

(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
8. Juli 2004 (08.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/056907 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 77/04**

[DE/DE]; Ludwig-Felber-Strasse 16, 83329 Waging (DE).
DORMEIER, Siegfried [DE/DE]; Ziegelstadel 10, 94166
Stubenberg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/014494

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

(74) Anwälte: **DEFFNER-LEHNER, Maria** usw.; Wacker-
Chemie GmbH, Zentralbereich PML, Hanns-Seidel-Platz
4, 81737 München (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, JP, PL, US.

(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:
102 59 612.3 19. Dezember 2002 (19.12.2002) DE
103 43 203.5 18. September 2003 (18.09.2003) DE

Veröffentlicht:

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

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HERZIG, Christian**

(54) Title: HYDROPHILIC COPOLYSILOXANES AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: HYDROPHILE SILOXAN COPOLYMERE UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract: Disclosed are novel hydrophilic copolysiloxanes that are produced by reacting organopolysiloxanes (1) comprising at least one Si-bonded hydrogen atom, preferably at least two Si-bonded hydrogen atoms, per molecule with mostly linear oligomeric or polymeric compounds (2) of general formula $R^1-(A-C_nH_{2n})_m-A^1-H$, wherein R^1 represents a monovalent optionally substituted hydrocarbon radical to which Si-H groups can be attached in a hydrosilylation reaction, preferably a hydrocarbon radical containing a multiple aliphatic C-C bond, A represents a bivalent, polar organic radical selected among the group comprising -O-, -C(O)-O-, -O-C(O)-, -O-C(O)-O-, -C(O)-NH-, -NH-C(O)-, a urethane radical, and a urea radical, A^1 represents a bivalent, polar organic radical selected among the group comprising -O-, -NH-, and -NR' (R' representing a monovalent hydrocarbon radical containing 1 to 18 carbon atoms), n represents a whole number between 1 and 20, and m represents a positive whole number, in a first step, and reacting the obtained intermediate products (4) containing H-A¹ groups with organic compounds (5) comprising at least two isocyanate groups per molecule in a second step, provided that the water content of compounds (1) and (2) which are used for producing the hydrophilic copolysiloxanes is less than 2000 ppm.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben werden neue hydrophile Siloxancopolymere herstellbar indem in einem ersten Schritt Organopolysiloxane (1), die pro Molekül mindestens ein Si-gebundenes Wasserstoffatom, vorzugsweise mindestens zwei Si-gebundene Wasserstoffatome, aufweisen, mit weitgehend linearen oligomeren oder polymeren Verbindungen (2) der allgemeinen Formel (I): $R^1-(A-C_nH_{2n})_m-A^1-H$, wobei R^1 einen einwertigen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet, an den Si-H-Gruppen in einer Hydrosilylierungsreaktion angelagert werden können, vorzugsweise einen aliphatische C-C-Mehrfachbindung aufweisenden Kohlenwasserstoffrest bedeutet, A einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt aus der Gruppe von O-, -C(O)-O-, -O-C(O)-, -O-C(O)-O-, -C(O)-NH-, -NH-C(O)-, Urethanrest und Harnstoffrest bedeutet, A^1 einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt aus der Gruppe von O-, -NH- und -NR' (wobei R' einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet), n eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist und m eine ganze positive Zahl ist, umgesetzt werden, und in einem zweiten Schritt die so erhaltenen H-A¹-Gruppen aufweisenden Zwischenprodukte (4) mit organischen Verbindungen (5), die pro Molekül mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisen, umgesetzt werden, mit der Maßgabe, dass der Wassergehalt der zur Herstellung der hydrophilen Siloxancopolymere eingesetzten Verbindungen (1) und (2) niedriger ist als 2000 Gew.-ppm.

WO 2004/056907 A2

Hydrophile Siloxancopolymere und Verfahren zu deren Herstellung

Die Erfindung betrifft hydrophile Siloxancopolymere und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

5

US-A 5,001,210 beschreibt eine Methode zur Herstellung von Polyurethanen, bei der aminofunktionelle Siloxantelechele nach Umsatz mit cyclischen Carbonaten mit Di- oder Poly-isocyanaten in die Zielprodukte überführt werden. Polyether werden in Form von Diaminopolyethern verwendet, die im Vergleich zu Polyetherdiolen und -monoolen teuer sind.

In EP-A 1 178 069 ist die Herstellung von Polyetherurethan-zwischenstufen beschrieben, indem Alkenylpolyether mit Diisocyanaten umgesetzt werden und an diese Silane, die hydrolyseempfindliche Gruppen tragen, addiert werden. Siloxankettenpolymere sind so nicht erhältlich.

Verzweigte Polyethersiloxane sind aus Chemical Abstracts 136: 38808 bekannt. Hydrogensiloxane werden mit Divinylsiloxanen und Allylpolyether gleichzeitig umgesetzt. Überschüssige Polyethermengen verbleiben ungebunden im Produktgemisch. Die Produkte werden als Textilweichmacher verwendet und sind frei von Urethan- und Harnstoffgruppen.

25

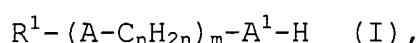
In US 2003/0032726 bzw. der korrespondierenden WO 02/088209 (A. Andrew Shores) ist ein Reaktionsprodukt beschrieben aus (A) Polyisocyanat, (B) Silicon, das ein Dimethylpolysiloxansegment und eine oder mehrere Isocyanat-reaktive Gruppen enthält, (C) Reaktant mit einer oder mehreren Isocyanat-reaktiven Gruppen und einer oder mehreren ionisierbaren Gruppen und (D) gegebenenfalls einer organischen Substanz, die eine oder mehrere Isocyanat-reaktive Gruppen aber keine ionisierbare Gruppen enthält und (E) Verbindung, die das Gegenion für genannte ionisierbare Gruppen liefert, wobei entweder das Silicon (B) oder der Reaktant (C) oder beide eine einzige Isocyanat-reaktive Gruppe enthält.

