(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
28. Juni 2012 (28.06.2012)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/084826 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 77/388 (2006.01) *C08J 3/03* (2006.01)
C08G 77/445 (2006.01) *C08L 83/12* (2006.01)
C08G 77/46 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/073241

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Dezember 2011 (19.12.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2010 063 737.8
21. Dezember 2010 (21.12.2010) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **WACKER CHEMIE AG** [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **HERZIG, Christian** [DE/DE]; Ludwig-Felber-Straße 16, 83329 Waging (DE).

(74) Anwälte: **DEFFNER-LEHNER, Maria** et al.; Wacker Chemie AG, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

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

(54) Title: SILICONE ASPARTATE COPOLYMERS

(54) Bezeichnung : SILICONASPARAGINAT-COPOLYMERE

(57) Abstract: A process is described for preparing silicone aspartate copolymers, by, in a first step, reacting an organic polymer (1) having at least one hydroxyl group with maleic anhydride (2), with the proviso that maleic anhydride is used in amounts of 0.5 to 1.1 mol per mole of hydroxyl group (-OH) in polymer (1), and, in a second step, the maleic monoester (3) obtained from the first step is reacted with an organopolysiloxane (4) having at least one primary or secondary amino group (-NH-), with the proviso that the organopolysiloxane (4) is used in amounts of 1 to 10 mol, preferably 1 to 3 mol, of amino group (-NH-) in (4) per mole of C=C double bond in the maleic monoester (3). Silicone aspartate copolymers which contain at least one aspartate joining group Y selected from the group of the formulae (ΞSi) -R^2- [NR^3-R^4-] $_g$$NR^3$-CH (-$CO_2$H) -$CH_2$-$CO_2$- (Poly) (IX) (ΞSi) -$R^2$- [$NR^3$-$R^4$-] $_g$$NR^3$-CH (-$CH_2$-$CO_2$H) -$CO_2$- (Poly)... (IX') and mixtures thereof are obtained, where R^2, R^3, R^4 and g are each as defined therefor in claim 4, (SIE) indicates a linkage via an Si-C bond to the organopolysiloxane and (poly) a linkage to an organic polymer radical.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Siliconasparaginat-Copolymere, indem in einem ersten Schritt ein mindestens eine Hydroxygruppe aufweisendes organisches Polymer (1) mit Maleinsäureanhydrid (2) umgesetzt wird, mit der Maßgabe, dass Malexnsäureanhydrid in Mengen von 0,5 bis 1,1 Mol je Mol Hydroxygruppe (-OH) im Polymer (1) eingesetzt wird, und in einem zweiten Schritt der aus dem ersten Schritt erhaltene Maleinsäurehalbester (3) mit einem mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe (-NH-) aufweisendem Organopolysiloxan (4) umgesetzt wird, mit der Maßgabe, dass das Organopolysiloxan (4) in Mengen von 1 bis 10 Mol, vorzugsweise 1 bis 3 Mol, Aminogruppe (-NH-) in (4) je Mol C=C-Doppelbindung im Maleinsäurehalbester (3) eingesetzt wird. Siliconasparaginat-Copolymere, die je Molekül mindestens eine Asparaginatverbindungsgruppe Y ausgewählt aus der Gruppe der Formeln (ΞSi) -R^2- [NR^3-R^4-] $_g$$NR^3$-CH (-$CO_2$H) -$CH_2$-$CO_2$- (Poly) (IX) (ΞSi) -$R^2$- [$NR^3$-$R^4$-] $_g$$NR^3$-CH (-$CH_2$-$CO_2$H) -$CO_2$- (Poly)... (IX') und deren Mischungen enthalten, werden erhalten, wobei R^2, R^3, R^4 und g die im Anspruch 4 dafür angegebene Bedeutung haben, (SIE) eine Verknüpfung über eine Si-C-Bindung zum Organopolysiloxan und (Poly) eine Verknüpfung zu einem organischen Polymerrest anzeigt.

WO 2012/084826 A1

Siliconasparaginat-Copolymere

Die Erfindung betrifft Silicon-Copolymere und ein Verfahren zu seiner Herstellung.

Silicone mit organischen Polymeren zu verbinden ist ein vergleichsweise schwieriges Problem, das hohe Anforderungen an die Reaktionsführung stellt. Eine gängige Methode zur Siliconcopolymerherstellung ist die Herstellung von Siliconpolyethern aus ungesättigten Polyethern und Hydrogensiloxanen mittels Hydrosilylierung, die aber nur zufriedenstellend durchführbar ist, wenn die hohen Anforderungen an die Reinheit der Rohstoffe und Einstellung enger Reaktionsbedingungen eingehalten werden. Haupthindernis ist die enorme Unverträglichkeit der Startkomponenten, wodurch die Umsetzungsgeschwindigkeit erheblich herabgesetzt wird. Die teuren Edelmetallkatalysatoren sind ein weiterer Nachteil.

Neben diesem katalytischen Prozess gibt es kaum Synthesemethoden, mit denen sich hydrophobe Siloxane mit hydrophilen organischen Polymeren in einer glatt ablaufenden Reaktion gut verbinden lassen. Am ehesten gelingt dies noch in der Addition von Acetoacetatpolyethern oder Acrylatpolyethern an Aminosiloxane. In beiden Fällen sind die Reaktionszeiten aufgrund der geringen Löslichkeit der Rohstoffe ineinander recht lang.

