

(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
26. Oktober 2012 (26.10.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/143371 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 77/18 (2006.01) **C07D 317/36** (2006.01)
C08G 77/30 (2006.01) **B27K 3/15** (2006.01)
C09D 183/08 (2006.01)

Karl-Heinz [DE/DE]; Gezelinallee 45, 51375 Leverkusen
(DE). **HOFFMÜLLER, Gunnar** [DE/DE]; Am langen
Stiefen 13, 51519 Odenthal (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/057042

(74) **Anwalt: GILLE HRABAL**; Brucknerstr. 20, 40593
Düsseldorf (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. April 2012 (18.04.2012)

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

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
11162827.7 18. April 2011 (18.04.2011) EP

(71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **MOMENTIVE PERFORMANCE**
MATERIALS GMBH [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Allee,
Gebäude V7, 51368 Leverkusen (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **DELIS, Johannes**
Gerardus Petrus [NL/NL]; Wissendijke 3, NL-4617 NJ
Bergen op Zoom (NL). **KLAASSEN, Egbert** [DE/DE];
Gutshofstraße 15, 13465 Berlin (DE). **HERMANN, Jörg-**
Walter [DE/DE]; Pützlachstraße 31, 51061 Köln (DE).
MILITZ, Holger [DE/DE]; Am Wolfsgarten 10, 37120
Bovenden (DE). **MAI, Carsten** [DE/DE]; Sültebecksbreite
11, 37075 Göttingen (DE). **PRIES, Malte** [DE/DE];
Narzissenweg 24, 37081 Göttingen (DE). **WAGNER,**
Roland [DE/DE]; Himmerichweg 60, 53227 Bonn (DE).
SOCKEL, Karl-Heinz [DE/DE]; Meisenweg 16, 51373
Leverkusen (DE). **STACHULLA, Karl-Heinz** [DE/DE];
An der Luisenburg 5a, 51379 Leverkusen (DE). **KÄSLER,**

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) **Title:** FUNCTIONALIZED POLYORGANOSILOXANES OR SILANES FOR TREATING LIGNOCELLULOSE
MATERIALS

(54) **Bezeichnung :** FUNKTIONALISIERTE POLYORGANOSILOXANE ODER SILANE ZUR BEHANDLUNG VON
LIGNOCELLULOSISCHEN WERKSTOFFEN

(57) **Abstract:** The invention relates to functionalized polyorganosiloxanes or silanes for treating lignocellulose materials.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft funktionalisierte Polyorganosiloxane oder Silane zur Behandlung von
lignocellulosischen Werkstoffen.



WO 2012/143371 A1

Funktionalisierte Polyorganosiloxane oder Silane zur Behandlung von lignocellulosischen Werkstoffen

Die vorliegende Erfindung betrifft funktionalisierte Polyorganosiloxane oder Silane zur Behandlung von lignocellulosischen Werkstoffen, die geeignet sind, Holz und andere Stoffe auf Basis von Cellulose und/oder Lignin haltbar zu machen, und insbesondere gegen Witterungseinflüsse, Mikroorganismen, Insekten und Pilze zu schützen. Weiterhin wird durch die erfindungsgemäßen verwendeten Polyorganosiloxane oder Silane die Wasseraufnahme lignocellulosischer Werkstoffe, insbesondere Holz verringert, das Schrumpfverhalten lignocellulosischer Werkstoffe, insbesondere Holz verbessert. Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen verwendeten Polyorganosiloxane oder Silane wird darüber hinaus eine insektizide Ausstattung erzielt, die den Einsatz von herkömmlichen Insektiziden entbehrlich macht.

Es ist bekannt, die Beständigkeit von Holz gegen Witterungseinflüsse durch einen Überzug von Lacken und Farben zu erhöhen. Dimensionsveränderungen des Holzes, beispielsweise aufgrund von Quellen und Schwinden aufgrund von Wasseraufnahme bzw. -abgabe, die durch äussere Feuchtigkeitsschwankungen verursacht sind, führen jedoch zum Abplatzen von derartigen Lacken.

Es ist auch bekannt, das optische Erscheinungsbild und die Beständigkeit von Holz gegen schädigende Mikroorganismen, beispielsweise verblauende Pilze bzw. Weissfäule, Braunfäule und Moderfäule durch Imprägnierung mit einer Mischung aus Arsen, ionischem Kupfer und Chrom VI zu schützen.

An diesem Holzschutzmittel ist nachteilig, dass zumindest Chrom und Arsen gesundheits- und umweltschädlich sind. Auch Kupferkomplexe und Borverbindungen werden inzwischen als aus denselben Aspekten kritisch gesehen.

Weiterhin sind wasserlösliche Holzschutzmittel bekannt, die eine quartäre Ammonium-Verbindung, wie beispielsweise Benzalkoniumchlorid enthalten. An

- 2 -

diesen Holzschutzmitteln ist nachteilig, dass sie aufgrund ihrer sofortigen Bindung an Holz nur in den oberen Holzschichten abgelagert werden.

Weitere biozide Wirkstoffe sind 3-Jod-2-propinyl-butylcarbammat (IPBC) oder Triazole (Propiconazol, Tebuconazol).

5 Die bekannten organischen Holzschutzmittel werden für die Gebrauchsklassen 1, 2 und 3 nach DIN EN 351 eingesetzt und führen nicht zu einer Hydrophobierung des Holzes, sodass die Neigung des Holzes zur Wasseraufnahme und damit die Dimensionsstabilität unverändert bleiben.

10 Zur Verminderung der Wasseraufnahme von Holz wurden im Wesentlichen Verbindungen auf Basis von Ölen, Fetten und Wachsen (Paraffine, Silikone) verwendet.

Bekannte Holzschutzmittel, die zur Hydrophobierung eingesetzt werden und einen Gehalt an Siliziumverbindungen aufweisen, sind ebenfalls bekannt. So beschreibt die JP 2002-348567A Holzschutzmittel, die aus einer Mischung verschiedener Alkoxysilane bestehen, darunter auch Aminogruppen-haltige Alkoxysilane und Borsäure.

20 Die US 6294608 offenbart wässrige Emulsionen zur Behandlung mineralischer Baustoffe und Holz mit einer Mischung aus Silanen, die mit Alkyl- und Alkoxygruppen oder Aminoalkylgruppen versehen sind. Polysiloxanverbindungen werden nicht offenbart.