35

In US 2003/0032751 (A. Andrew Shores) ist ein Reaktionsprodukt beschrieben aus (A) Polyisocyanat, (B) Silicon, das ein Dimethylpolysiloxansegment und eine oder mehrere Isocyanat-reaktive Gruppen enthält, (C) Reaktant mit einer oder mehreren Isocyanat-reaktiven Gruppen und einer oder mehreren ionisierbaren Gruppen und (D) gegebenenfalls einer organischen Substanz, die eine oder mehrere Isocyanat-reaktive Gruppen aber keine ionisierbare Gruppen enthält und (E) Verbindung, die das Gegenion für genannte ionisierbare Gruppen liefert, wobei das durchschnittliche Molekulargewicht des Reaktionsproduktes 600 bis 20 000 ist.

Es bestand die Aufgabe hydrophile Siloxancopolymere bereitzustellen, wobei die hydrophilen Segmente oder Blöcke durch organische Gruppen unterbrochen sind, die als Donoren oder Akzeptoren bei der Ausbildung von Wasserstoffbrücken wirken. Weiterhin bestand die Aufgabe hydrophile Siloxancopolymere bereitzustellen, die in einem einfachen Verfahren herstellbar sind und die in Wasser leicht zu dispergieren sind, insbesondere selbstdispersgierend sind, d.h. ohne Mitverwendung von Emulgatoren eine Emulsion, insbesondere Microemulsion, bilden. Die Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

Gegenstand der Erfindung sind hydrophile Siloxancopolymere herstellbar indem in einem ersten Schritt Organopolysiloxane (1), die pro Molekül mindestens ein Si-gebundenes Wasserstoffatom, vorzugsweise mindestens zwei Si-gebundene Wasserstoffatome, aufweisen, mit weitgehend linearen oligomeren oder polymeren Verbindungen (2) der allgemeinen Formel



wobei R^1 einen einwertigen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet, an den Si-H-Gruppen in einer Hydrosilylierungsreaktion angelagert werden können,

vorzugsweise einen aliphatische C-C-Mehrfachbindung aufweisenden Kohlenwasserstoffrest bedeutet,

A einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt aus der Gruppe von -O- , -C(O)-O- , -O-C(O)- , -O-C(O)-O- ,

5 -C(O)-NH- , -NH-C(O)- , Urethanrest und Harnstoffrest,

vorzugsweise ein Sauerstoffatom -O-, bedeutet,

A¹ einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt aus der Gruppe von -O- , -NH- und -NR'- (wobei R' einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet),

10 vorzugsweise ein Sauerstoffatom -O-, bedeutet,

n eine ganze Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 4, bevorzugt 2 oder 3, ist und

m eine ganze positive Zahl, vorzugsweise 5 bis 50, ist, umgesetzt werden,

15 und in einem zweiten Schritt

die so erhaltenen H-A¹-Gruppen aufweisenden Zwischenprodukte

(4) mit organischen Verbindungen (5), die pro Molekül

mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisen, umgesetzt werden,

mit der Maßgabe, dass der Wassergehalt der zur Herstellung der

20 hydrophilen Siloxancopolymere eingesetzten Verbindungen (1) und

(2) niedriger ist als 2000 Gew.-ppm, vorzugsweise niedriger ist

als 1500 Gew.-ppm, bevorzugt niedriger ist als 1000 Gew.-ppm,

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht von Verbindungen (1) und (2).

25

Der Wassergehalt bezieht sich auf Raumtemperatur (20°C) und dem Druck der umgebenden Atmosphäre (1020 hPa).

Die erfindungsgemäßen Siloxancopolymere besitzen eine

30 Viskosität von vorzugsweise 1 000 bis 100 000 000 mPa's bei

25°C, bevorzugt 10 000 bis 10 000 000 mPa's bei 25°C.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur

Herstellung von hydrophilen Siloxancopolymeren indem

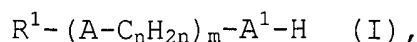
35 in einem ersten Schritt

Organopolysiloxane (1), die pro Molekül mindestens ein Si-

gebundenes Wasserstoffatom, vorzugsweise mindestens zwei Si-

gebundene Wasserstoffatome, aufweisen, mit

weitgehend linearen oligomeren oder polymeren Verbindungen (2) der allgemeinen Formel



5

wobei R^1 einen einwertigen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet, an den Si-H-Gruppen in einer Hydrosilylierungsreaktion angelagert werden können, vorzugsweise einen aliphatische C-C-Mehrfachbindung

10 aufweisenden Kohlenwasserstoffrest bedeutet,

A einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt aus der Gruppe von -O- , -C(O)-O- , -O-C(O)- , -O-C(O)-O- , -C(O)-NH- , -NH-C(O)- , Urethanrest und Harnstoffrest, vorzugsweise ein Sauerstoffatom -O-, bedeutet,

15 A^1 einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt aus der Gruppe von -O- , -NH- und -NR²- (wobei R² einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet), vorzugsweise ein Sauerstoffatom -O-, bedeutet,

20 n eine ganze Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 4, bevorzugt 2 oder 3, ist und

m eine ganze positive Zahl, vorzugsweise 5 bis 50, ist, umgesetzt werden,

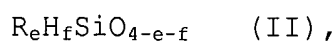
und in einem zweiten Schritt

die so erhaltenen H-A¹-Gruppen aufweisenden Zwischenprodukte

25 (4) mit organischen Verbindungen (5), die pro Molekül

mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisen, umgesetzt werden, mit der Maßgabe, dass der Wassergehalt der zur Herstellung der hydrophilen Siloxanopolymere eingesetzten Verbindungen (1) und (2) niedriger ist als 2000 Gew.-ppm, vorzugsweise niedriger ist als 1500 Gew.-ppm, bevorzugt niedriger ist als 1000 Gew.-ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht von Verbindungen (1) und (2).

Im ersten Verfahrensschritt werden als Organopolysiloxane (1) vorzugsweise lineare, cyclische oder verzweigte Organopolysiloxane aus Einheiten der allgemeinen Formel



wobei

R gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen,

5 gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatom(en) je Rest bedeutet,

e 0, 1, 2 oder 3,

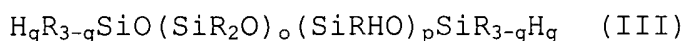
f 0, 1 oder 2

und die Summe von e+f 0, 1, 2 oder 3 ist,

10 mit der Maßgabe, dass pro Molekül mindestens ein Si-gebundenes Wasserstoffatom, bevorzugt mindestens 2 Si-gebundene Wasserstoffatome vorliegen, verwendet.