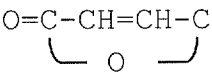
US 6,664,342 B1 beschreibt die Anlagerung von neutralen Maleinsäurediestern an Aminosiloxane. Diese Maleinsäurediester sind Ester mit C_1-C_4-Alkoholen, die im Siloxan klar löslich sind und damit im Siloxan homogen verteilt sind. Trotzdem werden Reaktionszeiten von 1 bis 10 Stunden bei 80 bis 220°C benötigt. Außerdem muss der erforderliche Überschuss an Diester nach Reaktionsende abdestilliert werden. Es werden

asparaginsäureesterfunktionelle Silicone erhalten, Copolymere werden auf diese Weise nicht erhalten.

US 5,990,334 A beschreibt zwar Siloxane , die Säuregruppen enthalten und die durch Addition von sauren organischen Verbindungen, die Doppelbindungen enthalten, an Aminosiloxane erhalten werden. Die C=C-Doppelbindungen sind aber als Acrylate definiert, die die Säuregruppe im Carbinol-teil enthalten. Solche Edukte sind aufwändig herzustellen und müssen gegen Eigenpolymerisation mit Stabilisatoren geschützt werden.

EP 324 595 B1 beschreibt die Verwendung von monomeren Maleinsäurehalbestern, an die Aminoverbindungen angelagert werden. Die Amine sind aber monomere organische Verbindungen mit primären oder sekundären Amingruppen, die sich homogen in den monomeren Halbestern lösen. Die bei diesem Verfahren eingesetzten monomeren organischen Edukte sind miteinander verträglich, da sie keinen Siliconbestandteil enthalten. Siliconcopolymere können auf diesem Weg daher nicht erhalten werden.

Es bestand die Aufgabe Silicon-Copolymere bereitzustellen, die in einem einfachen Verfahren, unter milden Reaktionsbedingungen, in hohen Ausbeuten, ohne Verwendung von Stabilisatoren und insbesondere ohne Einsatz von Katalysatoren aus Siliconpolymeren und organischen Polymeren, insbesondere hydrophilen organischen Polymeren, wie Polyethern, erhalten werden. Die Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Siliconasparaginat-Copolymere, indem in einem ersten Schritt ein mindestens eine Hydroxygruppe aufweisendes organisches Polymer (1)
mit Maleinsäureanhydrid (2)  (I)
umgesetzt wird,

mit der Maßgabe, dass Maleinsäureanhydrid (2) in Mengen von 0,5 bis 1,1 Mol je Mol Hydroxygruppe (-OH) im Polymer (1) eingesetzt wird,
und in einem zweiten Schritt
der aus dem ersten Schritt erhaltene Maleinsäurehalbester (3) mit einem mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe (-NH-) aufweisendem Organopolysiloxan (4) umgesetzt wird,
mit der Maßgabe, dass das Organopolysiloxan (4) in Mengen von 1 bis 10 Mol, vorzugsweise 1 bis 3 Mol, Aminogruppe (-NH-) in (4) je Mol C=C-Doppelbindung im Maleinsäurehalbester (3) eingesetzt wird.

Als mindestens eine Hydroxygruppe aufweisendes organisches Polymer (1) werden vorzugsweise mindestens eine Hydroxygruppe aufweisende Polyether, Polyester oder Polycarbonate eingesetzt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird als mindestens eine Hydroxygruppe aufweisendes organisches Polymer (1) vorzugsweise eine Verbindung der Formel

$$Poly(-OH)_r \quad (II)$$

eingesetzt, wobei
r eine ganze Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 1 oder 2, ist, und
Poly ein- bis vierwertiger, bevorzugt ein- oder zweiwertiger, organischer Polymerrest ist, der vorzugsweise mindestens eine ≡C-O-C≡ oder -C(=O)-O-C≡ Gruppe enthält, besonders bevorzugt ein Polyetherrest ist.

Bevorzugt ist das organische Polymer (1) eine Verbindung der Formel

$$R^1[(-Z)_s-OH]_r \quad (III)$$

wobei
Z ein Rest der Formel $-O-(C=O)_p-R^5-$ ist,

R^1 einen ein- bis vierwertigen, vorzugsweise ein- bis zweiwertigen, Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen, bedeutet,

R^5 ein linearer oder verzweigter C_2-C_8-Alkylenrest ist,

p 0 oder 1 ist, vorzugsweise 0 ist,

r 1, 2 , 3 oder 4, vorzugsweise 1 oder 2, ist und

s eine ganze Zahl von 3 bis 100, vorzugsweise 8 bis 80, ist.

Beispiele für einwertige Kohlenwasserstoffreste R mit 1 bis 18 C-Atomen sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-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; Alkenylreste, wie der Vinyl-, 5-Hexenyl-, Cyclohexenyl-, 1-Propenyl-, Allyl-, 3-Butenyl- und 4-Pentenylrest; Alkinylreste, wie der Ethinyl-, Propargyl- und 1-Propinylrest; 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 ß-Phenylethylrest.

Beispiele für einwertige Kohlenwasserstoffreste R^1 mit 1 bis 18 C-Atomen sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-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; Alkenylreste, wie der Vinyl-, 5-Hexenyl-, Cyclohexenyl-, 1-Propenyl-, Allyl-, 3-Butenyl- und 4-Pentenylrest; Alkinylreste, wie der Ethinyl-, Propargyl- und 1-Propinylrest; 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 ß-Phenylethylrest.

