

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



PCT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Februar 2008 (14.02.2008)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/017671 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08F 283/12 (2006.01) *C08F 2/00* (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01) *C08L 51/08* (2006.01)
C08F 290/14 (2006.01) *C09D 151/08* (2006.01)
C08F 2/06 (2006.01) *C08G 77/28* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/058187

(22) Internationales Anmeldedatum:

7. August 2007 (07.08.2007)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2006 037 270.0 9. August 2006 (09.08.2006) 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*): **HASHEMZADEH, Abdulmajid [DE/DE]**; Hözlweg 26, 84508 Burgkirchen (DE).

(74) Anwälte: **SCHUDERER, Michael usw.**; 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BI, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(54) Title: SELF-DISPERSIBLE SILICON COPOLYMERS AND METHOD FOR THE PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: SELBSTDISPERGIERBARE SILIKONCOPOLYMERATE UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to highly transparent organofunctional silicone copolymers, being self-dispersible in water without emulsifiers or protective colloid, being obtained by radically initiated solution polymerization of a) one or more ethylenically unsaturated organomonomers, and b) one or more siliconmacromeres, characterized in that c) one or more water soluble comonomeres are copolymerised in an organic solvent or solvent mixture.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind hochtransparente Silikonorganocopolymere, die unter Ausschluss von Emulgatoren oder Schutzkolloiden in Wasser selbstdispersierbar sind, erhältlich mittels radikalisch initierter Lösungspolymerisation von a) einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Organomonomeren, und b) einem oder mehreren Silikonmakromeren, dadurch gekennzeichnet, dass c) ein oder mehrere wasserlösliche Comonomere in einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch copolymerisiert werden.

A1

WO 2008/017671

Selbstdispersierbare Silikoncopolymerisate und Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft in Wasser selbstdispersierbare, hoch-transparente Silikonorganocopolymere sowie deren Herstellung aus Organomonomeren, Silikonmakromeren und wasserlöslichen Comonomeren durch radikalisch initiierte Lösungspolymerisation.

Zusammensetzungen dispergierbarer Silikonorganocopolymere sind durch Emulsionspolymerisation in wässrigem Medium erhältlich, wobei zur Stabilisierung der dabei entstehenden Dispersionen zusätzlich Emulgatoren oder Schutzkolloide erforderlich sind, wie beispielsweise in EP-A 1308468 oder EP-A 771826 beschrieben.

Auch in EP-A 614924 wird die Herstellung von Silikonorganocopolymeren mittels Emulsionspolymerisation in Wasser unter Zusatz oberflächenaktiver Substanzen beschrieben. Das darin beschriebene Verfahren ist nur auf niedermolekulare radikalisch polymerisierbare Silikonmonomere anwendbar, da bei Einsatz hochmolekularer Silikonmonomere eine Verringerung der Polymerisationsrate und darüber hinaus eine Aggregation der Polymere während der Polymerisation bzw. eine Abnahme der Stabilität der Copolymeremulsion auftritt.

In EP-A 352339 ist ein Verfahren zur Herstellung von Silikonorganocopolymeren mittels Lösungspolymerisation unter Vorlage des Silikonanteils im Lösungsmittel und kontinuierlicher Dosierung eines Gemisches aus Monomeren und öllöslichem Initiator beschrieben. Die so erhältlichen Copolymeren sind allerdings nicht in Wasser dispergierbar. Um diese Copolymeren zu dispergieren, sind Dispergierhilfsmittel wie Emulgatoren oder Schutzkolloide erforderlich.

In EP-A 810243 und JP-A 05-009248 werden Silikonmakromere mit organischen Monomeren in wässriger Emulsion polymerisiert, wobei ausschließlich mit öllöslichem Initiator gearbeitet wird. Nachteilig bei Verfahren unter Initiierung mit öllöslichen Ini-

tiatoren ist die unzureichende Stabilität der daraus resultierenden Dispersionen, die sehr stark zur Phasentrennung neigen.

Aus US-A 5618879 ist eine Emulsionscopolymerisation einer Mischung aus Silikonmakromer und ethylenisch ungesättigtem Monomer in Gegenwart von anionischen Emulgatoren und wasserlöslichem Initiator in Wasser beschrieben. In JP-A 05-140255 ist das Silikonmakromer im Organomonomer gelöst, wird mit anionischem Emulgator in Wasser emulgiert und mit wasserlöslichem Initiator die Polymerisation gestartet. Nachteilig ist auch hierbei, dass die Verwendung oberflächenaktiver Substanzen erforderlich ist und ein erheblicher Anteil - über 20 % - des Silikonmakromers nicht copolymerisiert wird.

Den bekannten Zusammensetzungen dispergierbarer Silikonorganocopolymere ist gemeinsam, dass bei deren Herstellung durch Copolymerisation von Silikonmakromeren mit organischen Monomeren die Anwesenheit von Emulgatoren oder Schutzkolloiden erforderlich ist. Die so erhältlichen Silikonorganocopolymerzusammensetzungen neigen allerdings zur Phasenseparation. Phasenseparation während der Polymerisation führt zu trüben Polymerfilmen. Durch Migration der Emulgatoren oder Schutzkolloide in Silikonorganocopolymerzusammensetzungen werden bekanntlich die Eigenschaften der Silikonorganocopolymerzusammensetzungen hinsichtlich Wasserbeständigkeit, Adhäsion oder Stabilität negativ beeinflusst.

Ein weiteres Problem besteht in der Bereitstellung von hoch-transparenten dispergierbaren Silikonorganocopolymerzusammensetzungen mit hohem Silikonanteil. Insbesondere bei der Herstellung von Silikonorganocopolymeren mit einem Silikonanteil von über 20 Gew.-% kommt es bei der radikalischen Polymerisation auf Grund der schlechten Verträglichkeit olefinhaltiger Monomere und Silikone zu Problemen durch Phasenseparation oder Gelierung, was zur Trübung der Silikonorganocopolymere führt.

Vor diesem Hintergrund bestand die Aufgabe, selbstdispersierbare, hochtransparente Silikoncopolymere bereitzustellen, die selbst bei Silikongehalten von ≥ 20 Gew.-% ohne Emulgatoren oder Schutzkolloide in Wasser dispersierbar sind.

5

Gegenstand der Erfindung sind hochtransparente Silikonorganocopolymere, die unter Ausschluss von Emulgatoren oder Schutzkolloiden in Wasser selbstdispersierbar sind, erhältlich mittels radikalisch initiierte Lösungspolymerisation von a) einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Organomonomeren, und b) einem oder mehreren Silikonmakromeren, dadurch gekennzeichnet, dass

c) ein oder mehrere wasserlösliche Comonomere in einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch copolymerisiert werden.