Die EP 0716127 offenbart Polyorganosiloxane sowie deren wässrige Mischungen, die insbesondere für die Hydrophobierung von Oberflächen, z. B. bei der Imprägnierung von Leder und Textilien aus natürlichen und/oder künstlichen Materialien sowie im Bereich der organischen und mineralischen Baustoffe und des Bautenschutzes verwendet werden.

Die EP 0716128 offenbart Aminoalkyl-Alkoxysilane, die unter anderem zur Hydrophobierung von Celluloseprodukten oder als Zusatzstoffe für Farben und Lacke eingesetzt werden können. Polyorganosiloxane werden hier nicht offenbart.

Die US 2002/0026881 beschreibt eine Zusammensetzung zur Hydrophobierung von Oberflächen, die unter anderem Silikon enthält.

Die US 4757106 offenbart die Kombination von Aminoorganosiloxanen mit Gehalten an basischen Stickstoff >0,5 % mit Siloxanen des Molgewichts
5 >620 g/mol in weitgehend lösungsmittelfreien Formulierungen zur Ausrüstung mineralischer Untergründe.

DE 3447636 offenbart die Kombination von Aminoorganosiloxanen mit Gehalten an basischem Stickstoff >0,5 % mit einem zweiten Aminosiloxan mit basischem Stickstoff mit Gehalten von 0 bis 0,5 % und ggf. einem Siloxan mit
10 Molmassen < 600g/mol in Gegenwart von Lösungsmitteln. EP 0621115 und DE 4241727 offenbaren die Kombination von Aminoorganosiloxanen mit Gehalten an basischem Stickstoff >0,5 % mit wasserabweisenden Wirkstoffen, z.B. Siloxanen, ggfs. in Gegenwart einer zweiten Verbindung mit basischem Stickstoff mit Gehal-
15 ten von 0 bis 0,5 % zur Behandlung von Holz. Die DE 10 2004 036918 schlägt den Einsatz von Aminoorganosiloxanen in Holzschutzmitteln vor. Die Siloxane sollen ein Molgewicht von 500 bis 500 000 g/mol aufweisen und der Substitutionsgrad der Siloxaneinheiten mit Aminogruppen bis zu 50 % betragen.

DE 4202320 beschreibt die Imprägnierung von Holz mit einen
20 unfunktionalisierten Polydimethylsiloxan unter Nutzung von superkritischem Kohlendioxid als Trägermedium. Nachteil dieses Vorschlags ist, dass das unfunktionalisierte Polydimethylsiloxan aus dem Holz ausgetragen werden kann.

EP 680810 beschreibt die Modifizierung von Holz durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid bei erhöhten Temperaturen. Nachteil dieses Verfahrens ist
25 eine ungenügende Reduktion der Wasseraufnahme des modifizierten Holzes.

Nachteil all der vorgenannten Vorschläge ist, daß ein beständiger Schutz von Holz in der Praxis bisher nur durch eine zweistufige Behandlung des Holzes erreicht werden. So wird beim sogenannten Royal-Verfahren das Holz zunächst in einem ersten Schritt mit einem organischen Kupfersalz (Cu-HDO) oder einem
30 anorganischen Kupfersalz getränkt, und anschließend wird als zweiter Schritt

eine Tränkung in Öl durchgeführt, um die Auswaschung des bioziden Kupfers zu verhindern.

Siloxane mit hydrolysierbaren Gruppen neigen nach Kontakt mit Wasser und Säuren bzw. Basen zur Kondensation, wobei Löslichkeit, Emulgierbarkeit
5 und verminderten Penetration des Holzes. Die Imprägnierung mit den in DE 10 2004 036918 offenbarten Siloxanen ist nicht dauerhaft, da diese Siloxane nach längerer Einwirkung von Wasser wieder herausgelöst werden können.

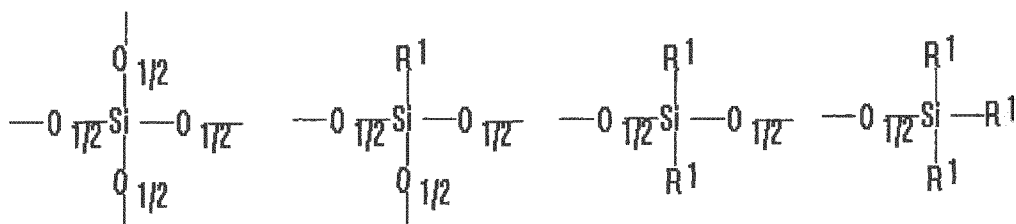
Es ist somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung, in einem einstufigen, praxistauglichen Verfahren Holz dauerhafter zu imprägnieren, und dabei die
10 Neigung des Holzes zur Wasseraufnahme weiter zu verringern, die Dimensionsstabilität bei Änderung des Feuchtegehalts der Umgebung zu verbessern und den Abbau des Holzes durch Pilze, Bakterien und Insekten, wie holzerstörende Insekten, beispielsweise Termiten, Hausbockkäfer, gewöhnliche Nagekäfer, Splintholzkäfer wirksam zu verringern. Gleichzeitig soll die Vergilbung und Ver-
15 grauung des Holzes durch Licht- und Wettereinwirkung unterdrückt werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft Polyorganosiloxane oder Silane zur Behandlung von lignocellulosischen Werkstoffen, wie insbesondere Holz und andere lignocellulosische Werkstoffe zur Erhöhung von deren Widerstandsfähigkeit, beispielsweise gegenüber mikrobiellem bzw. durch Pilze verursachten
20 Abbau und/oder Witterungseinflüssen, wie beispielsweise Sonnenlicht (UV-Strahlung), Regen und andere Dimensionsschwankungen der Luftfeuchtigkeit. Die erfindungsgemäß verwendeten Polyorganosiloxane oder Silane dienen zur Verwendung als Schutzmittel für lignocellulosische Werkstoffe gegenüber Witterungseinflüssen Pilzen, Mikroben und Insekten. Des weiteren führt die Anwen-
25 dung der erfindungsgemäß verwendeten Polyorganosiloxane oder Silane zur Verbesserung der Eigenschaften wie Schwind- und Quellverhalten von Holz oder lignocellulosischen Materialien durch Behandlung der lignocellulosischen Werkstoffe mit ihnen. In einem weiteren Aspekt bezieht sich die vorliegende Erfindung auf lignocellulosische Werkstoffe, wie insbesondere Holz, das mit den erfin-