Beispiele für zweiwertige Reste R^1 sind Reste der Formel

$-CH_2CH_2-$

$-CH_2CH(CH_3)-$

$-CH_2CH_2CH_2CH_2-$

$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$

und Beispiele für drei- und vierwertige Reste R^1 sind Reste der Formel

$-CH_2(CH-)CH_2-$

$CH_3C(CH_2-)_3$

$C_2H_5C(CH_2-)_3$

$C(CH_2-)_4$.

Vorzugsweise ist Z gleich einem ringgeöffneten Epoxyd oder Lacton mit 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6, C-Atomen.
Beispiele für Z sind Reste der Formel

$-OCH_2CH_2-$

$-OCH_2CH(CH_3)-$

$-OCH(CH_3)CH_2-$

$-OCH_2CH_2CH_2CH_2-$

$-OCH_2C(CH_3)_2-$

$-O(C=O)-CH_2CH_2CH_2-$

$-O(C=O)-CH_2CH_2CH_2CH_2-$

$-O(C=O)-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$

Bevorzugt sind Polyetherreste, die 3 bis 100 dieser Gruppen Z enthalten, besonders bevorzugt 8 bis 80.

Bevorzugt enthalten die organischen Polymere (1) mindestens drei Oxyethylen-, Oxypropylen- oder Oxybutyleneinheiten oder Mischformen in blockmäßiger oder statistischer Anordnung.

Bevorzugt sind als organische Polymere (1) daher Polyether der Formel

$$R^6\text{-}[O\text{-}R^5]_s\text{-}O\text{-}H \quad (IV),$$

besonders bevorzugt solche der Formel

$$R^6\text{-}[O\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)]_x\text{-}[O\text{-}CH_2\text{-}CH_2]_y\text{-}O\text{-}H \quad (V),$$

worin

R ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 C-Atomen,

R^5 ein linearer oder verzweigter C_2-C_8-Alkylenrest ist,

R^6 ein Wasserstoffatom, ein Rest R oder ein Rest der Formel R^7-C(O)- bedeutet, worin

R^7 einen C_1-C_{18}-Alkylrest bedeutet,

x 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 100 und

y 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 100 ist,

mit der Maßgabe, dass die Summe x+y mindestens 3, vorzugsweise 8 bis 80 ist.

Im Rahmen dieser Erfindung soll Formel (V) so verstanden werden, dass x Einheiten -[O-CH_2-CH(CH_3)]- und y Einheiten -[O-CH_2-CH_2]- in beliebiger Weise im Polyethermolekül verteilt sein können.

Bevorzugt ist R^6 ein Wasserstoffatom oder ein Kohlenwasserstoffrest R mit 1 bis 8 C-Atomen. Wenn R^6 ein Kohlenwasserstoffrest R ist, ist R^6 vorzugsweise ein C_1-C_8-Alkylrest.

Die organischen Polymere (1) können entweder primäre, sekundäre oder tertiäre Carbinolenden haben. Entsprechend dem Index „r" sind sie bevorzugt mono- oder difunktionell. Die organischen

Polymere (1) werden nach allgemein bekannten Verfahren hergestellt.

Werden monofunktionelle Polymere (1), also solche mit einer Hydroxygruppe, bevorzugt monofunktionelle Polyether, eingesetzt, wird Maleinsäureanhydrid vorzugsweise in Mengen von 0,8 bis 1,1 Mol je Mol Hydroxygruppe (-OH) in (1) eingesetzt. Werden difunktionelle Polymere (1), also solche mit zwei Hydroxygruppen, bevorzugt difunktionelle Polyether, eingesetzt, wird Maleinsäureanhydrid vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 1,0 Mol je Mol Hydroxygruppe (-OH) in (1) eingesetzt.

Im ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens werden bei Einsatz monofunktioneller Polymere (1) vorzugsweise 80 bis 100 % der OH-Gruppen verestert, bei Einsatz von difunktionellen Polymeren werden vorzugsweise 40 bis 100 % der OH-Gruppen verestert.

Der erste Verfahrensschritt wird vorzugsweise in Gegenwart von tertiären Aminen durchgeführt. Beispiele für tertiäre Amine sind Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Dimethylethylamin, Dimethylisopropylamin, Diethylisopropylamin, Dimethylcyclohexylamin, Diethylbutylamin, Triisooctylamin und Methylmorpholin.

Der erste Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 20 bis 140°C, bevorzugt bei 40 bis 120°C, besonders bevorzugt 50 bis 100°C, durchgeführt und erfolgt vorzugsweise beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also bei ca. 1020 hPa, kann aber auch bei höheren oder niedrigeren Drücken durchgeführt werden.

Im ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Maleinsäurehalbester (3) von hydroxyfunktionellen Polymeren

erhalten.

Diese Maleinsäurehalbester (3) enthalten Gruppen der Formel

$$HO-(O=)C-CH=CH-C(=O)-O-(Poly)\ldots(VI),$$

wobei

(Poly) eine Verknüpfung zu einem organischen Polymerrest von (1) anzeigt.

Wird beispielsweise im ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens Maleinsäureanhydrid mit monofunktionellen Polyethern der Formel (V) (mit R^6=R in Formel (V)) umgesetzt, werden Maleinsäurehalbester der Formel

$$HO-(O=)C-CH=CH-C(=O)-O-[CH_2CH_2O]_y-[CH(CH_3)CH_2O]_x-R \quad (VI'),$$

erhalten, wobei R, x und y die oben dafür angegebene Bedeutung haben.

Diese Maleinsäurehalbester (3) werden im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens mit Organopolysiloxanen (4), die mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppen aufweisen, umgesetzt.