Bevorzugt werden als Organopolysiloxane (1) solche der

15 allgemeinen Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

20 g 0, 1 oder 2,

o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und

p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist,

mit der Maßgabe, dass pro Molekül mindestens ein Si-gebundenes Wasserstoffatom, bevorzugt mindestens zwei Si-gebundene

25 Wasserstoffatome, vorliegen, verwendet.

Im Rahmen dieser Erfindung soll Formel (III) so verstanden werden, dass o Einheiten $-(\text{SiR}_2\text{O})-$ und p Einheiten $-(\text{SiRHO})-$ in beliebiger Weise im Organopolysiloxanmolekül verteilt sein
30 können.

Besonders bevorzugt ist g in Formel (III) 1 und p in Formel (III) 0 und es werden als Organopolysiloxane (1)

α,ω -Dihydrogenpolydiorganosiloxane, insbesondere

35 α,ω -Dihydrogenpolydimethylsiloxane, eingesetzt.

Die Organopolysiloxane (1) besitzen vorzugsweise eine durchschnittliche Viskosität von 10 bis 1 000 mPa.s bei 25°C,

bevorzugt 50 bis 1000 mPa.s bei 25°C und besonders bevorzugt 60 bis 600 mPa.s bei 25°C.

Beispiele für Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie der
5 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
10 n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentyl-
rest, 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 Methylcyclohexyl-
reste; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und
15 Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste,
Xylylreste und Ethylphenylreste; und Aralkylreste, wie der
Benzylrest, der α - und der β -Phenylethylrest.

Beispiele für substituierte Reste R sind Halogenalkylreste, wie
20 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
25 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei der
Methylrest besonders bevorzugt ist.

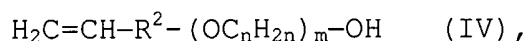
Beispiele für Reste R gelten im vollen Umfang für Reste R'.

30 R¹ bedeutet vorzugsweise einen einwertigen,
Kohlenwasserstoffrest mit aliphatischer C-C-Mehrfachbindung.

Beispiele für Reste R¹ sind Alkenylreste, wie der Vinyl-,
5-Hexenyl-, Cyclohexenyl-, 1-Propenyl-, Allyl-, 3-Butenyl- und
35 4-Pentenylrest, und Alkinylreste, wie der Ethinyl-, Propargyl-
und 1-Propinylrest.

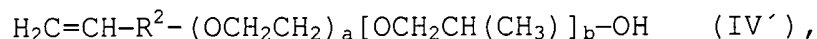
Bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R^1 um einen Alkenylreste, insbesondere ω -Alkenylrest, wobei der Allylrest besonders bevorzugt ist.

- 5 Bevorzugt als oligomere oder polymere Verbindungen (2) sind Polyether der allgemeinen Formel



- 10 wobei R^2 ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugt ein Rest der Formel $-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$ oder $-C(CH_3)_2-$ ist und n und m die oben dafür angegebene Bedeutung haben.

- 15 Bevorzugte Beispiele für Polyether (2) sind solche der allgemeinen Formel



- 20 wobei R^2 die oben dafür angegebene Bedeutung hat und a und b 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist, mit der Maßgabe, dass die Summe $a+b$ mindestens 1 ist, vorzugsweise 5 bis 50 ist.

- 25 Weitere Beispiele für oligomere oder polymere Verbindungen (2) sind ungesättigte Polyester, wie $H_2C=CH-R^2-[O(O)CC_nH_{2n}]_m-OH$, ungesättigte Polycarbonate, wie $H_2C=CH-R^2-[OC(O)OC_nH_{2n}]_m-OH$ und ungesättigte Polyamide, wie $H_2C=CH-R^2-[NHC(O)C_nH_{2n}]_m-NH_2$, wobei R^2 , n und m die oben dafür angegebene Bedeutung haben.

30

Die Verbindungen (2) werden im ersten Verfahrensschritt vorzugsweise in Mengen von 1,0 bis 4,0, bevorzugt 1,3 bis 2,5 Mol Rest R^1 , der vorzugsweise ein Rest mit aliphatischer C-C-Mehrfachbindung ist, bevorzugt ein ω -Alkenylrest ist, je

35 Grammatom Si-gebundenem Wasserstoff im Organopolysiloxan (1) eingesetzt.

Im ersten Verfahrensschritt werden vorzugsweise die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung fördernde Katalysatoren (3) eingesetzt. Als Katalysatoren (3) können auch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die gleichen

5 Katalysatoren eingesetzt werden, die auch bisher zur Förderung der Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung eingesetzt werden konnten. Bei den Katalysatoren handelt es sich vorzugsweise um ein Metall aus der Gruppe der Platinmetalle oder um eine Verbindung oder einen

10 Komplex aus der Gruppe der Platinmetalle. Beispiele für solche Katalysatoren sind metallisches und feinverteiltetes Platin, das sich auf Trägern, wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxyd oder Aktivkohle befinden kann, Verbindungen oder Komplexe von Platin, wie Platinhalogenide, z.B. PtCl_4 , $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

15 $\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Platin-Olefin-Komplexe, Platin-Alkohol-Komplexe, Platin-Alkoholat-Komplexe, Platin-Ether-Komplexe, Platin-Aldehyd-Komplexe, Platin-Keton-Komplexe, einschließlich Umsetzungsprodukten aus $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Cyclohexanon, Platin-Vinyl-siloxankomplexe, wie Platin-1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetra-

20 methyl-disiloxankomplexe mit oder ohne Gehalt an nachweisbarem anorganisch gebundenem Halogen, Bis-(gamma-picolin)-platindichlorid, Trimethyldipyridinplatindichlorid, Dicyclopentadienplatindichlorid, Dimethylsulfoxydethylenplatin-(II)-di-chlorid, Cyclooctadien-Platindichlorid, Norbornadien-

25 Platindichlorid, Gamma-picolin-Platindichlorid, Cyclopentadien-Platindichlorid, sowie Umsetzungsprodukte von Platintetrachlorid mit Olefin und primärem Amin oder sekundärem Amin oder primärem und sekundärem Amin, wie das Umsetzungsprodukt aus in 1-Octen gelöstem Platintetrachlorid

30 mit sec.-Butylamin oder Ammonium-Platinkomplexe.