Die so erhältlichen Silikonorganocopolymere sind ohne Emulgatoren oder Schutzkolloide in Wasser dispersierbar.

- 20 Bevorzugte Lösungsmittel oder bevorzugte Lösungsmittelkomponenten in Lösungsmittelgemischen sind aliphatische Alkohole mit 1 bis 6-C-Atomen wie beispielsweise Methanol, Ethanol oder Propanol, besonders bevorzugt ist i-Propanol. Besonders bevorzugt sind Gemische von Lösungsmitteln bestehend aus i-Propanol und einem oder mehreren Lösungsmitteln ausgewählt aus der Gruppe der Alkohole mit 1 bis 6-C-Atomen. Am meisten bevorzugte Lösungsmittelgemische sind i-Propanol und Ethanol oder i-Propanol und Propanol.
- 25 Bevorzugt sind auch Gemische aus Wasser und einem oder mehreren Alkoholen mit 1 bis 6-C-Atomen. Besonders bevorzugt sind auch Gemische aus i-Propanol und Wasser, bevorzugt mit einem Wasseranteil von 2-35 Gew.-% und am meisten bevorzugt mit einem Wasseranteil von 10-25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösungsmittelgemische.
- 30 Bevorzugt sind auch Gemische aus Wasser und einem oder mehreren Alkoholen mit 1 bis 6-C-Atomen. Besonders bevorzugt sind auch Gemische aus i-Propanol und Wasser, bevorzugt mit einem Wasseranteil von 2-35 Gew.-% und am meisten bevorzugt mit einem Wasseranteil von 10-25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösungsmittelgemische.
- 35

Bei der Herstellung von Silikonorganocopolymeren mit Silikongehalten von ≥ 20 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Kom-

ponenten a) bis c) werden bevorzugt Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische eingesetzt, die Nicht-Löser für Silikonmakromer b) und Löser für die Monomere a) und c) sind. Silikonmakromer b) ist darin mit weniger als 5 Gew.-%, und die Monomere a) und 5 c) sind darin jeweils mit mehr als 5 Gew.-% unter Normalbedingungen (23/50) nach DIN50014 löslich.

Ein bevorzugtes Lösungsmittel bei der Herstellung von Silikorganocopolymeren mit Silikongehalten von \geq 20 Gew.-% ist i-
10 Propanol. Bevorzugt sind hierfür auch Gemische von Lösungsmitteln bestehend aus i-Propanol und einem oder mehreren Lösungsmitteln ausgewählt aus der Gruppe umfassend Alkohole mit 1 bis 6-C-Atomen und Wasser. Besonders bevorzugte Lösungsmittelgemische sind i-Propanol und Ethanol oder i-Propanol und Propanol
15 oder i-Propanol und Wasser.

Bei der Polymerisation werden als ethylenisch ungesättigte Organomonomere a) bevorzugt ein oder mehrere Monomere eingesetzt aus der Gruppe umfassend Vinylester von unverzweigten oder ver-
20 zweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Vinylaromaten, Olefine, Diene und Vinylhalogenide.

25 Im Allgemeinen werden 5 bis 95 Gew.-% ethylenisch ungesättigte Organomonomere a) eingesetzt, bevorzugt 20 bis 95 Gew.-%, und besonders bevorzugt 35-75 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis c).

30 Bevorzugte Vinylester sind Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen. Besonders bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyllaurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 13 C-Atomen, beispielsweise VeoVa5^R, Veo-
35 Va9^R, VeoVa10^R oder VeoVa11^R (Handelsnamen der Firma Shell). Am meisten bevorzugt ist Vinylacetat.

Bevorzugte Organomonomere a) aus der Gruppe der Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure sind Ester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen. Besonders bevorzugte Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Methyl-

5 acrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-, iso- und t-Butylacrylat, n-, iso- und t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Norbornyl-

10 acrylat. Am meisten bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-, iso- und t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Norbornylacrylat.

Bevorzugte Diene sind 1,3-Butadien und Isopren. Beispiele für copolymerisierbare Olefine sind Ethen und Propen. Als Vinylaromatien können Styrol und Vinyltoluol copolymerisiert werden. Aus

15 der Gruppe der Vinylhalogenide werden üblicherweise Vinylchlorid, Vinylidenchlorid oder Vinylfluorid, vorzugsweise Vinylchlorid, eingesetzt.

Bevorzugt copolymerisierte Organomonomere a) sind Vinylacetat und weitere Vinylester ausgewählt aus der Gruppe umfassend Vinylaurat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethylhexansäureester, Vinylester alpha-verzweigter Carbonsäuren wie Versaticsäurevinylester (VeoVa9^R, VeoVa10^R);

Vinylacetat und Ethylen, welchen gegebenenfalls noch weitere

25 Vinylester ausgewählt aus der Gruppe umfassend Vinylaurat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethylhexansäureester, Fumarsäurediester Maleinsäurediester, Vinylester alpha-verzweigter Carbonsäuren wie Versaticsäurevinylester (VeoVa9^R, VeoVa10^R) copolymerisiert werden;

30 Ethylen und Vinylchlorid und ein oder mehrere Vinylester ausgewählt aus der Gruppe umfassend Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylaurat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethylhexansäureester, Vinylester alpha-verzweigter Carbonsäuren wie Versaticsäurevinylester (VeoVa9^R, VeoVa10^R);

35 ein oder mehrere Vinylester und ein oder mehrere Acrylsäureester und gegebenenfalls Ethylen, wobei Vinylester ausgewählt werden aus der Gruppe umfassend Vinylacetat, Vinylaurat, Versaticsäure-Vinylester (VeoVa9^R, VeoVa10^R), und wobei Acrylsäure-

ester ausgewählt werden aus der Gruppe umfassend Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat; mehrere Acrylsäureester und gegebenenfalls 1,3-Butadien, wobei Acrylsäureester ausgewählt werden aus der Gruppe umfassend Methacrylat, Butylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat; Styrol und ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus der Gruppe umfassend 1,3-Butadien, (Meth)acrylsäureester, Methylmethacrylat, Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat und tert-Burylacrylat.

Bevorzugte Silikonmakromere b) sind lineare, verzweigte, cyclische und dreidimensional vernetzte Silikone (Polysiloxane) mit mindestens 10 Siloxanwiederholungseinheiten und mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren funktionellen Gruppe. Vorzugsweise beträgt die Kettenlänge 10 bis 1000 Siloxanwiederholungseinheiten. Besonders bevorzugt beträgt die Kettenlänge 25 bis 1000 Siloxanwiederholungseinheiten. Ethylenisch ungesättigte Gruppen wie Alkenylgruppen werden als polymerisierbare, funktionelle Gruppen bevorzugt. Der Silikonanteil im Mischpolymerisat beträgt vorzugsweise 5 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 60 Gew.-%, am meisten bevorzugt 25 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis c).