Vorzugsweise ist die primäre oder sekundäre Aminogruppe im Organopolysiloxan (4) eine Si-C gebundene Gruppe **X** der allgemeinen Formel

$$-R^2-[NR^3-R^4-]_gNHR^3 \quad (VII),$$

wobei

R^2 ein zweiwertiger linearer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet,

R^3 ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 C-Atomen, vorzugsweise einen

C_1-C_4-Alkylrest, oder einen Acylrest bedeutet, bevorzugt ein Wasserstoffatom ist,

R^4 ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, und

g 0, 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise 0 oder 1, ist.

Die Organopolysiloxane (4) können zusätzlich zu den primären und sekundären Aminogruppen auch tertiäre Aminogruppen erhalten oder auch Alkoxy- oder Hydroxygruppen enthalten, die aber an der Verknüpfungsreaktion von (3) mit (4) nicht teilnehmen, gegebenenfalls aber eine Kondensation der primär gebildeten Siliconasparaginat-Copolymere zu größeren Polymeren unterstützen.

Vorzugsweise werden als Organopolysiloxane (4) solche der allgemeine Formel

$$X_aR_b(R'O)_cSiO_{\frac{4-(a+b+c)}{2}} \quad \text{(VIII)}$$

eingesetzt, wobei

X die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

R ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 C-Atomen bedeutet,

R' ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 C-Atomen, vorzugsweise einen C_1-C_4-Alkylrest, bedeutet,

a 0 oder 1 ist,

b 0, 1, 2, oder 3 ist,

c 0 oder 1 ist,

mit der Maßgabe, dass die Summe $a+b+c \leq 3$ ist und dass die Organopolysiloxane mindestens einen Rest X je Molekül enthalten.

Bevorzugt werden als Organopolysiloxane (4) solche der allgemeinen Formel

$$X_kR^*_{3-k}SiO(R_2SiO)_m(XR^*SiO)_nSiR^*_{3-k}X_k \quad (IX)$$

eingesetzt, wobei

X die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

R* R oder ein Rest der Formel -OR' bedeutet, wobei R und R' die oben dafür angegebene Bedeutung haben,

k 0 oder 1 ist,

m 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1000 ist,

n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 50 ist,

mit der Maßgabe, dass die Organopolysiloxane mindestens einen Rest X je Molekül enthalten.

Bevorzugte Beispiele für Reste X sind Reste der Formeln

$H_2N(CH_2)_3$ -

$H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3$-

$H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)CH(CH_3)CH_2$-

(Cyclohexyl)$NH(CH_2)_3$-

$CH_3NH(CH_2)_3$-

$(CH_3)_2N(CH_2)_3$-

$CH_3CH_2NH(CH_2)_3$-

$(CH_3CH_2)_2N(CH_2)_3$-

$CH_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3$-

$(CH_3)_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3$-

$CH_3CH_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3$-

$(CH_3CH_2)_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3$-

und deren teilacetylierte Formen.

Besonders bevorzugte Beispiele für Reste X sind Reste der Formeln

$H_2N(CH_2)_3$ -

$H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3$-

(Cyclohexyl)$NH(CH_2)_3$-

(Acetyl)-$NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3$-

$H_2N(CH_2)_2N$(Acetyl)$(CH_2)_3$-

Bevorzugt hat der Rest R* die Bedeutung von R.

Die Organopolysiloxane (4) weisen vorzugsweise eine Viskosität von 50 bis 50 000 mPa.s bei 25°C, bevorzugt von 200 bis 20 000 mPa.s bei 25°C, auf und haben vorzugsweise einen Amingehalt von 0,02 bis 1,0 mEquiv/g, bevorzugt 0,05 bis 0,8 mEquiv/g, was einer Aminzahl von vorzugsweise 0,02 bis 1,0, bevorzugt 0,05 bis 0,8, entspricht.

Der zweite Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 20° bis 100°C, bevorzugt bei 40° bis 80°C, durchgeführt und erfolgt vorzugsweise beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also bei ca. 1020 hPa, kann aber auch bei höheren oder niedrigeren Drücken durchgeführt werden.

Die Bildung der Asparaginatgruppen durch Addition der Aminogruppen (-NH-) in (4) and die C=C-Doppelbindung in (3), die sogenannte Hydroaminierung, erfolgt unter milden Bedingungen in wenigen Stunden in hoher Ausbeute.

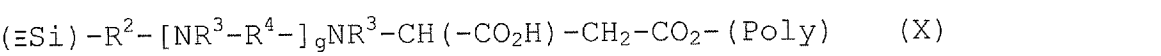
Diese Addtionsreaktion verbindet hydrophobes Siloxanpolymer mit einem eher hydrophilen Polymer, wie Polyether oder Polyester. Katalysatoren werden hierfür nicht benötigt.

Da die Viskosität der erfindungsgemäßen Siliconasparaginat-Copolymere aufgrund ihrer polaren Struktur sehr hoch ist, wird die Additionsreaktion im zweiten Verfahrensschritt vorzugsweise in einem organischen Lösungsmittel als Verdünnungsmittel ausgeführt.
Beispiele für organische Lösungsmittel sind Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol und Glycole, wie Ethylenglycol und Diethylenglycol und Glycolether, wie Diethylenglycolmonobutylether.

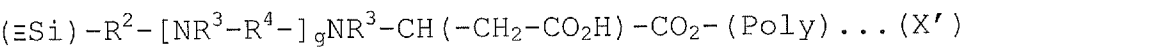
Organische Lösungsmittel werden dabei in Mengen von vorzugsweise 20 bis 200 Gew.-teile, bevorzugt 25 bis 100 Gew.-teile je 100 Gew.-teile erhaltenes Siliconasparaginat-Copolymere eingesetzt.