Der Katalysator (3) wird im ersten Verfahrensschritt vorzugsweise in Mengen von 1 bis 50 Gew.-ppm (Gewichtsteilen je Million Gewichtsteilen), bevorzugt in Mengen von 2 bis 20 Gew.-

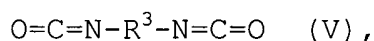
35 ppm, jeweils berechnet als elementares Platin und bezogen auf das Gesamtgewicht der Organopolysiloxane (1) und Verbindungen (2) eingesetzt.

Der erste Verfahrensschritt wird vorzugsweise beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1020 hPa (abs.), durchgeführt, es kann aber auch bei höheren oder niedrigeren Drücken durchgeführt werden. Ferner wird der erste

5 Verfahrensschritt vorzugsweise bei einer Temperatur von 60°C bis 140°C, bevorzugt 80°C bis 120°C, durchgeführt.

Im zweiten Verfahrensschritt werden als organische Verbindungen (5), die pro Molekül mindestens zwei Isocyanatgruppen

10 aufweisen, bevorzugt solche der allgemeinen Formel



wobei R^3 einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 40

15 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet, eingesetzt.

Beispiele für organische Verbindungen (5) sind

Hexamethylen-1,6-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, Tolylen-
20 2,4-diisocyanat, Tolylen-2,6-diisocyanat, Phenylen-1,3-diisocyanat, 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat), 4,4'-Methylen-bis(phenylisocyanat) und Dimethylphenyldiisocyanat.

Organische Verbindungen (5) werden im zweiten Verfahrensschritt
25 vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 1,0 Mol, bevorzugt 0,8 bis 1,0 Mol, Isocyanatgruppe je Mol $\text{H}-\text{A}^1$ -Gruppe im Zwischenprodukt (4) eingesetzt.

In den eingangs erwähnten US 2003/0032726 und US 2003/0032751
30 wird Polyisocyanat immer im deutlichen Überschuss verwendet, im Gegensatz zu dem erfindungsgemäßen Verfahren. Von geringeren Mengen wird in den eingangs erwähnten US-Schriften abgeraten, da sie die Viskosität des Produktes erhöhen, was damit schwierig zu handhaben ist und ein Lösungsmittel erforderlich
35 macht. Es herrscht damit ein deutliches Vorurteil gegen die erfindungsgemäße Verwendung des Polyisocyanates (5) im Unterschuss von 0,5 bis 1,0 Mol.

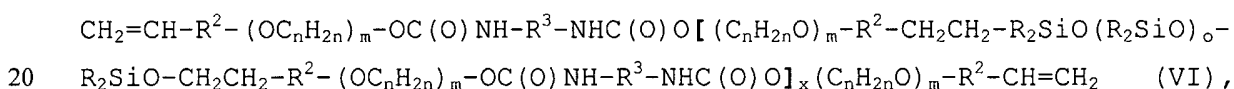
Für die Umsetzung im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens werden vorzugsweise Kondensationskatalysatoren (6), wie Di-n-butylzinndilaurat, Zinn-II-octoat, Dibutylzinn-diacetat, Kaliumoctoat oder tert. Amine, wie

5 Dimethylcyclohexylamin, Dimethylaminopropyldipropylamin, Pentamethyldipropylentriamin, N-Methylimidazol oder N-Ethylmorpholin, eingesetzt.

Ein bevorzugtes Siloxancopolymer wird erhalten, indem im ersten

10 Verfahrensschritt ein α,ω -Dihydrogenpolydiorganosiloxan (1) im Überschuss mit einem Polyether (2) der Formel (IV) umgesetzt wird und im zweiten Verfahrensschritt das Zwischenprodukt (4), ein HO-Polyether-Polysiloxan-Polyether-OH, mit einem

15 Diisocyanat (5) der Formel (V) umgesetzt wird, wobei Urethan-Gruppen in das Siloxancopolymer eingeführt werden. Auch freier Polyether aus dem 1. Schritt wird dabei durch Urethanbildung gebunden:



wobei R, R², R³, n, m und o die oben dafür angegebene Bedeutung haben und

x 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 0 oder eine

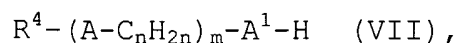
25 ganze Zahl von 1 bis 4 ist.

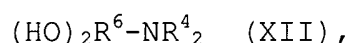
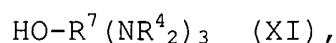
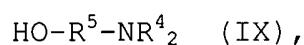
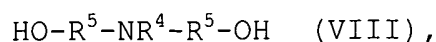
Die Urethangruppen in den erfindungsgemäßen hydrophilen Siloxancopolymeren können als Donoren und Akzeptoren bei der

30 Ausbildung von Wasserstoffbrücken wirken.

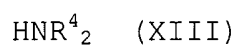
Im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens können zusätzlich zu den organischen Verbindungen (5) noch weitere Verbindungen (7), die gegenüber Isocyanatgruppen reaktiv sind, eingesetzt werden. Beispiele für weitere Verbindungen (7) sind

35 solche ausgewählt aus der Gruppe der Formeln





10



wobei R^4 ein Wasserstoffatom oder einen Rest R, der
gegebenenfalls ein oder mehrere Stickstoffatom enthalten kann,
15 bedeutet,

R^5 einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10
Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,

R^6 einen dreiwertigen organischen Rest mit 1 bis 100
Kohlenstoffatomen je Rest, vorzugsweise einen dreiwertigen
20 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 100 Kohlenstoffatomen, der ein
oder mehrere Sauerstoffatome enthält,

R^7 einen vierwertigen organischen Rest mit 1 bis 100
Kohlenstoffatomen je Rest, vorzugsweise einen vierwertigen
Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 100 Kohlenstoffatomen, der ein
25 oder mehrere Sauerstoffatome enthält, und

A^1 , n und m die oben dafür angegebene Bedeutung haben.