dungsgemäß verwendeten Polyorganosiloxanen und/oder Silanen behandelt wurden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Polyorganosiloxane und/oder Silane können insbesondere zur Behandlung lignocellulosischer Werkstoffe wie Holz und Holzwerkstoffe, Spanplatten, mitteldichte Faserplatten, Oriented Strand-Boards (OSB), Papier, Kartonagen, Dämmplatten auf Lignocellulosebasis, Sperrholz, Furniere und Verpackungsmaterial mit einem Gehalt an biologisch abbaubaren Verbindungen (nachfolgend zusammenfassend als „lignocellulosische Werkstoffe“ bezeichnet) verwendet werden. Die erfindungsgemäß verwendeten Polyorganosiloxane und/oder Silane weisen weiterhin eine hohe Beständigkeit gegen Auswaschen nach der Imprägnierung auf. Als weiteren Vorteil ermöglichen die erfindungsgemäß verwendeten Polyorganosiloxane und/oder Silane die Aufbringung, wie z. B. durch Imprägnierung, in einem einzigen Prozessschritt. Überraschenderweise gelingt die gewünschte Verbesserung mit bestimmten organofunktionellen Resten an kurzkettigen Polyorganosiloxanen bzw. Silanen. Aminogruppen-funktionalisierte Silikone sind vorrangig nicht erforderlich.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit Polyorganosiloxane oder Silane zur Behandlung von lignocellulosischen Werkstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyorganosiloxane geradkettige, verzweigte oder cyclische Polyorganosiloxane sind, die im Zahlenmittel aus 2 bis 30 Siloxy-Einheiten aufgebaut sind, die aus der Gruppe ausgewählt werden, die besteht aus:



25

(Q)

(T)

(D)

(M)

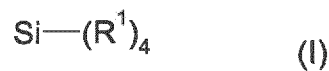
- 6 -

worin die Reste R^1 organische Reste darstellen, die gleich oder verschieden voneinander sein können, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^1 ein Rest R^F ist, der eine funktionelle Gruppe F enthält, die ausgewählt wird aus der Gruppe der funktionellen Gruppen, die besteht aus:

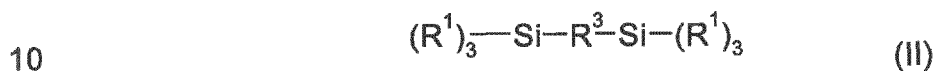
- 5 - Phosphonium-Gruppe,
- Epoxy-Gruppe,
- Carbonat-Gruppe,
- Urethan-Gruppe,
- Isocyanat-Gruppe einschließlich blockierter Isocyanatgruppe,
- 10 - Harnstoff-Gruppe,
- Amido-Gruppe,
- Aldehyd-Gruppe,
- Halbacetal und Acetal-Gruppe,
- Enamin-Gruppe, bzw.
- 15 - Imin-Gruppe,
- Zwitterionische Gruppe,
- Carbonsäure/Carboxylat-Gruppe,
- Sulfonsäure/sulfonat-Gruppe,
- Schwefelsäurehalbester/Sulfat-Gruppe,
- 20 - Phosphorsäureester/Phosphat-Gruppe,
- Phosphonsäureester/Phosphonat-Gruppe,
- Phosphorigsäureester/Phosphit-Gruppe,
- Xanthogenat/Xanthogenatester-Gruppe,
- über N an Si gebundene Organoamino-Gruppe,
- 25 - Hydroxy-Gruppe,
- über O an Si gebundene Acyloxy-Gruppe,
- über O an Si gebundene Alkoxy-Gruppe und
- Thiosulfato-Gruppe

und dadurch gekennzeichnet, dass die Silane die Formel (I)

- 7 -



worin die Reste R^1 wie oben definiert ist, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^1 ein Rest R^F ist, der eine funktionelle Gruppe F enthält, die wie
 5 oben definiert ist, und mindestens einer der Reste R^1 über ein Heteroatom an das Siliziumatom gebunden ist und mindestens einer der Reste R^1 über ein Kohlenstoffatom an das Siliziumatom gebunden ist, oder die Formel (II)



aufweisen, worin R^1 gleich oder verschieden ist und wie für Formel (I) definiert ist und R^3 ein zweiwertiger, geradkettiger, verzweigter, cyclischer, aliphatischer, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 30
 15 Kohlenstoffatome ist, der eine oder mehrere Gruppen ausgewählt aus -O-, -NH-, -C(O)- und -C(S)- enthalten kann, und gegebenenfalls durch Hydroxy substituiert sein kann und über Kohlenstoff an das Siliziumatom gebunden ist, und deren Salze.

Bevorzugt besteht die Gruppe der funktionellen Gruppen aus:

- 20 - Phosphonium-Gruppe,
- Phosphin-Gruppe,
- Epoxy-Gruppe,
- Carbonat-Gruppe,
- Urethan-Gruppe,
- 25 - Isocyanat-Gruppe einschließlich blockierter Isocyanatgruppe,
- Harnstoff-Gruppe,
- Amido-Gruppe,
- Aldehyd-Gruppe,
- Enamin-Gruppe,

- 8 -

- Zwitterionische Gruppe,
- Carbonsäure/Carboxylat-Gruppe,
- Sulfonsäure/Sulfonat-Gruppe,
- Schwefelsäurehalbester/Sulfat-Gruppe,
- 5 - Phosphorsäureester/Phosphat-Gruppe,
- Phosphonsäureester/Phosphonat-Gruppe,
- Phosphorigsäureester/Phosphit-Gruppe,
- Xanthogenat/Xanthogenatester-Gruppe,
- über N an Si gebundene Organoamino-Gruppe,
- 10 - über O an Si gebundene Acyloxy-Gruppen,
- über O an Si gebundene Alkoxy-Gruppe und
- Thiosulfato-Gruppe,

Die erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane oder Silane sind insbesondere dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R^1 ausgewählt werden aus der Gruppe der Reste R^F und R^N , wobei es sich bei den Resten R^F um solche Reste R^1 handelt, die die genannten funktionellen Gruppen F aufweisen und bei den Resten R^N um Reste R^1 handelt, die die genannten funktionellen Gruppen F nicht aufweisen.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt in den erfindungsgemäß verwendeten Polyorganosiloxanen der molare Anteil der Reste R^F , die mindestens eine funktionelle Gruppe F enthalten, von 3,33 bis 100 mol-% bezogen auf die Anzahl der Siloxyeinheiten. Bevorzugter beträgt dieser Anteil 5 bis 100 %, noch bevorzugter 5 bis 50 %, noch bevorzugter 10 bis 50 % und ganz besonders bevorzugt 10 bis 30 mol-%.