Die Additionsreaktion kann auch in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden. Hierbei wird der Maleinsäurehalbester (3) in Wasser gelöst und das Organopolysiloxan (4) vorzugsweise verdünnt in organischen Lösungsmitteln zudosiert. Es wird dabei eine wässrige Emulsion eines Siliconasparaginat-Copolymere erhalten.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden Siliconasparaginat-Copolymere mit Asparaginatverbindungsgruppen zwischen dem Silicon- und dem organischen Polymerteil erhalten. Gegenstand der Erfindung sind daher Siliconasparaginat-Copolymere, die je Molekül mindestens eine Asparaginatverbindungsgruppe **Y** ausgewählt aus der Gruppe der Formeln



$$(\equiv Si)-R^2-[NR^3-R^4-]_gNR^3-CH(-CO_2H)-CH_2-CO_2-(Poly) \quad (X)$$



$$(\equiv Si)-R^2-[NR^3-R^4-]_gNR^3-CH(-CH_2-CO_2H)-CO_2-(Poly)\ldots(X')$$

und deren Mischungen
enthalten, wobei
R^2, R^3, R^4 und g die oben dafür angegebene Bedeutung haben,
(Si≡) eine Verknüpfung über eine Si-C-Bindung zum Organopolysiloxan und
(Poly) eine Verknüpfung zu einem organischen Polymerrest anzeigt.

Vorzugsweise ist die Asparaginatverbindungsgruppe über eine Siloxaneinheit der Formel $-SiR^*_dO_{(3-d)/2}$ an das Organopolysiloxan gebunden,

wobei d 0, 1 oder 2, vorzugsweise 1 oder 2, ist und
R* die oben dafür angegebene Bedeutung hat.

Vorzugsweise ist der organische Polymerrest (Poly), an die die Asparaginatverbindungsgruppe gebunden ist, eine Polyethergruppe der Formel $-(O-R^5)_s-$,
bevorzugt der Formel $-[O-CH_2-CH(CH_3)]_x-[O-CH_2-CH_2]_y-$,
wobei R^5, s, x und y die oben dafür angegebene Bedeutung haben.

Werden beispielsweise im zweiten Schritt des Verfahrens Organopolysiloxane (4) der Formel (IX) mit endständigen Aminogruppen X (wie Aminoethylaminopropylgruppen), eingesetzt, also solche der Formel

$$XR_2SiO(R_2SiO)_mSiR_2X \quad (IX')$$

und mit Maleinsäurehalbestern (3) von monofunktionellen Polyethern, also mit Maleinsäurehalbestern der Formel (VI'), in Mengen von 1 Mol $-NH_2$-Gruppe in (4) je Mol C=C-Doppelbindung in (3) umgesetzt, werden Copolymere der Formel

$$R-[OCH_2CH(CH_3)]_x[OCH_2CH_2]_y-Y-R_2SiO(R_2SiO)_mSiR_2-Y-[CH_2CH_2O]_y[CH(CH_3)CH_2O]_x-R \quad (XI)$$

erhalten, also Copolymere vom **A-B-A** Typ erhalten,
wobei R, X, Y, m, x und y die oben dafür angegebene Bedeutung haben.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Emulsionen enthaltend
(i) erfindungsgemäße Siliconasparaginat-Copolymere
(ii) gegebenenfalls Emulgatoren und
(iii) Wasser.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Emulsionen erfolgt durch Mischen, bevorzugt intensives Mischen von den Komponenten (i), (ii) und (iii).
Technologien zur Herstellung von Emulsionen von Organopolysiloxanen sind bekannt. So kann das intensive Mischen in Rotor-Stator-Rührvorrichtungen, Kolloidmühlen oder in Hochdruckhomogenisatoren erfolgen.

Bei den erfindungsgemäßen Emulsionen wird Wasser, in Mengen von vorzugsweise 80 bis 400 Gew.-teile, besonders bevorzugt 100 bis 400 Gew.-teile, jeweils bezogen auf 100 Gew.-teile erfindungsgemäßen Siliconasparaginat-Copolymere (i), eingesetzt.

Als Emulgatoren (ii) können alle bisher bekannten, kationischen, anionischen und nicht-ionischen Emulgatoren sowohl einzeln als auch als Mischungen verschiedener Emulgatoren eingesetzt werden, mit denen auch bisher wässrige Emulsionen von Organopolysiloxanen hergestellt werden konnten.

Werden bei den erfindungsgemäßen Emulsionen Emulgatoren mitverwendet, werden sie in Mengen von vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-teile, besonders bevorzugt 5 bis 20 Gew.-teile, jeweils bezogen auf 100 Gew.-teile erfindungsgemäßen Siliconasparaginat-Copolymere (i), eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Siliconasparaginat-Copolymere können, in Abhängigkeit von der gewählten Stöchiometrie wasserlöslich oder selbstemulgierend (sogenannte selbstemulgierende Systeme) eingestellt werden, d. h. sie erfordern für die Emulgierung keine weiteren Hilfsmittel.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass trotz der Unverträglichkeit der eingesetzten Edukte, des eher hydrophoben Aminosiliconpolymers (4) und des eher hydrophilen hydroxyfunktionellen Polymers (1), wie Polyether oder