25

Bevorzugte Silikonmakromere b) sind Silikone mit der allgemeinen Formel $R^1_aR_{3-a}SiO(SiR_2O)_nSiR_{3-a}R^1_a$, wobei R gleich oder verschieden ist, und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten, Alkylrest oder Alkoxyrest mit jeweils 1 bis 18 C-Atomen bedeutet, R^1 eine polymerisierbare Gruppe bedeutet, a 0 oder 1 ist, und n = 10 bis 1000 beträgt.

In der allgemeinen Formel $R^1_aR_{3-a}SiO(SiR_2O)_nSiR_{3-a}R^1_a$ sind Beispiele für Reste R 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-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 Methylcyclohexylreste. Bevorzugt

5 handelt es sich bei dem Rest R um einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sec-Butyl, Amyl- und Hexylrest, wobei der Methylrest besonders bevorzugt ist.

10 Bevorzugte Alkoxyreste R sind solche mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen wie Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy- und n-Butoxyrest, welche gegebenenfalls noch mit Oxyalkylenresten wie Oxyethylen- oder Oxymethylen-Resten substituiert sein können. Besonders bevorzugt werden der Methoxy- und Ethoxyrest. Die genannten Alkylreste und Alkoxyreste R können gegebenenfalls auch substituiert sein, beispielsweise mit Halogen, Mercaptogruppen, epoxyfunktionalen Gruppen, Carboxygruppen, Ketogruppen, Enamingruppen, Aminogruppen, Aminoethylaminogruppen, iso-Cyanatogruppen, Aryloxygruppen, Alkoxsilylgruppen und Hydroxygruppen.

15 20 Geeignete polymerisierbare Gruppen R¹ sind Alkenylreste mit 2 bis 8 C-Atomen. Beispiele für solche polymerisierbare Gruppen sind die Vinyl-, Allyl-, Butenyl-, sowie Acryloxyalkyl- und Methacryloxyalkyl-Gruppe, wobei die Alkylreste 1 bis 4 C-Atome enthalten. Bevorzugt werden die Vinylgruppe, 3-Methacryloxy-propyl-, Acryloxymethyl- und 3-Acryloxypropyl-Gruppe.

25 Bevorzugt werden α, ω -Divinyl-Polydimethylsiloxane, α, ω -Di-(3-acryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane, α, ω -Di-(3-methacryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane. Bei den nur einfach mit ungesättigten Gruppen substituierten Silikonen sind α -Monovinyl-Polydimethylsiloxane, α -Mono-(3-acryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane, α -Mono-(acryloxymethyl)-Polydimethylsiloxane, α -Mono-(3-methacryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane bevorzugt. Bei den monofunktionellen Polydimethylsiloxanen befindet sich am anderen Kettenende ein Alkyl- oder Alkoxyrest, beispielsweise ein Methyl- oder Butylrest.

Bevorzugt sind auch Gemische von linearen oder verzweigten Di-vinyl-Polydimethylsiloxanen mit linearen oder verzweigten Mono-vinyl-Polydimethylsiloxanen und/oder nicht funktionalisierten Polydimethylsiloxanen (letztere besitzen keine polymerisierbare Gruppe). Die Vinylgruppen befinden sich am Kettenende. Beispiele für solche Gemische sind Silikone der lösemittelfreien Dehesive®-6-Reihe (verzweigt) oder Dehesive®-9-Reihe (unverzweigt) der Wacker Chemie AG. Bei den binären oder ternären Gemischen beträgt der Anteil der unfunktionellen Polydialkylsiloxane bis 10 zu 15 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%; der Anteil der monofunktionellen Polydialkylsiloxane bis zu 50 Gew.-%; und der Anteil der difunktionellen Polydialkylsiloxane mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Silikonmakromers.

15

Am meisten bevorzugt als Silikonmakromere b) werden α, ω -Divinyl-Polydimethylsiloxane.

Bevorzugte wasserlösliche Comonomere c) sind ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren oder deren Salze, vorzugsweise Crotonsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure und Maleinsäure; ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide und -nitrile, vorzugsweise Acrylamid und Acrylnitril; Mono- und Diester der Fumarsäure und Maleinsäure wie die Diethyl-, und Diisopropylester sowie Maleinsäureanhydrid; ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren bzw. deren Salze, vorzugsweise Vinylsulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure, 2-Propen-1-sulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure; ethylenisch ungesättigte kationische Monomere, vorzugsweise Diallyl-dimethylammoniumchlorid (DADMAC), 3-Trimethylammoniumpropyl-(meth)acrylamidchlorid (MAPTAC), 2-Trimethylammonium-ethyl-(meth)acrylatechlorid; ethylenisch ungesättigte Phosphonsäuren bzw. deren Salze, vorzugsweise Vinylphosphonsäure; ethylenisch ungesättigte Hydroxyester, vorzugsweise 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmetacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Glycerin-1-allylether; ethylenisch ungesättigte aminofunktionelle Monomere, vorzugsweise 2-Dimethylaminoethylmethacrylat, 3-

Dimethylaminopropylmethacrylamid, 3-Trimethylammoniumpropylmethacrylamidchlorid, 2-tert. Butylaminoethylmethacrylat, Allyl-N-(2-aminoethyl)-carbamat-hydrochlorid, Allyl-N-(6-aminohexyl)-carbamat-hydrochlorid, Allyl-N-(3-aminopropyl)-hydrochlorid, Allylamin, Vinylpyridin.

Besonders bevorzugte wasserlösliche Comonomere c) sind Crotonsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC), 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure, 2-Propen-1-sulfonsäure oder 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure.

Im Allgemeinen werden 1 bis 30 Gew.-% wasserlösliche Comonomere c) eingesetzt, bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, und besonders bevorzugt 2-5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis c)eingesetzt.

Die Dispergierbarkeit der Silikonorganocopolymere in Wasser wird durch Wechselwirkung der polaren, funktionellen Gruppen der Comonomereinheiten c) bewirkt und hängt vom Anteil der Comonomereinheiten c) am Gesamtgewicht der Silikonorganocopolymeren ab. Die Dispergierbarkeit von Silikonorganocopolymeren enthaltend saure oder basische Comonomereinheiten c), die in neutralem Wasser nicht ausreichend in ionischer Form vorliegen, kann durch Zusatz von Säuren, Basen bzw. Puffern gesteigert werden. Bei Silikonorganocopolymeren mit carboxylhaltigen Comonomereinheiten c) werden pH-Werte von $\geq 7,5$ bevorzugt.