25 In den erfindungsgemäß verwendeten Polyorganosiloxanen beträgt der molare Anteil der verzweigenden Reste T und Q zweckmäßig 0 bis 50 %, bevorzugt 0 bis 20 %, bevorzugter 0 bis 10 %, speziell 0 bis 5 %, ganz speziell 0 %, bezogen auf die Gesamtzahl der Siloxyeinheiten.

In den erfindungsgemäß verwendeten Polyorganosiloxanen beträgt das Zahlenmittel der Siloxyeinheiten (Anzahl der Siliziumatome) zweckmäßig 2 bis 30. Das Zahlenmittel der Siloxyeinheiten in den erfindungsgemäß verwendeten Polyorganosiloxanen wird beispielsweise durch Gelpermeationschromatographie (GPC) nach entsprechender Eichung vorzugsweise mit Polystyrol als Standard
5 bestimmt. Bevorzugt beträgt das Zahlenmittel der Siloxyeinheiten 2 bis 20, bevorzugter 2 bis 15, noch bevorzugter 2 bis 12, noch bevorzugter 2 bis 7.

Es liegt im Rahmen der Erfindung Mischungen der erfindungsgemäß verwendeten Polyorganosiloxane untereinander, sowie Mischungen von
10 erfindungsgemäß verwendeten Polyorganosiloxanen und Silanen zu verwenden. Bei Verwendung von Mischungen von Polyorganosiloxanen entstehen bi-, tri- und höhermodale Verteilungen. In diesem Fall sind binäre Mischungen mit bimodaler Verteilung bevorzugt. Eine bevorzugte Ausführungsform ist dabei die Verwendung von Mischungen von kurzkettigen Polyorganosiloxanen mit im Mittel
15 2 bis 15 Siloxyeinheiten und längerkettigen Polyorganosiloxanen mit 16 bis 30 Siloxyeinheiten. Die Verwendung derartiger Mischungen hat den Vorteil, dass in den lignocellulosischen Werkstoffen unterschiedliche Wirkorte bedient werden. So finden sich die längerkettigen Polyorganosiloxane bevorzugt in den Zellzwischenräumen (Lumen) wohingegen die kürzerkettigen Polyorganosiloxane
20 sich stärker in den Zellen bzw. Zellwänden anreichern. Dadurch wird insgesamt eine höhere Wirkstoffdurchdringung und -konzentration und mithin eine verbesserte Wirkung erzielt.

Die funktionellen Gruppen F, welche die erfindungsgemäß verwendeten Polyorganosiloxane bzw. Silane tragen, dienen einerseits der Verbesserung der
25 Löslichkeit der Polyorganosiloxane bzw. Silane in der bevorzugt wässrigen Darreichungsform, andererseits der Verankerung der Polyorganosiloxane bzw. Silane in den lignocellulosischen Werkstoffen, insbesondere in den Zellen und Zellwänden der genannte Werkstoffe insbesondere zur Erhöhung der Dimensionsstabilität der Werkstoffe bzw. des Schrumpfverhaltens in Gegenwart

quellender Lösemittel insbesondere Feuchtigkeit. Unter diesen Gesichtspunkten erweisen sich folgende funktionelle Gruppen F als besonders geeignet:

- Epoxy-Gruppe,
- 5 - Carbonat-Gruppe,
- Isocyanat-Gruppe einschließlich blockierter Isocyanatgruppe,
- Xanthogenat/Xanthogenatester-Gruppe,
- über N an Si gebundene Organoamino-Gruppe,
- über O an Si gebundene Acyloxy-Gruppe,
- 10 - über O an Si gebundene Alkoxy-Gruppe und
- Thiosulfato-Gruppe.

In den erfindungsgemäß verwendeten Polyorganosiloxanen oder Silanen werden die organischen Substituenten R^1 zweckmäßig aus der Gruppe ausgewählt, die
15 besteht aus:

geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit bis zu 100 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus

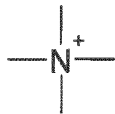
-O-,

20 -S-,

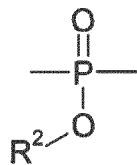
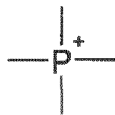
-NR²-, worin R² Wasserstoff, einen einwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 60 Kohlenstoffatomen darstellt, der eine oder mehrere Gruppen ausgewählt aus -O-, -S-, -NH-, -C(O)- und -C(S)- enthalten kann, und der
25 gegebenenfalls durch eine oder mehrere Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus einer Hydroxylgruppe, einer gegebenenfalls substituierten, bevorzugt ein oder mehrere Stickstoffatome enthaltenden heterocyclischen Gruppe, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Ammonium, Polyetherresten und

- 11 -

Polyetheresterresten substituiert sein kann, wobei wenn mehrere Gruppen $-NR^2$ vorliegen, diese gleich oder verschieden sein können,



5



, worin R^2 wie zuvor definiert ist,

$\text{---P}(R^2)_2$, worin R^2 wie zuvor definiert ist,

---C(O)--- und

10 ---C(S)--- enthalten können,

und durch einen oder mehrere Reste substituiert sein kann, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die besteht aus:

- Hydroxyl,
- Mercapto ($-\text{SH}$ oder $-\text{S}^-$),
- Isocyanato,

15

- 12 -

- Halogen (wie Chlor, Fluor),
 - einem Polyetherrest mit bis zu 60 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls eine oder mehrere Amino-, Mono- oder Dialkylamino, oder Arylamino-Gruppen tragen kann,
 - 5 - einem Saccharid-haltigem organischen Rest,
- oder zwei Substituenten R^1 aus verschiedenen Siloxyeinheiten bilden gemeinsam einen geradkettigen, verzweigten oder cyclischen, gegebenenfalls durch $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-NH-$ unterbrochenen und gegebenenfalls durch OH substituierten Alkandiyrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen zwischen zwei
- 10 Siliziumatomen,
- wobei die Anbindung an Silizium über ein Kohlenstoffatom und/oder ein Heteroatom erfolgen kann. Diese Reste R^1 werden wie vorstehend erwähnt ausgewählt aus der Gruppe der Reste R^F und R^N , wobei es sich bei den Resten R^F um solche Reste R^1 handelt, die die genannten funktionellen Gruppen F
- 15 aufweisen und bei den Resten R^N um Reste R^1 handelt, die die genannten funktionellen Gruppen F nicht aufweisen.

