaltigen Polymerisate der Ansprüche 1 bis 11 in der Kosmetik, insbesondere im Bereich Haarpflege.
19. Verwendung der silikonhaltigen Polymerisate der Ansprüche 1 bis 11 als Schutzbeschichtung oder Releasebeschichtung.
20. Verwendung der silikonhaltigen Polymerisate der Ansprüche 1 bis 11 als Bindemittel für Anstrich-, Klebe- und Beschichtungsmittel im Baubereich.
21. Verwendung nach Anspruch 20 in Fliesenklebern und Vollwärmeschutzklebemitteln.
22. Verwendung nach Anspruch 19 in emissionsarmen Kunststoffdispersionsfarben und Kunststoffdispersionsputzen, sowohl für den Innenbereich wie den Aussenbereich.