Bevorzugt sind Silikonorganocopolymerisate, welche eine oder mehrere Organomonomereinheiten a) ausgewählt aus der Gruppe umfassend Vinylacetat, Vinyllaurat, VeoVa9^R, VeoVa10^R und VeoVa11^R, und eine oder mehrere Silikonmakromereinheiten b) ausgewählt aus der Gruppe umfassend α,ω -Divinyl-Polydimethylsiloxan, α,ω -Di-(3-acryloxypropyl)-Polydimethylsiloxan und α,ω -Di-(3-methacryloxypropyl)-Polydimethylsiloxan, und eine oder mehrere Comonomereinheiten c) ausgewählt aus der Gruppe umfassend Crotonsäure, Vinylsulfonsäure und Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC), und gegebenenfalls zusätzliche Hilfsmonomereinheiten

und gegebenenfalls Ethylen enthalten, wobei sich die Gewichtsanteile der einzelnen Monomere auf 100 Gew.-% addieren.

Geeignete Hilfsmonomere sind polymerisierbare Silane bzw. Mer-

5 captosilane in hydrolysierte Form. Bevorzugt sind gamma-Acryl- bzw. gamma-Methacryloxypropyltri(alkoxy)silane, α -Methacryloxymethyltri(alkoxy)silane, gamma-Methacryloxypropylmethyldi(alkoxy)silane, Vinylalkyldi(alkoxy)silane und Vinyltri(alkoxy)silane, wobei als Alkoxygruppen beispielsweise
10 Methoxy-, Ethoxy-, Methoxyethylen, Ethoxyethylen-, Methoxypropylenglykolether- oder Ethoxypropylenglykolether-Reste eingesetzt werden können. Beispiele hierfür sind Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltripropoxysilan, Vinyltriisopropoxysilan, Vinyltris-(1-methoxy)-isopropoxysilan, Vinyltributo-

15 xysilan, Vinyltriacetoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan, Methacryloylmethyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyl-tris(2-methoxyethoxy)silan, Vinyltrichorsilan, Vinylmethyldichlorsilan, Vinyltris-(2-methoxyethoxy)silan, Trisacetoxyvinylsilan, 3-

20 (Triethoxysilyl)propylbernsteinsäureanhydridsilan. Bevorzugt werden auch 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, 3-Mercapto-propyltrimethoxysilan und 3-Mercaptopropylmethyldimethoxysilan.

Weitere geeignete Hilfsmonomere sind funktionalisierte

25 (Meth)acrylate und funktionalisierte Allyl- und Vinylether, insbesondere Hydroxyalkyl-funktionelle wie Hydroxyethyl(meth)acrylat, oder substituierte oder unsubstituierte Aminoalkyl(meth)acrylate, oder cyclische Monomere, wie N-Vinylpyrrolidon, oder N-Vinylformamid.

30

Die Hilfsmonomere werden im Allgemeinen zu einem Anteil von bis zu 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Organomonomere
a) eingesetzt.

35

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung hochtransparenter Silikonorganocopolymere, die unter Ausschluss von Emulgatoren oder Schutzkolloiden in Wasser selbstdispersierbar sind, erhältlich mittels radikalisch initi-

ierter Lösungspolymerisation von a) einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Organomonomeren, und b) einem oder mehreren Silikonmakromeren, dadurch gekennzeichnet, dass c) ein oder mehrere wasserlösliche Comonomere 5 in einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch copolymerisiert werden.

Die Polymerisation wird üblicherweise in einem Temperaturintervall von 20°C bis 130°C durchgeführt, insbesondere zwischen 10 60°C und 90°C.

Die Polymerisation kann unter Vorlage aller oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches, oder unter teilweiser Vorlage und Nachdosierung der oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches, oder nach dem Dosierverfahren ohne Vorlage 15 durchgeführt werden. Vorzugsweise wird so vorgegangen, dass das gesamte Silikonmakromer b), Teile des Comonomers c) und Lösungsmittel vorgelegt werden und der Rest der Monomere gemeinsam oder getrennt zudosiert wird. Weiter ist bevorzugt, den Initiator teilweise, vorzugsweise zu 3 bis 50 Gew.-%, vorzulegen, und den Rest zuzudosieren. Besonders bevorzugt werden die 20 gesamten Lösungsmittel, Silikonmakromer b) und ein Teil der Organomonomere a) und Comonomere c) vorgelegt und die Restmonomere zudosiert.

25

Als Batch-Verfahren werden alle Monomere, Lösungsmittel und ein Teil des Initiators vorgelegt und der Initiatorrest wird zudosiert oder stoßweise zugegeben.

30 Bei Einsatz von Lösungsmittelgemischen - beispielsweise bestehend aus i-Propanol und Wasser - werden bevorzugt alle Comonomere mit einem Teil des Initiators vorgelegt und der restliche Teil der wasserlöslichen Comonomere und des Initiators zudosiert.

35

Das Molekulargewicht der Silikonorganocopolymere und die Verteilung der wasserlöslichen Comonomereinheiten c) in den Silikonorganocopolymeren können in bekannter Weise durch Verfah-

rensparameter wie Dosierung einzelner Komponenten, Dosiergeschwindigkeit oder Initiatormenge beeinflusst werden.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren können auch hochfeststoffhaltige Polymerlösungen von Silikonorganocopolymeren mit einem Festgehalt von 25 bis 90 %, bevorzugt mit einem Festgehalt von 30 bis 75 % und besonders bevorzugt mit einem Festgehalt von 30 bis 70 % erhalten werden.

10 Nach Abschluss der Polymerisation kann zur Restmonomerentfernung in Anwendung bekannter Methoden nachpolymerisiert werden. Flüchtige Restmonomere und weitere flüchtige Bestandteile können auch mittels Destillation oder Strippverfahren, vorzugsweise unter reduziertem Druck, entfernt werden.

15 Als Initiatoren werden öllösliche Initiatoren wie t-Butylperoxy-2-ethylhexanoat (TBPEH), t-Butylperoxypivalat (PPV), t-Butylperoxyneodecanoat (TBPND), Dibenzoylperoxid, t-Amylperoxypivalat (TAPPI), Di-(2-ethylhexyl)peroxydicarbonat (EHPC), 1,1-Bis(t-Butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan und Di-(4-t-Butylcyclohexyl)peroxydicarbonat eingesetzt. Geeignete öllösliche Initiatoren sind auch Azoinitiatoren wie Azobisisobutyronitril (AIBN).

25 Bei der Copolymerisation mit gasförmigen Monomeren wie Ethylen und Vinylchlorid wird unter Druck gearbeitet, im Allgemeinen zwischen 1 und 100 bar_{abs}.