Bevorzugt weisen die Reste R^1 , R^2 und R^3 in den erfindungsgemäß verwendeten Polyorganosiloxanen oder Silanen, einschließlich R^F und R^N keine Aminogruppen

20 auf. Ausgenommen davon sind solche Aminogruppen-haltigen Reste, die eine zwitterionische Gruppe, wie eine Betain- oder Sulfobetain-Gruppe, aufweisen, oder solche Reste, worin die Aminogruppe über das Stickstoffatom an das Siliziumatom gebunden ist.

25 R^2 ist bevorzugt Wasserstoff, gesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 24 Kohlenstoffatomen, der eine oder zwei Gruppen ausgewählt aus $-O-$, $-S-$, $-NH-$, $-C(O)-$ und $-C(S)-$ enthalten kann, und der gegebenenfalls durch eine oder zwei Hydroxylgruppe substituiert sein kann.

- 13 -

R^3 ist bevorzugt ein zweiwertiger gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, der eine oder zwei Gruppen -O- enthalten kann, und gegebenenfalls durch Hydroxy substituiert sein kann und über Kohlenstoff an das Siliziumatom gebunden ist,

5

- Die Reste R^N schließen bevorzugt ein: n-, iso-, oder tert.- C_1 - C_{22} -Alkyl, C_2 - C_{22} -Alkoxyalkyl, C_5 - C_{30} -Cycloalkyl, C_6 - C_{30} -Aryl, C_6 - C_{30} -Aryl(C_1 - C_6)alkyl, C_6 - C_{30} -Alkylaryl, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_2 - C_{22} -Alkenyloxyalkyl, welche Reste sämtlich durch ein oder mehrere (wie ein bis fünf) Substituenten, wie Hydroxy Halogen (insbesondere Fluor) substituiert sein können und ein oder mehrere Ethergruppen aufweisen können, wie H_3C -, CH_3CH_2 -, $CH_3CH_2CH_2$ -, $(CH_3)_2CH$ -, C_8H_{17} - and $C_{10}H_{21}$ -, $H_2C=CH-O-(CH_2)_{1-6}$, cycloaliphatische Reste, wie Cyclohexylethyl, Limonyl, Norbonenyl, Phenyl, Toly, Xylyl, Benzyl und 2-Phenylethyl, Halogen(C_1 - C_{10})alkyl, wie $C_fF_{f+1}CH_2CH_2$ - worin $f = 1$ bis 8 ist, wie
- 10 $CF_3CH_2CH_2$ -, $C_4F_9CH_2CH_2$ -, $C_6F_{13}CH_2CH_2$ -,
 $C_2F_5-O(CF_2-CF_2-O)_{1-10}CF_2$ -,
 $F[CF(CF_3)-CF_2-O]_{1-5}-(CF_2)_{0-2}$ -,
 $C_3F_7-OCF(CF_3)$ - und
 $C_3F_7-OCF(CF_3)-CF_2-OCF(CF_3)$ -.
 15 Besonders bevorzugt sind Methyl, Vinyl, Phenyl, 3,3,3-Trifluoropropyl, am meisten bevorzugt ist $R^N =$ Methyl.

In den erfindungsgemäß verwendeten Polyorganosiloxanen oder Silanen werden die Reste R^F bevorzugt aus der Gruppe ausgewählt, die besteht aus:

- 25 - quaternäre Phosphoniumgruppen enthaltenden Resten der Formel:



- 14 -

worin R^3 wie oben definiert ist, und die Anbindung an das Siliziumatom über Kohlenstoff erfolgt, die Reste R^2 gleich oder verschieden sein können und die Reste R^2 wie zuvor definiert ist, und bevorzugt mindestens einer der Reste R^2 nicht Wasserstoff ist,

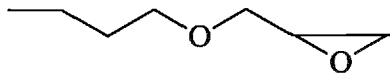
5



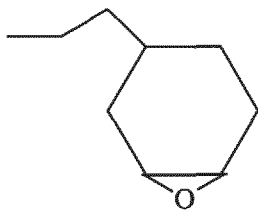
worin R^3 wie oben definiert ist, und die Anbindung an das Siliziumatom über Kohlenstoff erfolgt, die Reste R^2 gleich oder verschieden sein können und die Reste R^2 wie zuvor definiert ist,

10

- Epoxygruppen enthaltenden Resten, ausgewählt aus:

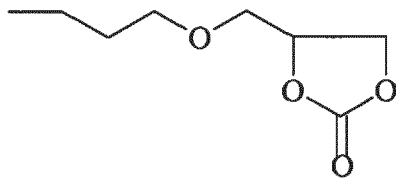


oder



15

- Carbonatgruppen enthaltenden Resten, ausgewählt aus:



20

- Urethangruppen enthaltenden Resten, ausgewählt aus:

- 15 -



worin R^2 und R^3 wie vorstehend beschrieben sind,

- 5 - Isocyanatgruppen enthaltenden Resten, ausgewählt aus:



worin R^3 wie vorstehend beschrieben ist,

10

- Harnstoffgruppen enthaltenden Resten, ausgewählt aus:

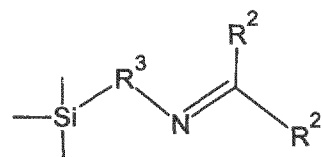


- 15 - Amid- bzw. Amidogruppen enthaltenden Resten, ausgewählt aus:

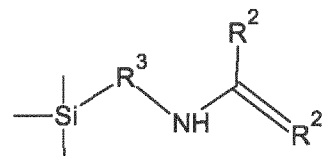


worin R^2 und R^3 wie vorstehend beschrieben sind,

- 20 - Enamingruppen-enthaltende Resten, ausgewählt aus:



(Imin-Form) welches als Tautomer vorliegen kann, wenn an einem der Reste R^2 ein Wasserstoffatom in β -Stellung zum Stickstoffatom vorliegt:



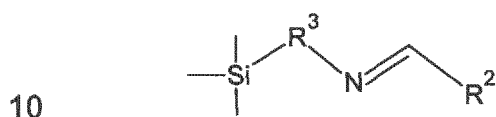
25

, wobei der Rest R^{2*} aus dem Rest R^2 formal durch Umlagerung eines Wasserstoffatoms hervorgeht,

- 16 -

und worin R^2 gleich und verschieden sind und R^2 und R^3 jeweils wie oben definiert sind,