Polyester, wenn die hydroxyfunktionellen Polymere in Form ihrer Maleinsäurehalbester (3) eingesetzt werden, diese sich mit den Aminosiliconpolymeren (4) überraschenderweise spontan umsetzen, wobei die Umsetzung unter milden Reaktionsbedingungen, ohne Einsatz eines Katalysators, wie eines teuren Edelmetallkatalysators, erfolgt und wobei hohe Ausbeuten erzielt werden. In schneller Reaktion bilden sich aus den sonst kaum mischbaren Polymeredukten Copolymere, in denen diese Edukte über Asparaginatgruppen verbunden sind. Setzt man neutrale Maleinsäureester von Polyethern, also Diester, ein, ist praktisch keine merkliche Reaktion beobachtbar.
Weiterhin hat das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil, dass auch keine Stabilisatoren benötigt werden, um ungesättigte Edukte gegenüber Polymerisation zu stabilisieren.
Die erfindungsgemäßen Siliconasparaginat-Copolymere haben den Vorteil, dass die Aminosäuregruppe zwischen dem Siloxan- und dem organischen Polymer biologisch abbaubar ist, wodurch die tensidischen Eigenschaften der Copolymere wieder verschwinden.

Herstellung der Maleinsäurehalbester:

Maleinsäurehalbester M1:
150 g eines entwässerten Monomethylethers von Polyethylenglycol-2000 werden bei 60°C aufgeschmolzen und mit 7,3 g Maleinsäureanhydrid und 0,8 g Tributylamin vermischt. Man lässt 2 Stunden bei 100°C ausreagieren und heizt anschließend bei ca. 1 mbar aus. Es wird ein wachsartiges Produkt erhalten. Der Polyether ist laut 1H-NMR zu 81% in den Maleinhalbester umgesetzt.

Maleinsäurehalbester M2:
150 g eines entwässerten Polyethers der allgemeinen Formel $C_4H_9O(EO)_{16}(PO)_{11}H$ (EO=Ethylenoxygruppe, PO=Propylenoxygruppe) und einer OH-Zahl von 37,0 werden mit 10,5 g Maleinsäure-

anhydrid und 0,8 g Tributylamin 2 Stunden lang auf 100°C gehalten. Anschließend werden Maleinsäureanhydrid-Spuren in Vakuum entfernt. Das bräunliche Produkt enthält 84% des Maleinhalbesters des Polyethers.

Maleinsäurehalbester M3:
Ein Gemisch von 150 g des für M2 verwendeten Polyethers und 150 g eines höher molekularen Polyethers der allgemeinen Formel $C_4H_9O(EO)_{35}(PO)_{24}H$ und einer OH-Zahl von 16,75 (beide entwässert) werden mit 14,1 g Maleinsäureanhydrid und 1,6 g Tributylamin 2 Stunden gehalten. Danach wird im Vakuum ausgeheizt. Es wird ein klarer, leicht bräunlicher Polyethermaleinhalbester mit einer C=C-Konzentration von 0,45 mEquiv./g erhalten.

Maleinsäurehalbester M4:
456 g des zuvor entwässerten EO/PO-Polyetherdiols mit einer OH-Zahl von 59,6 (erhältlich als Pluronic PE 3500 bei BASF) werden mit 23,8 g Maleinsäureanhydrid und 2,4 g Tributylamin 2 Stunden lang auf 100°C erwärmt. Anschließend wird im Vakuum ausgeheizt. Es wird im Durchschnitt nur eine OH-Gruppe des Polyetherdiols umgesetzt. Das Produkt enthält eine C=C-Konzentration von 0,503 mEquiv./g.

Maleinsäurehalbester M5:
Ähnlich wie bei der Herstellung von M4 werden 300 g eines entwässerten EO/PO-Polyetherdiols mit einer OH-Zahl von 40,4 (erhältlich als Pluronic PE 6400 bei BASF) mit 10,1 g Maleinsäureanhydrid und 1,6 g Tributylamin 2 Stunden bei 100°C umgesetzt und danach wird im Vakuum ausgeheizt. Auch hier wird im Durchschnitt nur eine OH-Gruppe verestert. Die Doppelbindungskonzentration beträgt rund 0,33 mEquiv./g.

Herstellung der Siliconcopolymere:

Beispiel 1: Copolymer 1

163,4 g eines Aminosiloxans aus Aminoethylaminopropyl-methylsiloxan- und Dimethylsiloxaneinheiten mit einem Gemisch aus endständigen Methoxy- und Hydroxygruppen, einer Aminzahl von 0,291 und einer Viskosität von 1280 mm²/s (25°C) werden mit 44 g Dowanol DPM homogenisiert und dann nach Erwärmen auf 60°C mit 12,4 g Maleinsäurehalbester M1 vermischt (Amin/Maleinat = 4/1). Die zunächst weißlich trübe Mischung wird in ca. einer Minute homogen mit leicht opalem Aussehen. Nach 2 Stunden bei 60°C wird im ^{1}H-NMR der Umsatz des Maleinrestes mit den Aminogruppen bestimmt. Die Signale für die ungesättigten Protonen der -HC=CH-Gruppe des Halbesters im Bereich 6 - 7ppm sind nahezu komplett verschwunden. Der Umsatz beträgt mehr als 95%. Damit sind ca. 25% aller Amingruppen in Asparaginsäureester übergeführt.