Gegebenenfalls können zur Steuerung des Molekulargewichts die 30 üblichen Regler verwendet werden, beispielsweise Alkohole wie Isopropanol, Aldehyde wie Acetaldehyd, chlorhaltige Verbindungen, Mercaptane wie n-Dodecylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, Mercaptopropionsäure(ester).

35 Die Isolation der Silikonorganocopolymeren durch Abtrennung von Lösungsmittel und gegebenenfalls von weiteren Bestandteilen der Reaktionsmischung erfolgt bevorzugt mittels Destillation besonders bevorzugt im Vakuum oder/und bei erhöhter Temperatur. Die

Silikonorganocopolymere werden in Form eines Feststoffs erhalten. Alternativ kann das Lösungsmittel durch Wasserdampfdestillation (Strippen) entfernt werden, wodurch die Silikonorganocopolymere direkt als wässrige Dispersion erhalten werden können.

5

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind wässrige Dispersionen hochtransparenter Silikonorganocopolymere, die unter Ausschluss von Emulgatoren oder Schutzkolloiden in Wasser selbstdispergierbar sind, erhältlich mittels radikalisch initierter Lösungspolymerisation von a) einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Organomonomeren, und b) einem oder mehreren Silikonmakromeren, dadurch gekennzeichnet, dass c) ein oder mehrere wasserlösliche Comonomere in einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch copolymerisiert werden, das Copolymerisat vom Lösungsmittel befreit wird, und der verbleibende Feststoff in Wasser dispergiert wird.

Wässrige Dispersionen der Silikonorganocopolymere werden hergestellt, indem Silikonorganocopolymere in fester Form in Wasser eingerührt werden. Es wird solange intensiv gerührt und durchmischt, bis eine stabile Dispersion entsteht. Bevorzugt wird hierfür warmes Wasser verwendet, besonders bevorzugt mit einer Wassertemperatur von 20-95°C, am meisten bevorzugt mit einer Wassertemperatur von 50-80°C. Die Mischung wird während des Dispergierens bei einer Temperatur zwischen 10-95°C gehalten. Als Rührer wird bevorzugt ein Ankerrührer eingesetzt.

Den wässrigen Dispersionen der Silikonorganocopolymere können Säuren, Basen oder Puffer zur Einstellung von pH-Werten zugesetzt werden.

Die wässrigen Dispersionen haben einen Gehalt an Silikonorganocopolymeren von 10 bis 40 % und bevorzugt von 20 bis 35 %.

35

Die in Wasser redispersierbaren Silikonorganocopolymerisate eignen sich zur Anwendung in Klebemitteln, Beschichtungsmitteln, auch als Schutzbeschichtung z.B. für Metalle, Folien,

Holz oder Releasebeschichtung oder zur Papierbehandlung, z.B. im Tissue-Bereich, als Bindemittel zur Verfestigung von Fasern oder anderen partikulären Materialien. Sie können auch im Textilbereich zur Textilbehandlung, Textilbeschichtung, Textilausrüstung oder als Textil-Finishing, sowie im Bereich Fabric Care eingesetzt werden. Sie eignen sich auch als Modifizierungsmittel und als Hydrophobierungsmittel. Sie können ferner im Bereich Polish vorteilhaft eingesetzt werden. Darüberhinaus können die Dispersionen als Trennmittel verwendet werden. Geeignet sind sie auch als Bindemittel im Baubereich für Anstrich-, Klebe- und Beschichtungsmittel, beispielsweise in Fliesenklebern und Vollwärmeschutzklebemitteln, und insbesondere für die Anwendung in emissionsarmen Kunststoffdispersionsfarben und Kunststoffdispersionsputzen, sowohl für den Innenbereich wie den Außenbereich. Sie können aber auch als Additiv, z.B. bei Lacken oder bei kosmetischen Formulierungen, wie Haarsprays, Cremes oder Shampoos, verwendet werden.

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

Rohstoffe:

Polydimethylsiloxane (PDMS) mit ca. 100, 133 und 177 SiOMe₂-Wiederholungseinheiten, α, ω -Divinylfunktionalisiert (VIPO 200, 25 300, 500). Hersteller: Wacker Chemie AG

Beispiel 1: Organosilikoncopolymere mit Carboxylgruppe (2 Gew.-% Crotonsäure)

In einem 2l-Glasrührtopf mit Ankerrührer, Rückflusskühler und Dosiereinrichtungen wurden 407.0 g i-Propanol, 274.0 g PDMS-Gemisch, 529,0 g Vinylacetat, 91,0 g Vinylaurat, 18 g Croton-säure und 1.6 g PPV (t-Butylperpivalat, 75 %-ige Lösung in A-liphaten) vorgelegt. Anschließend wurde die Vorlage bei einer Rührerdrehzahl von 200 Upm auf 75°C aufgeheizt. Nach Erreichen der Innentemperatur von 75°C wurde mit der Initiatordosierung (70 g i-Propanol und 4.1 g PPV) begonnen (Dosierzeit 2 Stunden). Nach Ende der Initiatordosierungen wurde noch 2 Stunden bei 75°C nachpolymerisiert. Es wurde eine klare Polymerlösung

mit einem Feststoffgehalt von 65 Gew.-% und einem Silikonanteil im Polymer von 30 Gew.-% erhalten. Unter Vakuum und erhöhter Temperatur wurde i-Propanol abdestilliert.

- 5 **Redispergierung:** 20 g isoliertes Copolymer wurde mit 80 g warmem Wasser (Temperatur 50-80°C) und Ammoniak in einem Becherglas vorgelegt und mit einem Ankerrührer gerührt. Während der Homogenisierung wurde der pH-Wert kontrolliert. Der pH-Wert muss in diesem Fall über 8 liegen. Nach ca. 3h erhielt man eine
10 stabile Dispersion.