- 5 welche insbesondere erhältlich sind durch Umsetzung von aminofunktionellen Polyorganosiloxanen mit Ketonen, wie aliphatische oder aromatische Ketone mit bis zu 14 Kohlenstoffatomen, wie aliphatische C3-C14-Ketone, aromatische C8 bis C12 Ketone, des weiteren Enamine der Formel

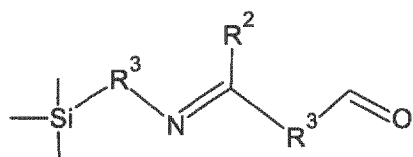


worin R^2 und R^3 wie oben definiert sind,

- welche insbesondere erhältlich sind durch Umsetzung von aminofunktionellen Polyorganosiloxanen mit Monoaldehyden, wie aliphatische oder aromatische Aldehyde mit bis zu 14 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Formaldehyd, Butyraldehyd, Furfural, Acrolein, Crotonaldehyd, Glykolaldehyd, Acetaldehyd, aromatische C7 bis C11 Aldehyde, beispielsweise Benzaldehyd, Anisaldehyd, Vanillin, Salizylaldehyd,

20

- Aldehydgruppen-enthaltende Resten, wie ausgewählt aus:



25

worin R^3 gleich oder verschieden und R^2 und R^3 wie oben definiert sind,

- 17 -

welche insbesondere erhältlich sind durch Umsetzung von aminofunktionellen Polyorganosiloxanen mit Dialdehyden, wie Glyoxal, Malonaldehyd, Succinaldehyd, Phthalaldehyd, Isophthalaldehyd, Terephthalaldehyd,

- 5 - Halbacetal und Acetal-Gruppen-enthaltende Reste, wie solchen, die aus der Umsetzung von Aldehydgruppen-enthaltenden Polysiloxanen oder Silanen mit einwertigen oder mehrwertigen Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Glycol hervorgehen,

- 10 - Zwitterionische Gruppen, wie Carbobetaingruppen enthaltenden Resten, ausgewählt aus:



und Salze davon,

- 15 worin R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und wie oben definiert sind,

Sulfobetaingruppen enthaltenden Resten, ausgewählt aus:

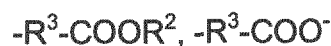


- 20 und deren Salze,

worin R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und wie oben definiert sind,

- Carbonsäure-/Carboxylatgruppen enthaltenden Resten, ausgewählt aus:

25

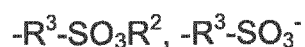


- 18 -

worin R^2 und R^3 jeweils wie oben definiert sind,

- Sulfonsäure-/Sulfonatgruppen enthaltenden Resten, ausgewählt aus:

5



worin R^2 und R^3 jeweils wie oben definiert sind,

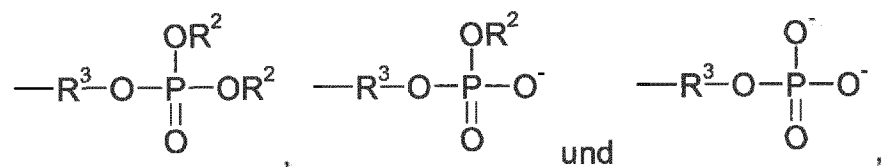
- 10 - Schwefelsäurehalbester-/Sulfatgruppen enthaltenden Resten, ausgewählt aus:



- 15 worin R^2 wie oben definiert ist,

- Phosphorsäureester-/Phosphatgruppen enthaltenden Resten, ausgewählt aus:

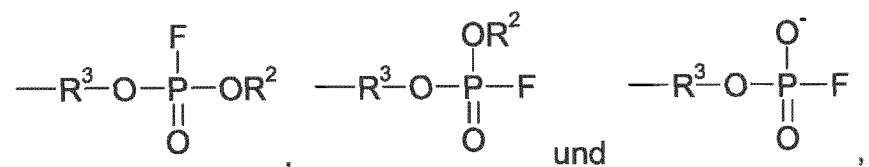
20



worin R^2 und R^3 wie oben definiert sind, und

Fluorphosphorsäureester, ausgewählt aus:

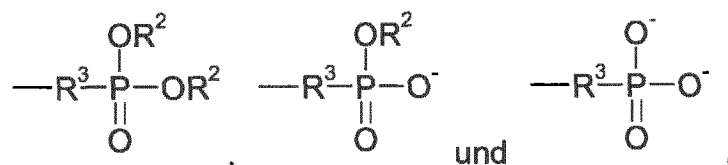
25



- 19 -

worin R^2 und R^3 wie oben definiert sind,

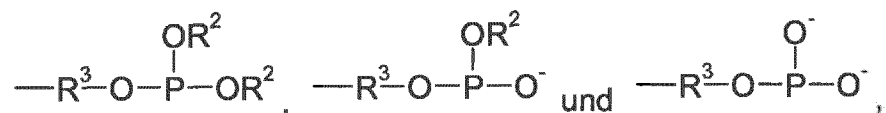
- 5 - Phosphonsäureester/Phosphonat-Gruppen enthaltenden Resten,
ausgewählt aus:



- 10 bzw. die protonierten Formen davon, worin R^2 und R^3 wie oben definiert
sind (worin R^3 über ein Kohlenstoffatom an das Phosphoratom gebunden
ist), und

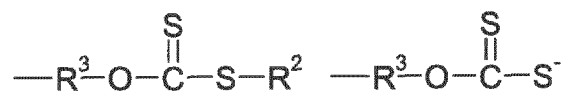
worin R^3 wie oben definiert ist,

- 15 - Phosphorigsäureester/Phosphit-Gruppen enthaltenden Resten,



- 20 worin R^2 und R^3 wie oben definiert ist (und über Kohlenstoff an das
Sauerstoffatom der Phosphorigsäureester/Phosphit-Gruppen gebunden sind),

- Xanthogenat/Xanthogenatester-Gruppen enthaltende Reste,



25

- 20 -

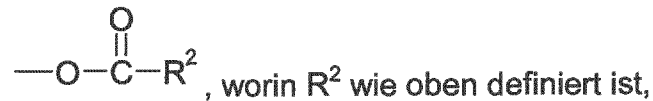
worin R^2 und R^3 jeweils wie oben definiert sind,

- über N an Si gebundene Amino-Gruppen, ausgewählt aus:

5 $-N(R^2)_2$, worin R^2 wie oben definiert ist, mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest R^2 nicht Wasserstoff ist,

- Hydroxy-Gruppe,

10 - über O an Si gebundene Acyloxy-Gruppen, ausgewählt aus:



- über O an Si Alkoxy-Gruppen, ausgewählt aus:

15

$-OR^2$, worin R^2 wie oben definiert ist,

und die Kationen, welche die anionischen funktionellen Gruppen neutralisieren, ausgewählt werden aus der Gruppe, die besteht aus:

20 Ammoniumgruppen ($N^+(R^2)_4$, worin R^2 wie oben definiert ist),
Phosphoniumgruppen ($P^+(R^2)_4$, worin R^2 wie oben definiert ist), sowie ein- bis dreiwertigen Metallkationen,

und die Anionen, welche die kationischen funktionellen Gruppen neutralisieren,

25 ausgewählt werden aus der Gruppe, die besteht aus:

Halogenid,

Hydroxid,

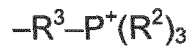
Borat,

Sulfat,

Phosphat,
Nitrat und
Carboxylat.