Beispiel 2: Copolymer 2a

150 g eines Aminosiloxans aus Aminopropyldimethysiloxan- und Dimethylsiloxaneinheiten mit einer Aminzahl von 0,191 werden mit 42,9 g Dowanol DPM verdünnt und bei 60°C mit 21,6 g Maleinsäurehalbester M2 versetzt (Amin/Maleinat = 2/1). Die zunächst sehr trübe Mischung klart bei leicht exothermer Reaktion nach ca. 20 Minuten auf, wobei das Reaktionsgemisch erheblich viskoser wird. Nach weiteren 100 Minuten kühlt man ab. Es wird eine farblose klare 80%-ige Copolymerlösung mit einer Viskosität von 1540 mm²/s (25°C) erhalten. Der Umsatz an Maleinatgruppen beträgt über 95%.

Beispiel 3: Copolymer 2b

Die Herstellmethode für Copolymer 2a wird wiederholt mit dem Unterschied, dass 34,2 g Maleinsäurehalbester M2 eingesetzt werden, wodurch sich ein Amin/Maleinatverhältnis von 1,2/1 ergibt. Der Umsatz der Maleinatgruppen beträgt auch hier über 95%, die Viskosität der Copolymerlösung 8500 mm^2/s (25°C).

Beispiel 4: Copolymere 3a-c

150 g eines Aminosiloxans aus Aminoethylaminopropyl-dimethylsiloxan- und Dimethylsiloxan-einheiten mit einer Aminzahl von 0,395 werden in der in der Tabelle angegebenen Verdünnung in Dowanol DPM mit den ebenfalls in der Tabelle angegebenen Mengen des Maleinsäurehalbesters M3 bei 60°C zwei Stunden lang umgesetzt.

Tabelle:

Co-polymer	Menge M3 in g	Verhältnis $NH_2/C=C$	Menge DPM in g	Lösung	homogen	Umsatz	Viskosität mPa·s (25°C)
3a	32,6	2,0	45,6	80%	nach 0,3h	93%	1600
3b	43,4	1,5	48,4	80%	sofort	>95%	4000
3c	65,2	1,0	92,2	70%	sofort	>95%	4100

Copolymere mit A-B-A-Struktur, wobei das Polyethermaleinat jeweils an die Endgruppen des Aminosiloxans addiert wird, können bei gutem Umsatz mit verschiedenem Derivatisierungsgrad hergestellt werden. Je höher dieser gewählt wird, um so hydrophiler wird das Copolymer, um so höher fällt auch die Viskosität aus.

Beispiel 5: Copolymer 4

75 g eines Aminosiloxans aus Aminopropyldimethylsiloxan- und Dimethylsiloxaneinheiten mit der Aminzahl von 0,289 werden mit 118 g Diethylenglycolmonobutylether verdünnt und auf 60°C erwärmt. In 2 Minuten werden 43,1 g des Maleinsäurehalbesters M4 zudosiert. Die anfänglich sehr trübe Reaktionslösung ist kurz nach dem Ende des Zudosierens bereits klar, wird aber noch 2 Stunden auf 60°C gehalten. Die klare Lösung enthält ca. 50 Gew.-% Copolymer, das zu etwa 60% aus Siloxan besteht.

Beispiel 6: Emulsion von Copolymer 4:

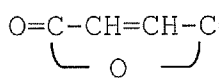
43,1 g des Maleinsäurehalbesters M4 werden mit 111 g Wasser zu einer klaren Lösung verdünnt. Hierzu dosiert man unter gutem Rühren eine Lösung von 75 g des bei der Herstellung des Copolymers 4 eingesetzten Aminosiloxans in 82,5 g n-Amylalkohol. Es wird eine sehr viskose Emulsion erhalten, die sich problemlos mit Wasser verdünnen lässt.

Beispiel 7: Copolymer 5

120 g des zur Herstellung der Copolymere 3a-c verwendeten Aminosiloxans der Aminzahl 0,395 werden mit 127,6 g Dowanol DPM verdünnt und auf 60°C erwärmt. Man dosiert dann 71,5 g des Maleinsäurehalbesters M3 zu, wobei die erst trübe Mischung nach wenigen Minuten aufklart. Nach 2 weiteren Stunden bei 60°C wird gemäß ^{1}H-NMR ein Umsatz der Maleingruppen von ca. 96% erzielt. Die Lösung ist 40%-ig an Copolymer und hat eine Viskosität von 1450 mm²/s (25°C).

83,3 g dieser Copolymerlösung werden bei 50°C vorgelegt. Man lässt langsam 166,7 g Wasser zulaufen und erhält eine sehr feinteilige Emulsion mit 20 Gew.-% Copolymergehalt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Siliconasparaginat-Copolymere indem in einem ersten Schritt
ein mindestens eine Hydroxygruppe aufweisendes organisches Polymer (1)
mit Maleinsäureanhydrid (2)  (I)
umgesetzt wird,
mit der Maßgabe, dass Maleinsäureanhydrid in Mengen von 0,5 bis 1,1 Mol je Mol Hydroxygruppe (-OH) im Polymer (1) eingesetzt wird,
und in einem zweiten Schritt
der aus dem ersten Schritt erhaltene Maleinsäurehalbester (3) mit einem mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe (-NH-) aufweisendem Organopolysiloxan (4) umgesetzt wird,
mit der Maßgabe, dass das Organopolysiloxan (4) in Mengen von 1 bis 10 Mol, vorzugsweise 1 bis 3 Mol, Aminogruppe (-NH-) in (4) je Mol C=C-Doppelbindung im Maleinsäurehalbester (3) eingesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als organisches Polymer (1) solches der allgemeinen Formel