Vergleichsbeispiel 1: 0.8 Gew.-% Crotonsäure

Es wurde analog zu Beispiel 1 vorgegangen, aber die Crotonsäurekonzentration von 2 Gew.-% bezogen auf den Gesamtmonomerengehalt, auf 0.8 Gew.-% reduziert. Mit diesem Copolymer wurde keine Dispersion erhalten.
15

Beispiel 2: Organosilikoncopolymer mit quarternisierter Stickstoffgruppe (4 Gew.-% DADMAC)

- 20 In einem 2l-Glasrührtopf mit Ankerrührer, Rückflusskühler und Dosiereinrichtungen wurden 407.0 g i-Propanol, 228.0 g PDMS-Gemisch, 152,0 g Vinylacetat, und 1.6 g PPV (t-Butylperpivalat, 75 %-ige Lösung in Aliphaten) vorgelegt. Anschließend wurde die Vorlage bei einer Rührerdrehzahl von 200 Upm auf 75°C aufgeheizt. Nach Erreichen der Innentemperatur von 75°C wurden folgende Lösungen dosiert:
25

Dos. 1: 385 g Vinylacetat + 110 g Vinylaurat

Dos. 2: 57 g DADMAC (Dimethyldiallylamoniumchlorid) (64%ig in
30 Wasser)

Dos. 3: 13 g PPV + 50 g i-Propanol

Die Dosierzeit für Dos. 1 und 2 lag bei 2 Stunden und bei Dos. 3 bei 3 Stunden. Nach Ende der Dos. 3 wurde noch 1 Stunde bei 75°C nachpolymerisiert. Es wurde eine klare Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 65 Gew.-% und einem Silikonanteil im Polymer von 25 Gew.-% erhalten. Unter Vakuum und erhöhter Temperatur wurde i-Propanol und Wasser abdestilliert.
35

Redispergierung: 20g isoliertes Copolymer wurde mit 80 g warmem Wasser (50-80°C) in einem Becherglas vorgelegt und mit einem Ankerrührer gerührt. Nach ca. 3h erhielt man eine stabile Dispersion.

5

Beispiel 3: Organosilikoncopolymere mit quarternisierter Stickstoffgruppe (4 Gew.-% DADMAC)

In einem 2l-Glasrührtopf mit Ankerrührer, Rückflusskühler und Dosiereinrichtungen wurden 377.0 g i-Propanol, 30 g Wasser,

10 228.0 g PDMS-Gemisch, 537,0 g Vinylacetat, 110 g Vinyllaurat und 1.6 g PPV (t-Butylperpivalat, 75 %-ige Lösung in Aliphaten) vorgelegt. Anschließend wurde die Vorlage bei einer Rührerdrehzahl von 200 Upm auf 75°C aufgeheizt. Nach Erreichen der Innen-

temperatur von 75°C wurden folgende Lösungen dosiert:

15

Dos. 1: 57 g DADMAC (Dimethyldiallylamoniumchlorid) (64%ig in Wasser)

Dos. 2: 13 g PPV + 50 g i-Propanol

20 Die Dosierzeit für Dos. 1 lag bei 2 Stunden und bei Dos. 2 bei 3 Stunden. Nach Ende der Dos. 2 wurde noch 1 Stunde bei 75°C nachpolymerisiert. Es wurde eine fast klare Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 65 Gew.-% und einem Silikonanteil im Polymer von 24 Gew.-% erhalten. Unter Vakuum und erhöhter Temperatur wurde i-Propanol und Wasser abdestilliert.

25 **Redispergierung:** 20 g isoliertes Copolymer wurde mit 80 g warmem Wasser (50-80°C) in einem Becherglas vorgelegt und mit einem Ankerrührer gerührt. Nach ca. 3h erhielt man eine stabile Dispersion.

Vergleichsbeispiel 2: 0.8 Gew.-% DADMAC

Es wurde analog zu Beispiel 2 vorgegangen, aber die DADMAC-Konzentration von 4 Gew.-% (bezogen auf den Gesamtmonomergehalt) auf 0.8 Gew.-% reduziert. Mit diesem Copolymer wurde keine Dispersion erhalten.

**Beispiel 4: Organosilikoncopolymer mit Sulfongruppe (4 Gew.-%
2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure)**

In einem 2l-Glasrührtopf mit Ankerrührer, Rückflusskühler und Dosiereinrichtungen wurden 373.0 g i-Propanol, 229.0 g PDMS-
5 Gemisch, 153,0 g Vinylacetat, und 1.6 g PPV (t-Butylperpivalat, 75 %-ige Lösung in Aliphaten) vorgelegt. Anschließend wurde die Vorlage bei einer Rührerdrehzahl von 200 Upm auf 75°C aufgeheizt. Nach Erreichen der Innentemperatur von 75°C wurden folgende Lösungen dosiert:

10

Dos. 1: 386 g Vinylacetat + 110 g Vinylaurat

Dos. 2: 91 g 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure (40%ig in Wasser)

Dos. 3: 13 g PPV + 50 g i-Propanol

15 Die Dosierzeit für Dos. 1 und 2 lag bei 2 Stunden und bei Dos. 3 bei 3 Stunden. Nach Ende der Dos. 3 wurde noch 1 Stunde bei 75°C nachpolymerisiert. Es wurde eine klare Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 65 Gew.-% und einem Silikonanteil im Polymer von 25 Gew.-% erhalten. Unter Vakuum und erhöhter Temperatur wurde i-Propanol und Wasser abdestilliert.
20

25 **Redispergierung:** 20 g isoliertes Copolymer wurde mit 80 g warmem Wasser (50-80°C) in einem Becherglas vorgelegt und mit einem Ankerrührer gerührt. Nach ca. 3h bei Raumtemperatur erhielt man eine stabile Dispersion.

**Vergleichsbeispiel 3: Organosilikoncopolymer mit 0.8 Gew.-%
2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure**

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, aber die Konzentration von 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure wurde von 4 auf 0.8 Gew.-% reduziert (bezogen auf Gesamtmonomergehalt). Mit diesem Copolymer wurde keine Dispersion erhalten.

Patentansprüche:

1. Hochtransparente Silikonorganocopolymere, die unter Ausschluss von Emulgatoren oder Schutzkolloiden in Wasser selbstdispersierbar sind, erhältlich mittels radikalisch initierter Lösungspolymerisation von a) einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Organomonomeren, und b) einem oder mehreren Silikonmakromeren, dadurch gekennzeichnet, dass
 - 10 c) ein oder mehrere wasserlösliche Comonomere in einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch copolymerisiert werden.
2. Hochtransparente Silikonorganocopolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel oder als Komponente in einem Lösungsmittelgemisch Alkohole mit 1 bis 6-C-Atomen, bevorzugt i-Propanol eingesetzt werden.
3. Hochtransparente Silikonorganocopolymere nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass dem Lösungsmittel oder dem Lösungsmittelgemisch Wasser zugesetzt wird.
4. Hochtransparente Silikonorganocopolymere nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in einem Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch erfolgt, worin das Silikonmakromer b) eine Löslichkeit von weniger als 5 Gew.-% unter Normalbedingungen aufweist.
5. Hochtransparente Silikonorganocopolymere nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Silikonmakromer b) bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a-c) ≥ 20 Gew.-% beträgt.
6. Hochtransparente Silikonorganocopolymere nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als ethylenisch ungesättigte Organomonomere a) Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen oder Ester der Methacrylsäure oder Acrylsäure und unver-

zweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Vinylaromaten, Olefine, Diene oder Vinylhalogenide eingesetzt werden.