Beispiele für Verbindungen der Formel (VII) sind

Methylpolyethylenoxid, Butylpolyethylenoxid,

30 Methylpolyethylenoxid/polypropylenoxid und
Methylpolypropylenoxid.

Beispiele für Verbindungen der Formel (VIII) sind

N-Methyldiethanolamin, N-Methyldipropanolamin,

35 Dimethylaminopropyldipropanolamin, N-Dodecyldiethanolamin und
N-Stearyldipropanolamin.

Beispiele für Verbindungen der Formel (IX) sind

N,N-Dimethylethanolamin, N,N-Diethylpropanolamin,
N,N-Dimethylaminopropyl-methylethanolamin und
Dimethyl-2-(2-aminoethoxy)ethanol.

- 5 Beispiele für Verbindungen der Formel (X) sind
1,5-Bis(dimethylamino)-pentan-3-ol, 1,5-Bis(methylamino)-
pentan-3-ol, 1,7-Bis(dimethylamino)-heptan-4-ol und
N,N-Bis-(3-dimethylaminopropyl)-N-isopropanolamin
- 10 Beispiele für Verbindungen der Formel (XI) sind
2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)-phenol,
1,1,1-Tris(dimethylaminomethyl)-methanol und
2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)-cyclohexanol.
- 15 Beispiele für Verbindungen der Formel (XII) sind
N,N-Bis(dimethylaminopropyl)-3-aminopropan-1,2-diol,
N,N-Bis(dimethylaminopropyl)-2-aminopropan-1,3-diol,
N,N-Bis(3-dimethylaminopropyl)-carbaminosäuremonoglycerid,
- 20 Beispiele für Verbindungen der Formel (XIII) sind
Dibutylamin, Octylamin, Benzylamin, 3-(Cyclohexylamino)-
propylamin, 2-(Diethylamino)-ethylamin, Dipropylentriamin,
Isophorondiamin, Dimethylaminopropylmethylamin,
Aminopropylmorpholin, N,N-Bis(dimethylaminopropyl)amin,
- 25 Dimethylaminopropylamin.

Verbindungen der Formel (VIII) bis (XIII) bieten die Möglich-
keit in dem Siloxanopolymer protonierbaren Stickstoff
einzubauen.

30

Verbindungen der Formel (VII) werden im zweiten
Verfahrensschritt in Mengen von vorzugsweise 0 bis 2 Mol,
bevorzugt 0 bis 1 Mol, H-A¹-Gruppe je Mol H-A¹-Gruppe in
Verbindung (2) eingesetzt.

35

Verbindungen der Formel (VIII) werden im zweiten
Verfahrensschritt in Mengen von vorzugsweise 0 bis 2 Mol,

bevorzugt 0 bis 1 Mol, HO-Gruppe je Mol H-A¹-Gruppe in Verbindung (2) eingesetzt.

Verbindungen der Formel (IX) werden im zweiten
5 Verfahrensschritt in Mengen von vorzugsweise 0 bis 2 Mol, bevorzugt 0 bis 1 Mol, HO-Gruppe je Mol H-A¹-Gruppe in Verbindung (2) eingesetzt.

Verbindungen der Formel (X) werden im zweiten Verfahrensschritt
10 in Mengen von vorzugsweise 0 bis 2 Mol, bevorzugt 0 bis 1 Mol, HO-Gruppe je Mol H-A¹-Gruppe in Verbindung (2) eingesetzt.

Verbindungen der Formel (XI) werden im zweiten
Verfahrensschritt in Mengen von vorzugsweise 0 bis 2 Mol,
15 bevorzugt 0 bis 1 Mol, HO-Gruppe je Mol H-A¹-Gruppe in Verbindung (2) eingesetzt.

Verbindungen der Formel (XII) werden im zweiten
Verfahrensschritt in Mengen von vorzugsweise 0 bis 2 Mol,
20 bevorzugt 0 bis 1 Mol, HO-Gruppe je Mol H-A¹-Gruppe in Verbindung (2) eingesetzt.

Verbindungen der Formel (XIII) werden im zweiten
Verfahrensschritt in Mengen von vorzugsweise 0 bis 2 Mol,
25 bevorzugt 0 bis 1 Mol, HN-Gruppe je Mol H-A¹-Gruppe in Verbindung (2) eingesetzt.

Auch bei der Verwendung von Verbindungen (7) wird Polyisocyanat
(5) vorzugsweise im Unterschuss eingesetzt, um ein sicheres
30 Abreagieren der gesundheitsgefährdenden Isocyanatgruppen zu gewährleisten. Organische Verbindungen (5) werden daher im zweiten Verfahrensschritt vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 1,0 Mol, bevorzugt 0,8 bis 1,0 Mol, Isocyanatgruppe je Mol der Summe mit Isocyanatgruppen reagierender Funktionen aus der
35 Summe von Zwischenprodukt (4) und Verbindungen (7) eingesetzt.

Der zweite Verfahrensschritt wird vorzugsweise beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1020 hPa (abs.),

durchgeführt, es kann aber auch bei höheren oder niedrigeren Drücken durchgeführt werden. Ferner wird der zweite Verfahrensschritt vorzugsweise bei einer Temperatur von 40°C bis 140°C, bevorzugt 60°C bis 100°C, durchgeführt.

5

Zur Erniedrigung der teilweise sehr hohen Produktviskositäten können gegebenenfalls niedermolekulare Stoffe, wie Alkohole oder Ether zugesetzt werden. Beispiele hierfür sind Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, 2-Butoxyethanol, Diethylenglycol-monobutylether, Tetrahydrofuran, Diethylenglycoldiethylether und Dimethoxyethan, wobei Diethylenglycolmonobutylether ein bevorzugtes Beispiel ist. Bevorzugte Zusatzmengen sind im Fall sehr viskoser Produkte bis zu 50 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die erfindungsgemäßen hydrophilen Siloxancopolymere. Derartige Zusätze haben außerdem den Vorteil, dass die daraus entstehenden Produkte in Wasser leichter dispergierbar sind als die reinen Siloxancopolymere.