5 Besonders bevorzugte Gruppen R^F schließen ein:

- quaternäre Phosphoniumgruppen enthaltende Reste der Formel:



10

worin R^3 wie oben definiert ist, und die Anbindung an das Siliziumatom über Kohlenstoff erfolgt, die Reste R^2 gleich oder verschieden sein können und die Reste R^2 wie zuvor definiert ist, und bevorzugt mindestens einer der Reste R^2 nicht Wasserstoff ist,

15

- Phosphingruppen enthaltende Reste der Formel:

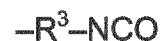


20

worin R^3 wie oben definiert ist, und die Anbindung an das Siliziumatom über Kohlenstoff erfolgt, die Reste R^2 gleich oder verschieden sein können und die Reste R^2 wie zuvor definiert ist,

- Isocyanatgruppen enthaltenden Resten, ausgewählt aus:

25



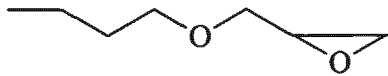
worin R^3 wie vorstehend beschrieben ist, sowie blockierte Derivate davon, wie Lactame, Oxime, Pyrazole, sterisch gehinderte Amine oder Malon-

- 22 -

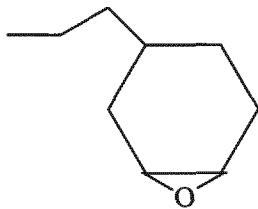
säureester (C. Gürtler, M. Homann, M. Mager, M. Schelhaas, T. Stingl, Farbe & Lack, 110.Jahrgang, 12/2004, 34-37),

- Epoxygruppen enthaltenden Resten, ausgewählt aus:

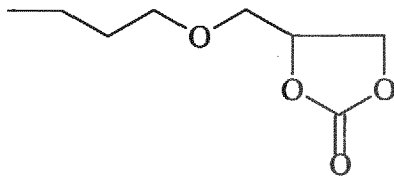
5



oder

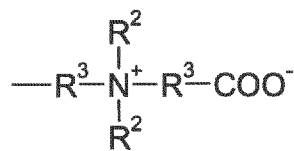


- 10 - Carbonatgruppen enthaltenden Resten, ausgewählt aus:



- Carbobetaingruppen enthaltende Reste, ausgewählt aus:

15



bzw. deren Neutralform: $\text{—R}^3\text{—N}\begin{matrix} \text{R}^2 \\ \text{R}^2 \end{matrix}\text{—R}^3\text{—COOH}$

worin R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und wie oben definiert sind,

- 20 - Sulfobetaingruppen enthaltende Reste, ausgewählt aus:

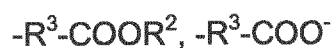
- 23 -



worin R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und wie oben definiert sind,

5

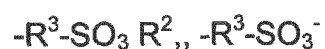
- Carbonsäure-/Carboxylatgruppen enthaltende Reste, ausgewählt aus:



10

worin R^2 und R^3 jeweils wie oben definiert sind,

- Sulfonsäure-/Sulfonatgruppen enthaltende Reste, ausgewählt aus:

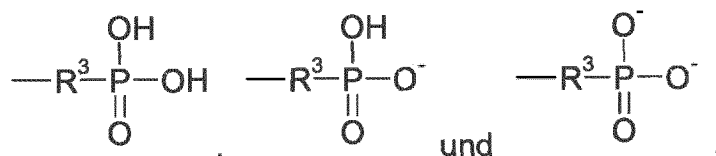


15

worin R^2 und R^3 jeweils wie oben definiert sind,

- Phosphonsäureester/Phosphonat-Gruppen enthaltende Reste, ausgewählt aus:

20

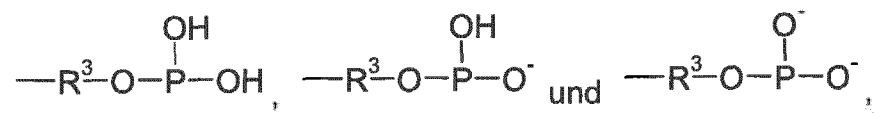


worin R^3 wie oben definiert ist,

25

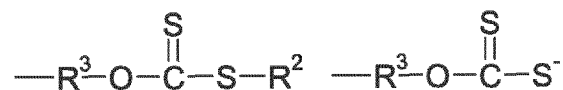
- Phosphorigsäureester/Phosphit-Gruppen enthaltende Reste,

- 24 -



worin R^3 wie oben definiert ist,

- 5 - Xanthogenat/Xanthogenatester-Gruppen enthaltende Reste,



worin R^2 und R^3 jeweils wie oben definiert sind,

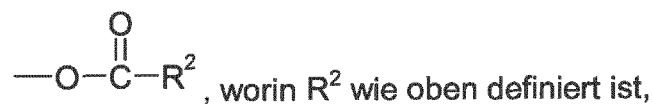
10

- über N an Si gebundene Amino-Gruppen, ausgewählt aus:

$\text{—N(R}^2\text{)}_2$, worin R^2 wie oben definiert ist, mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest R^2 nicht Wasserstoff ist,

15

- über O an Si gebundene Acyloxy-Gruppen, ausgewählt aus:



20

- über O an Si Alkoxy-Gruppen, ausgewählt aus:

—OR^2 , worin R^2 wie oben definiert ist, ausgenommen Wasserstoff.