- 5 7. Hochtransparente Silikonorganocopolymere nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als ethylenisch ungesättigte Organomonomere a) Vinylacetat, oder Vinylacetat und Ethylen, oder Vinylacetat und Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 11 C-Atomen, oder Vinylacetat und VeoVa^{9R} und gegebenenfalls Ethylen, oder Vinylacetat und VeoVa^{10R} und gegebenenfalls Ethylen, oder Vinylacetat und Vinyllaurat und gegebenenfalls Ethylen, oder Ethylen und Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 11 C-Atomen eingesetzt werden.
- 10 15. 8. Hochtransparente Silikonorganocopolymere nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als ethylenisch ungesättigte Organomonomere a) ein oder mehrere aus der Gruppe umfassend Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-, iso- und t-Butylmethacrylat und besonders bevorzugt Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-, iso- und t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Norbornylacrylat eingesetzt werden.
- 20 25. 9. Hochtransparente Silikonorganocopolymere nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Silikonmakromere b) lineare, verzweigte, cyclische und dreidimensional vernetzte Silikone mit mindestens 10 Siloxanwiederholungseinheiten und mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren funktionellen Gruppe eingesetzt werden.
- 30 35. 10. Hochtransparente Silikonorganocopolymere nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Silikonmakromere b) Silikone der allgemeinen Formel $R^1_a R_{3-a} SiO(SiR_2O)_n SiR_{3-a} R^1_a$ eingesetzt werden, wobei R gleich oder verschieden ist, und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten, Alkylrest oder Alkoxyrest mit jeweils 1 bis 18 C-Atomen bedeu-

tet, R¹ eine polymerisierbare Gruppe bedeutet, a 0 oder 1 ist, und n = 10 bis 1000 beträgt.

11. Hochtransparente Silikonorganocopolymere nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Silikonmakromere b) ein oder mehrere aus der Gruppe umfassend α,ω -Divinyl-Polydimethylsiloxane, α,ω -Di-(3-acryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane, α,ω -Di-(3-methacryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane, α -Monovinyl-Polydimethylsiloxane, α -Mono-(3-acryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane, α -Mono-(acryloxymethyl)-Polydimethylsiloxane, α -Mono-(3-methacryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane α,ω -Divinyl-Polydimethylsiloxane eingesetzt werden.
- 15 12. Hochtransparente Silikonorganocopolymere nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als wasserlösliche Comonomere c) ethylenisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren oder deren Salze, oder ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide oder -nitrile, oder Mono- oder Diester der Fumarsäure, oder Mono- oder Diester der Maleinsäure, oder ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren oder deren Salze, oder ethylenisch ungesättigte Tetraalkylammoniumhalogenide, oder ethylenisch ungesättigte Phosphonsäuren bzw. deren Salze, oder ethylenisch ungesättigte Hydroxyester, oder ethylenisch ungesättigte Aminoverbindungen eingesetzt werden.
- 20 13. Hochtransparente Silikonorganocopolymere nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass als wasserlösliche Comonomere c) ein oder mehrere aus der Gruppe umfassend Crotonsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC), 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure, 2-Propen-1-sulfonsäure oder 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure eingesetzt werden.
- 25 35 14. Verfahren zur Herstellung hochtransparenter Silikonorganocopolymere, die unter Ausschluss von Emulgatoren oder Schutzkolloiden in Wasser selbstdispersierbar sind, er-

hältlich mittels radikalisch initiierte Lösungspolymerisation von a) einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Organomonomeren, und b) einem oder mehreren Silikonmakromeren, dadurch gekennzeichnet, dass

- 5 c) ein oder mehrere wasserlösliche Comonomere in einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch copolymerisiert werden.

15. 15. Verfahren zur Herstellung hochtransparenter Silikonorganocopolymere nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass alle Monomere, Lösungsmittel und ein Teil des Initiators vorgelegt und der Initiatorrest zudosiert oder stoßweise zugegeben wird.

15 16. 16. Verfahren zur Herstellung hochtransparenter Silikonorganocopolymere nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das gesamte Silikonmakromer b) und Teile des Comonomers c) in den gewünschten Mengenverhältnissen im Lösungsmittel vorgelegt werden und der Rest der Monomere gemeinsam oder 20 getrennt zudosiert wird.

17. Wässrige Dispersionen hochtransparenter Silikonorganocopolymere, die unter Ausschluss von Emulgatoren oder Schutzkolloiden in Wasser selbstdispergierbar sind, erhältlich mittels radikalisch initiierte Lösungspolymerisation von a) einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Organomonomeren, und b) einem oder mehreren Silikonmakromeren, dadurch gekennzeichnet, dass
25 c) ein oder mehrere wasserlösliche Comonomere in einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch copolymerisiert werden,
das Copolymerisat vom Lösungsmittel befreit wird,
und der verbleibende Feststoff in Wasser dispergiert wird.

35 18. Verwendung hochtransparenter Silikonorganocopolymere aus Anspruch 1 bis 13 als Trenn- und Beschichtungsmittel zur Herstellung von abhäsisiven Überzügen.

19. Verwendung hochtransparenter Silikonorganocopolymere aus Anspruch 1 bis 13 als Beschichtungsmittel zur Beschichtung von Textil, Papier, Folien, Holz und Metallen.

5 20. Verwendung hochtransparenter Silikonorganocopolymere aus Anspruch 1 bis 13 im Bautenschutz zur Herstellung von witterungsbeständigen Beschichtungen oder Dichtstoffen.

10 21. Verwendung hochtransparenter Silikonorganocopolymere aus Anspruch 1 bis 13 als Modifizierungs-, und Hydrophobierungs- und Poliermittel.

15 22. Verwendung hochtransparenter Silikonorganocopolymere aus Anspruch 1 bis 13 als Additiv für Lacke sowie Kosmetika, insbesondere Haarsprays und Haarfixiermittel.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/058187

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV.	C08F283/12	C08F290/06	C08F290/14	C08F2/06	C08F2/00
	C08L51/08	C09D151/08	C08G77/28		

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)
C08F C08L C09D C09J G02B C08G

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, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 937 998 A (MENICON CO LTD [JP]) 25 August 1999 (1999-08-25) abstract; claims 6-9 page 2, lines 27,28 page 4, line 54 - page 9, line 6 page 9, lines 10-50 page 11, lines 22-29 page 11, lines 30-33; claims 1,2 page 15, lines 56-58 ----- DE 44 26 832 A1 (WACKER CHEMIE GMBH [DE]) 1 February 1996 (1996-02-01) claims 6,7 page 6, lines 31-33 page 4, lines 11-15 page 7, line 9 page 6, line 56 - page 7, line 54 page 3, line 65 - page 6, line 35 ----- -/--	1-9, 11-17
X		1-17
		-/--