Die erfindungsgemäßen Siloxancopolymere können leicht in Wasser ohne weitere Hilfsstoffe, wie Emulgatoren, dispergiert werden, sind damit selbstdispergierend, und ergeben Emulsionen, insbesondere Microemulsionen.

Gegenstand der Erfindung sind daher Emulsionen, vorzugsweise Microemulsionen, enthaltend

(A) erfindungsgemäße hydrophile Siloxancopolymere und

(B) Wasser.

Die Emulsion enthält vorzugsweise 20 bis 60, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-% der erfindungsgemäßen hydrophilen Siloxancopolymere

(A).

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Emulsionen, vorzugsweise Microemulsionen, durch Vermischen von

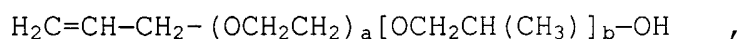
(A) erfindungsgemäßen hydrophilen Siloxancopolymeren mit

(B) Wasser.

Technologien zur Herstellung von Siliconemulsionen sind bekannt. Üblicherweise erfolgt die Herstellung durch einfaches Verrühren der erfindungsgemäßen Siloxancopolymere mit Wasser und gegebenenfalls anschließendes Homogenisieren mit Rotor-
5 Stator-Homogenisatoren, Kolloidmühlen oder Hochdruckhomogenisatoren.

Beispiel 1:

10 491 g eines α,ω -Dihydrogenpolydimethylsiloxans mit 0,055 Gew.-% Si-gebundenem Wasserstoff und einem Wassergehalt von 50 Gew.-ppm werden mit 1001 g eines Allyalkoholethoxylat/propyloxylats der Formel



mit einem Verhältnis $a : b = 1,0$, einem Wassergehalt von 978 Gew.-ppm und einer Jodzahl von 13,7 (als Jodzahl wird die Zahl
20 bezeichnet, welche die bei der Addition an die aliphatische Mehrfachbindung verbrauchte Jodmenge in Gramm pro 100 Gramm eingesetztes, zu untersuchendes Material angibt) vermischt, die Mischung wird auf 100°C erwärmt und zur Mischung werden 0,28 g einer 2,7 Gew.-%igen (bezogen auf elementares Platin) Lösung
25 eines Platin-1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-Komplexes in einem α,ω -Divinyldimethylpolysiloxan mit einer Viskosität von 1000 mPa·s bei 25°C, eine Lösung des sogenannten Karstedt-Katalysators (dessen Herstellung in US 3,775,452 beschrieben ist), zudosiert. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich um ca. 6°C,
30 worauf die gleiche Menge Katalysator nachdosiert wird. Das Reaktionsgemisch wird daraufhin homogen. Nach einer Stunde Reaktionszeit bei 100 bis 110°C wird eine Probe des Polyether-Polysiloxan-Zwischenproduktes abgekühlt, das eine Viskosität von 2 220 mm²/s bei 25°C aufweist.

35 Bei 100°C werden nun 45,5 g Hexamethylen-1,6-diisocyanat (1,0 Mol Isocyanatgruppe je Mol HO-Gruppe des Zwischenproduktes) zudosiert und die Urethanbildung wird mit 100 mg Di-n-butyl-

zinndilaurat katalysiert. Nach zwei Stunden bei 100°C wird das klare Reaktionsprodukt abgekühlt. Es besitzt eine Viskosität von ca. 100 000 mPa·s bei 25°C.

- 5 40 g des hochviskosen Öls werden bei 50°C mit 60 g Wasser vermischt. Das Produkt ist leicht emulgierbar und bildet eine opaleszierende Microemulsion mit einem Urethangehalt von 0,14 mequ./g.

10 Vergleichsversuch:

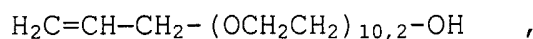
- Beispiel 1 wird sinngemäß wiederholt, indem aber zum Vergleich eine andere Charge des Polyethers eingesetzt wird, die produktionsbedingt 3.620 ppm Wasser enthält. Auf den gesamten
15 Ansatz bezogen, beträgt der Wassergehalt statt 636 ppm nun 2.350 ppm Wasser.

- Bei der Umsetzung mit Hexamethylen-1,6-diisocyanat entsteht eine starke Schaumbildung. Nach Reaktionsende erhält man ein
20 kaum noch rührbares Öl, das nach Einarbeitung der 1,5-fachen Menge Wasser (40% Ölgehalt) spontan keine Emulsion bildet. Langes Einbringen starker Scherkräfte mit einem Turraxgerät bildet ein trübes, inhomogenes Gemisch.

25 Beispiel 2:

- 960 g des α,ω -Dihydrogenpolydimethylsiloxans mit einem Wassergehalt von 50 Gew.-ppm aus Beispiel 1 werden mit 536 g eines Polyethers der Formel

30



- einem Wassergehalt von 686 Gew.-ppm gemischt und auf 100°C erwärmt. Dann werden 0,28 g der in Beispiel 1 beschriebenen
35 Karstedt-Katalysatorlösung zugegeben, worauf die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 19 °C ansteigt und ein klares Produkt entsteht. Nach einer Stunde bei 100 bis 110°C wird vollständiger Umsatz des Si-gebundenen Wasserstoffs erreicht.

Das Polyether-Polysiloxan-Zwischenprodukt hat eine Viskosität von 760 mm²/s bei 25°C.

Es werden nun 63 g N-Methyldiethanolamin (1,02 Mol HO-Gruppe je 5 Mol HO-Gruppe des Polyethers) und 178 g Hexamethyldiisocyanat (0,99 Mol Isocyanatgruppe je Mol der Summe der HO-Gruppen des Zwischenproduktes und des N-Methyldiethanolamins) nacheinander zudosiert. Die Urethanbildung wird mit 100 mg Di-n-butylzinndilaurat katalysiert. Nach zwei Stunden bei 100°C wird 10 abgekühlt und es werden bei 70°C 64 g Essigsäure zugegeben. Das klare, bräunliche Produkt besitzt eine Viskosität von 120 000 mPa·s bei 25°C.