$$R^1[(-Z)_s-OH]_r \quad (III)$$

eingesetzt wird, wobei
Z ein Rest der Formel $-O-(C=O)_p-R^5-$ ist
R^1 einen ein- bis vierwertigen, vorzugsweise ein- bis zweiwertigen, Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen, bedeutet,
R^5 ein linearer oder verzweigter C_2-C_8-Alkylenrest ist,
p 0 oder 1 ist, vorzugsweise 0 ist,

r 1, 2 , 3 oder 4, vorzugsweise 1 oder 2, ist und
s eine ganze Zahl von 3 bis 100, vorzugsweise 8 bis 80, ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als organisches Polymer (1) ein Polyether der allgemeinen Formel

$$R^6-[O-CH_2-CH(CH_3)]_x-[O-CH_2-CH_2]_y-O-H \quad (V)$$

eingesetzt wird, worin
R ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 C-Atomen bedeutet,
R^6 ein Wasserstoffatom, ein Rest R oder ein Rest der Formel $R^7-C(O)-$ bedeutet,
R^7 einen C_1-C_{18}-Alkylrest bedeutet,
x 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 100 ist und
y 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 100 ist,
mit der Maßgabe, dass die Summe x+y mindestens 3, vorzugsweise 8 bis 80, ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Organopolysiloxan (4) solches der allgemeinen Formel

$$X_aR_b(R'O)_cSiO_{\frac{4-(a+b+c)}{2}} \quad (VIII)$$

eingesetzt wird, wobei
X ein Si-C gebundener Rest der Formel

$$-R^2-[NR^3-R^4-]_gNHR^3 \quad (VI)$$

ist,

R ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 C-Atomen bedeutet,

R' ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 C-Atomen, vorzugsweise einen C_1-C_4-Alkylrest, bedeutet,

R^2 ein zweiwertiger linearer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet,

R^3 ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 C-Atomen, vorzugsweise einen C_1-C_4-Alkylrest, oder einen Acylrest bedeutet, bevorzugt ein Wasserstoffatom ist,

R^4 ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet,

a 0 oder 1 ist,

b 0, 1, 2, oder 3 ist,

c 0 oder 1 ist,

g 0, 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise 0 oder 1, ist,

mit der Maßgabe, dass die Summe $a+b+c \leq 3$ ist, und dass die Organopolysiloxane mindestens einen Rest X je Molekül enthalten.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Organopolysiloxan (4) solches der allgemeinen Formel

$$X_kR^*_{3-k}SiO(R_2SiO)_m(XR^*SiO)_nSiR^*_{3-k}X_k \quad (IX)$$

eingesetzt wird, wobei

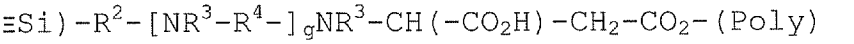
X die im Anspruch 4 dafür angegebene Bedeutung hat,

R ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 C-Atomen bedeutet,

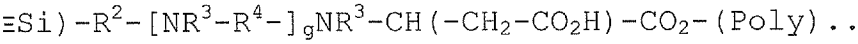
R* R oder ein Rest der Formel -OR' bedeutet,

R' ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 C-Atomen, vorzugsweise einen C_1-C_4-Alkylrest, bedeutet,
k 0 oder 1 ist,
m 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1000 ist,
n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 50 ist,
mit der Maßgabe, dass die Organopolysiloxane mindestens einen Rest X je Molekül enthalten.

6. Siliconasparaginat-Copolymere, die je Molekül mindestens eine Asparaginatverbindungsgruppe **Y** ausgewählt aus der Gruppe der Formeln



$$(\equiv Si)\text{-}R^2\text{-}[NR^3\text{-}R^4\text{-}]_gNR^3\text{-}CH(\text{-}CO_2H)\text{-}CH_2\text{-}CO_2\text{-}(Poly) \quad (X)$$



$$(\equiv Si)\text{-}R^2\text{-}[NR^3\text{-}R^4\text{-}]_gNR^3\text{-}CH(\text{-}CH_2\text{-}CO_2H)\text{-}CO_2\text{-}(Poly) \quad (X')$$

und deren Mischungen
enthalten, wobei
R^2, R^3, R^4 und g die im Anspruch 4 dafür angegebene Bedeutung haben,
(Si≡) eine Verknüpfung über eine Si-C-Bindung zum Organopolysiloxan und
(Poly) eine Verknüpfung zu einem organischen Polymerrest anzeigt.

7. Emulsionen enthaltend
(i) Siliconasparaginat-Copolymere nach Anspruch 6 oder hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
(ii) gegebenenfalls Emulgatoren und
(iii) Wasser.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/073241

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G77/388 C08G77/445 C08G77/46 C08J3/03 C08L83/12
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G C08J C08L

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 814 392 A (SHEA TIMOTHY J [US] ET AL) 21 March 1989 (1989-03-21) example 2; tables 1-2 -----	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 February 2012	06/03/2012

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

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2011/073241

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4814392 A	21-03-1989	EP 0318698 A2	07-06-1989
		JP 2000641 A	05-01-1990
		US 4814392 A	21-03-1989

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2011/073241

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08G77/388 C08G77/445 C08G77/46 C08J3/03 C08L83/12
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08G C08J C08L

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 814 392 A (SHEA TIMOTHY J [US] ET AL) 21. März 1989 (1989-03-21) Beispiel 2; Tabellen 1-2 -----	1-7

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
22. Februar 2012	06/03/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bergmeier, Martin

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2011/073241

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4814392 A	21-03-1989	EP 0318698 A2	07-06-1989
		JP 2000641 A	05-01-1990
		US 4814392 A	21-03-1989