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

2 October 2007

Date of mailing of the international search report

09/10/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hammond, Andrew

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2007/058187

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 352 339 A (TORAY SILICONE CO [JP]) 31 January 1990 (1990-01-31) abstract; claims 1-3 column 2, lines 21-36 column 7, lines 3-8 column 6, line 51 column 2, line 41 - column 7, line 12 column 13, lines 25-29 -----	1,4-22
X	US 5 510 442 A (BAMBURY RONALD E [US] ET AL) 23 April 1996 (1996-04-23) abstract; claim 9 claims 1-15 column 1, lines 10-21 column 2, line 18 column 7, line 63 - column 8, line 12 column 3, line 50 - column 4, line 52; examples 1-3,14,8,9 -----	1,2,4-17
A	EP 0 810 243 A1 (TOYO INK MFG CO [JP]) 3 December 1997 (1997-12-03) cited in the application abstract; claims 1-13 page 2, line 38 - page 6, line 39 page 12, lines 25-34 -----	1-22
A	DE 43 30 279 A1 (FUJI PHOTO FILM CO LTD [JP]) 10 March 1994 (1994-03-10) cited in the application abstract; claims 1-7 page 7, line 50 - page 8, line 36 -----	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/058187

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0937998	A	25-08-1999	JP US	11228643 A 6255362 B1		24-08-1999 03-07-2001
DE 4426832	A1	01-02-1996	AT CA CN EP JP JP US	146202 T 2154331 A1 1116633 A 0696608 A1 2793149 B2 8059836 A 5705589 A		15-12-1996 29-01-1996 14-02-1996 14-02-1996 03-09-1998 05-03-1996 06-01-1998
EP 0352339	A	31-01-1990	AU AU JP	602596 B2 1912788 A 1011167 A		18-10-1990 18-01-1990 13-01-1989
US 5510442	A	23-04-1996	AU AU BR CA CN DE DE EP ES HK JP JP US WO	675132 B2 6620194 A 9406057 A 2159710 A1 1124031 A 69412084 D1 69412084 T2 0693089 A1 2122273 T3 1013424 A1 3236621 B2 8508780 T 5616757 A 9424187 A2		23-01-1997 08-11-1994 26-12-1995 27-10-1994 05-06-1996 03-09-1998 17-12-1998 24-01-1996 16-12-1998 02-06-2000 10-12-2001 17-09-1996 01-04-1997 27-10-1994
EP 0810243	A1	03-12-1997	WO JP US	9722641 A1 3410473 B2 5916963 A		26-06-1997 26-05-2003 29-06-1999
DE 4330279	A1	10-03-1994	JP JP	2729880 B2 6083045 A		18-03-1998 25-03-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/058187

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV.	C08F283/12	C08F290/06	C08F290/14	C08F2/06	C08F2/00
	C08L51/08	C09D151/08	C08G77/28		

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08F C08L C09D C09J G02B C08G

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 937 998 A (MENICON CO LTD [JP]) 25. August 1999 (1999-08-25) Zusammenfassung; Ansprüche 6-9 Seite 2, Zeilen 27,28 Seite 4, Zeile 54 – Seite 9, Zeile 6 Seite 9, Zeilen 10-50 Seite 11, Zeilen 22-29 Seite 11, Zeilen 30-33; Ansprüche 1,2 Seite 15, Zeilen 56-58 ----- DE 44 26 832 A1 (WACKER CHEMIE GMBH [DE]) 1. Februar 1996 (1996-02-01) Ansprüche 6,7 Seite 6, Zeilen 31-33 Seite 4, Zeilen 11-15 Seite 7, Zeile 9 Seite 6, Zeile 56 – Seite 7, Zeile 54 Seite 3, Zeile 65 – Seite 6, Zeile 35 ----- -/-/	1-9, 11-17
X		1-17



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 Anmeldeatum 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 Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum 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 nahelegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
2. Oktober 2007	09/10/2007
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Hammond, Andrew

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/058187

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 352 339 A (TORAY SILICONE CO [JP]) 31. Januar 1990 (1990-01-31) Zusammenfassung; Ansprüche 1-3 Spalte 2, Zeilen 21-36 Spalte 7, Zeilen 3-8 Spalte 6, Zeile 51 Spalte 2, Zeile 41 – Spalte 7, Zeile 12 Spalte 13, Zeilen 25-29 -----	1,4-22
X	US 5 510 442 A (BAMBURY RONALD E [US] ET AL) 23. April 1996 (1996-04-23) Zusammenfassung; Anspruch 9 Ansprüche 1-15 Spalte 1, Zeilen 10-21 Spalte 2, Zeile 18 Spalte 7, Zeile 63 – Spalte 8, Zeile 12 Spalte 3, Zeile 50 – Spalte 4, Zeile 52; Beispiele 1-3,14,8,9 -----	1,2,4-17
A	EP 0 810 243 A1 (TOYO INK MFG CO [JP]) 3. Dezember 1997 (1997-12-03) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche 1-13 Seite 2, Zeile 38 – Seite 6, Zeile 39 Seite 12, Zeilen 25-34 -----	1-22
A	DE 43 30 279 A1 (FUJI PHOTO FILM CO LTD [JP]) 10. März 1994 (1994-03-10) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche 1-7 Seite 7, Zeile 50 – Seite 8, Zeile 36 -----	1-22

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/058187

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0937998	A	25-08-1999	JP US	11228643 A 6255362 B1	24-08-1999 03-07-2001
DE 4426832	A1	01-02-1996	AT CA CN EP JP JP US	146202 T 2154331 A1 1116633 A 0696608 A1 2793149 B2 8059836 A 5705589 A	15-12-1996 29-01-1996 14-02-1996 14-02-1996 03-09-1998 05-03-1996 06-01-1998
EP 0352339	A	31-01-1990	AU AU JP	602596 B2 1912788 A 1011167 A	18-10-1990 18-01-1990 13-01-1989
US 5510442	A	23-04-1996	AU AU BR CA CN DE DE EP ES HK JP JP US WO	675132 B2 6620194 A 9406057 A 2159710 A1 1124031 A 69412084 D1 69412084 T2 0693089 A1 2122273 T3 1013424 A1 3236621 B2 8508780 T 5616757 A 9424187 A2	23-01-1997 08-11-1994 26-12-1995 27-10-1994 05-06-1996 03-09-1998 17-12-1998 24-01-1996 16-12-1998 02-06-2000 10-12-2001 17-09-1996 01-04-1997 27-10-1994
EP 0810243	A1	03-12-1997	WO JP US	9722641 A1 3410473 B2 5916963 A	26-06-1997 26-05-2003 29-06-1999
DE 4330279	A1	10-03-1994	JP JP	2729880 B2 6083045 A	18-03-1998 25-03-1994