40 g des hochviskosen Öls werden bei 50°C mit 60 g Wasser 15 vermischt. Unter leichtem Rühren bildet sich eine Microemulsion mit einem Urethangehalt von 0,39 mequ./g und einer Aminzahl von 0,12 (Aminzahl entspricht der Anzahl von ml 1N HCl, die zur Neutralisation von 1 g Substanz erforderlich ist).

20 Beispiel 3:

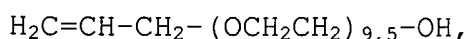
1411 g des Allylalkoholethoxylats/propoxylats aus Beispiel 1 werden mit 813 g eines α,ω -Dihydrogenpolydimethylsiloxans mit 0,052 Gew.-% Si-gebundenem Wasserstoff vermischt und gut 25 gerührt auf 100°C erwärmt. Nach identischer Katalyse erhält man nach einer Stunde Reaktionszeit ein Polyether-Polysiloxan-Zwischenprodukt mit einer Viskosität von 2.490 mm²/s bei 25°C.

Bei 100 °C werden 83 g N,N-Bis(3-dimethylaminopropyl-)N- 30 isopropanolamin eingerührt und 92 g Hexamethyldiisocyanat zudosiert. Der Quotient aus NCO-Gruppen zu der Summe der damit reagierenden organischen Gruppen beträgt 0,995, unter Berücksichtigung des darin enthaltenen Wassers nur 0,87. Nach schwach exothermer Reaktion erwärmt man auf 120°C und lässt nach Zugabe 35 von 50 mg Dibutylzinndilaurat bei gleichzeitigem Anstieg der Viskosität weitere 3 Stunden ausreagieren, bis im IR kein Isocyanat mehr nachgewiesen werden kann. Das bei 25°C sehr

viskose Öl hat einen Gehalt an basischem Stickstoff von 0,42 mequ./g.

Beispiel 4:

635 g des α,ω -Dihydrogenpolydimethylsiloxans aus Beispiel 3 werden mit 205 g eines Polyethers der Formel



wie in Beispiel 2 umgesetzt. Das Polyether-Polysiloxan-Zwischenprodukt hat eine OH-Konzentration von 0,512 mequ./g und enthält 177 ppm Wasser.

200 g dieses Zwischenprodukts werden mit 10,3 g Bis-(dimethylaminopropyl)amin gemischt und auf 84°C erwärmt; 13,2 g Hexamethylendiisocyanat werden zudosiert.

Das Verhältnis der NCO-Gruppen zur Summe der damit reagierenden organischen Funktionen beträgt 0,998, bei Einbeziehung von Wasser 0,97.

Ohne weitere Katalyse wird in einer Stunde bei ca. 90°C in leicht exothermer Reaktion kompletter Umsatz der Isocyanatgruppen erreicht. Das Polymergemisch enthält 0,49 mequ. basischen Stickstoff pro Gramm.

32 g dieses Polymers werden mit einer Lösung von 1,04 g Essigsäure in 8 g Diethylenglycolmonobutylether, neutralisiert. Mit 60 g Wasser bildet sich nach Verrühren mit einem Spatel spontan eine schwach gelbliche Mikroemulsion.

Beispiel 5:

200 g des in Beispiel 4 hergestellten Polyether-Polysiloxanzwischenproduktes (0,512 mequ. OH/g) werden mit zusätzlichen 26,2 g des zu seiner Synthese verwendeten Polyethers sowie 14,8 g Bis-(dimethylaminopropyl)amin versetzt und auf 80°C erwärmt. Die Zugabe von 19,8 g Hexamethylendiisocyanat startet sofort eine mäßig exotherme

Reaktion, die nach ca. 2 Stunden bei 90°C beendet ist, und kein Isocyanat mehr nachgewiesen werden kann. Das Verhältnis von NCO zur Summe der damit reagierenden Gruppen (OH, NH) beträgt ohne die Einbeziehung von Wasser bereits 0,995; unter

5 Berücksichtigung des enthaltenen Wassers nur 0,97.

Das hochviskose Polymergemisch hat eine Konzentration von basischem Stickstoff von 0,60 mequ./g.

10 Zur Herstellung einer Mikroemulsion werden 32 g dieses Produkts mit einer Lösung von 1,29 g Essigsäure in 8 g Diethylenglycolmonobutylether neutralisiert und danach mit 60 g Wasser verrührt.

Beispiel 6:

15

200 g des in Beispiel 4 hergestellten Polyether-Polysiloxan-Zwischenproduktes (0,512 mequ. OH/g) werden nur mit 4,5 g Bis-(dimethylaminopropyl)amin ohne weitere Polyetherzusätze auf 88°C erwärmt. Die Zugabe von 10,6 g Hexamethyldiisocyanat

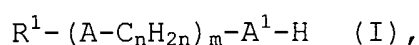
20 startet eine leicht exotherme Reaktion. Das Verhältnis von NCO-Gruppen zur Summe der damit reagierenden organischen Funktionen beträgt 0,998, bei Berücksichtigung des im Reaktionsgemisch enthaltenen Wassers 0,97.

25 Nach 1 Stunde bei 100°C ist kein Isocyanat mehr nachweisbar. Das hochviskose Polymer hat einen Gehalt an basischem Stickstoff von 0,22 mequ./g.

30 Nach Neutralisation von 32 g basischem Produkt mit einer Lösung aus 0,46 g Essigsäure in 8 g Diethylenglycolmonotbutylether erhält man durch Einrühren von 60 g Wasser eine stabile Mikroemulsion.

Patentansprüche

1. Hydrophile Siloxancopolymere herstellbar indem
5 in einem ersten Schritt
Organopolysiloxane (1), die pro Molekül mindestens ein Si-
gebundenes Wasserstoffatom aufweisen, mit
weitgehend linearen oligomeren oder polymeren Verbindungen
(2) der allgemeinen Formel



wobei R^1 einen einwertigen gegebenenfalls substituierten
Kohlenwasserstoffrest, an den Si-H-Gruppen in einer
15 Hydrosilylierungsreaktion angelagert werden können,
bedeutet,

A einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt
aus der Gruppe von -O- , -C(O)-O- , -O-C(O)- , -O-C(O)-O- ,
-C(O)-NH- , -NH-C(O)- , Urethanrest und Harnstoffrest
20 bedeutet,

A^1 einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt
aus der Gruppe von -O- , -NH- und -NR'- (wobei R' einen
einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18
Kohlenstoffatomen bedeutet) bedeutet,

25 n eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist und
m eine ganze positive Zahl ist,
umgesetzt werden,

und in einem zweiten Schritt

die so erhaltenen H- A^1 -Gruppen aufweisenden Zwischenprodukte
30 (4) mit organischen Verbindungen (5), die pro Molekül
mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisen, umgesetzt
werden,

mit der Maßgabe, dass der Wassergehalt der zur Herstellung
der hydrophilen Siloxancopolymere eingesetzten Verbindungen
35 (1) und (2) niedriger ist als 2000 Gew.-ppm, jeweils
bezogen auf das Gesamtgewicht von Verbindungen (1) und (2).

2. Hydrophile Siloxancopolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Verbindungen (5), die pro Molekül mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisen, in Mengen von 0,5 bis 1,0 Mol Isocyanatgruppe je Mol H-A¹-Gruppe im Zwischenprodukt (4) eingesetzt werden.

3. Hydrophile Siloxancopolymere nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Organopolysiloxane (1) solche der allgemeinen Formel



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

g 0, 1 oder 2,

o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und

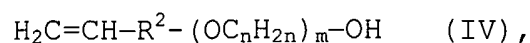
p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist,

mit der Maßgabe, dass pro Molekül mindestens ein Si-gebundenes Wasserstoffatom, vorliegt, eingesetzt werden.

4. Hydrophile Siloxancopolymere nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Organopolysiloxane (1) α,ω -Dihydrogendiorganopolysiloxane sind.

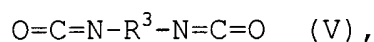
5. Hydrophile Siloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass A und A¹ in Formel (I) ein Sauerstoffatom -O- sind.

6. Hydrophile Siloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung (2) ein Polyether der allgemeinen Formel



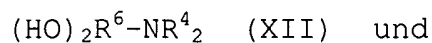
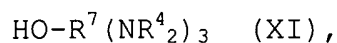
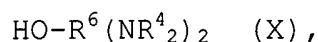
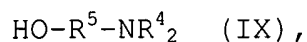
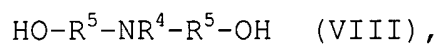
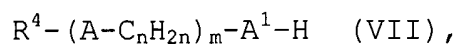
wobei R^2 ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist und
 n und m die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, ist.

7. Hydrophile Siloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung (5) ein Diisocyanat der allgemeinen Formel



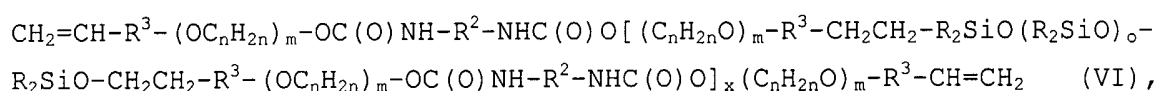
wobei R^3 einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet, ist.

8. Hydrophile Siloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass im zweiten Verfahrensschritt als weitere Verbindung (7) solche ausgewählt aus der Gruppe der Formeln



wobei R^4 ein Wasserstoffatom oder einen Rest R , der gegebenenfalls ein Stickstoffatom enthalten kann, bedeutet, R^5 einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,
 5 R^6 einen dreiwertigen organischen Rest mit 1 bis 100 Kohlenstoffatomen je Rest, vorzugsweise einen dreiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 100 Kohlenstoffatomen, der ein oder mehrere Sauerstoffatome enthält,
 R^7 einen vierwertigen organischen Rest mit 1 bis 100 Kohlenstoffatomen je Rest, vorzugsweise einen vierwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 100 Kohlenstoffatomen, der ein oder mehrere Sauerstoffatome enthält, und
 10 A^1 , n und m die im Anspruch 1 dafür angegebene Bedeutung haben,
 15 mitverwendet werden.

9. Hydrophile Siloxanocopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es solche der allgemeinen
 20 Formel



25 wobei R gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,
 R^2 ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,
 30 R^3 einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,
 n eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist und
 m eine ganze positive Zahl ist,
 35 o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und
 x 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist,
 sind.

10. Verfahren zur Herstellung der hydrophilen Siloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Schritt

5 Organopolysiloxane (1), die pro Molekül mindestens ein Si-gebundenes Wasserstoffatom aufweisen, mit weitgehend linearen oligomeren oder polymeren Verbindungen (2) der allgemeinen Formel



wobei R^1 einen einwertigen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest, an den Si-H-Gruppen in einer Hydrosilylierungsreaktion angelagert werden können, bedeutet,

15 A einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt aus der Gruppe von -O- , -C(O)-O- , -O-C(O)- , -O-C(O)-O- , -C(O)-NH- , -NH-C(O)- , Urethanrest und Harnstoffrest bedeutet,

20 A^1 einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt aus der Gruppe von -O- , -NH- und -NR'- (wobei R' einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet) bedeutet,

n eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist und

25 m eine ganze positive Zahl ist,

umgesetzt werden,

und in einem zweiten Schritt

die so erhaltenen H- A^1 -Gruppen aufweisenden Zwischenprodukte (4) mit organischen Verbindungen (5), die pro Molekül mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisen, umgesetzt werden,

mit der Maßgabe, dass der Wassergehalt der zur Herstellung der hydrophilen Siloxancopolymere eingesetzten Verbindungen (1) und (2) niedriger ist als 2000 Gew.-ppm, jeweils

35 bezogen auf das Gesamtgewicht von Verbindungen (1) und (2).

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass
die organischen Verbindungen (5), die pro Molekül
mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisen, in Mengen von
0,5 bis 1,0 Mol Isocyanatgruppe je Mol H-A¹-Gruppe im
5 Zwischenprodukt (4) eingesetzt werden.
12. Emulsionen enthaltend
(A) hydrophile Siloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1
10 bis 9, und
(B) Wasser.
13. Verfahren zur Herstellung der Emulsionen nach Anspruch 10
15 durch Vermischen von
(A) hydrophilen Siloxancopolymeren nach einem der Ansprüche
1 bis 9, mit
(B) Wasser.