Bevorzugte Kationen, welche die anionischen funktionellen Gruppen neutra-

25

lisieren, werden ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus:

Ammoniumgruppen ($\text{N}^+(\text{R}^2)_4$, worin R^2 wie oben definiert ist),

Phosphoniumgruppen ($\text{P}^+(\text{R}^2)_4$, worin R^2 wie oben definiert ist), sowie ein- bis

- 25 -

dreiwertigen Metallkationen, wie beispielsweise Na^+ , K^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} und Cr^{3+} .

Bevorzugte Anionen, welche die kationischen funktionellen Gruppen neutrali-

5 sieren, werden ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus:

Halogenid,

Hydroxid,

Borat,

Sulfat,

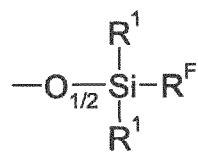
10 Phosphat,

Nitrat und

Carboxylat.

Bevorzugt werden erfindungsgemäß Polyorganosiloxane, die mindestens

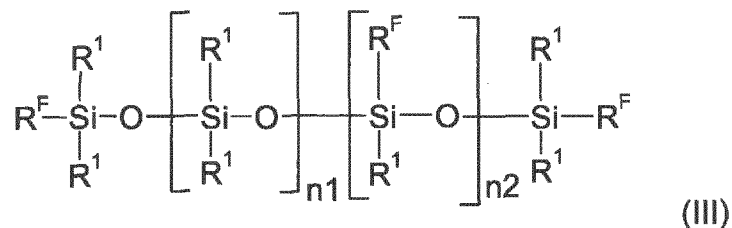
15 einen Rest der Formel M^{F} enthalten:



, worin R^1 wie oben definiert, bevorzugt R^{N} , wie oben definiert ist, und R^{F} wie oben definiert ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden

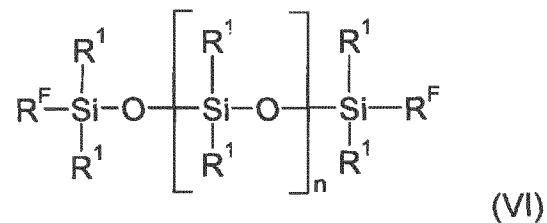
Polyorganosiloxane verwendet, die die Formel:



- 26 -

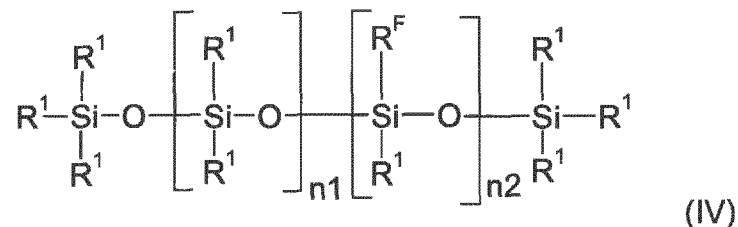
aufweisen, worin $n_1 + n_2 = 1$ bis 28, bevorzugt 1 bis 20, mehr bevorzugt 1 bis 15, besonders bevorzugt 5 bis 15 ist, und $n_2 \geq 0$, bevorzugt 1 bis 28, mehr bevorzugt 1 bis 10, besonders bevorzugt 1 bis 5, und R^1 und R^F wie zuvor definiert sind.

- Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Polyorganosiloxane, die
- 5 die Formel



aufweisen, worin n im Zahlenmittel 0 bis 28 ist, bevorzugt 0 bis 20, mehr bevorzugt 0 bis 15, besonders bevorzugt 5 bis 15 ist, und R^1 wie oben definiert, bevorzugt R^N , wie oben definiert, ist, und R^F wie oben definiert ist.

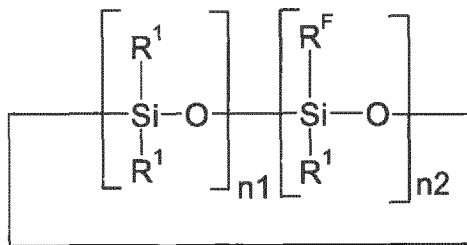
- 10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden Polyorganosiloxane verwendet, die die Formel:



- verwendet worin $n_1 + n_2 = 1$ bis 28, und $n_2 \geq 1$, bevorzugt 1 bis 28, mehr bevorzugt 1 bis 10, besonders bevorzugt 1 bis 5, und R^1 und R^F wie zuvor
- 15 definiert sind.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden cyclische Polyorganosiloxane verwendet, die die Formel:

- 27 -



(V)

verwendet, worin $n1 + n2 = 3$ bis 7, und $n2 \geq 1$, bevorzugt 1 bis 7, mehr bevorzugt 1 bis 5, besonders bevorzugt 1 bis 3, und R^1 und R^F wie zuvor definiert sind.

- 5 Es ist weiterhin möglich, dass sich der Rest R^F an einem Siliciumatom befindet, welches eine T-Einheit bildet.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden mehrere Typen der erfindungsgemäßen Verbindungen gleichzeitig eingesetzt.

- Die erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane oder Silane können auch in
- 10 Kombination mit weiteren von den erfindungsgemäßen Polyorganosiloxanen oder Silanen verschiedenen Polyorganosiloxanen oder Silanen verwendet werden. Diese von den erfindungsgemäßen Polyorganosiloxanen oder Silanen verschiedenen Polyorganosiloxane oder Silane können beispielsweise auch funktionelle Gruppen aufweisen, die von R^F verschieden sind, und die zum
- 15 Beispiel Amino-Gruppen (NH_2 , NHR^1 , NR^1_2 , worin R^1 einen organischen Rest darstellt) oder Ammoniumgruppen (NH_4^+ , NR^1H_3^+ , $\text{NR}^1_2\text{H}_2^+$, NR^1_3H^+ und $\text{NR}^1_4^+$, worin R^1 einen organischen Rest darstellt) enthalten.

- Besonders bevorzugt ist dabei eine Kombination von Polyorganosiloxanen oder Silanen mit basischen funktionellen Gruppen und Polyorganosiloxanen oder
- 20 Silanen mit sauren funktionellen Gruppen. Die Bezeichnung „basisch“ schließt dabei sowohl die basischen funktionellen Gruppen, wie Aminogruppen, als auch ihre Salze bzw. protonierten Formen wie Ammoniumgruppen ein. Synonym wird auch der Begriff „kationische“ Polyorganosiloxane oder Silane verwendet. Die

Bezeichnung „sauer“ schließt dabei sowohl die sauren funktionellen Gruppen, wie Carboxylgruppen, als auch ihre Salze, wie Carboxylate ein. Synonym wird auch der Begriff „anionische“ Polyorganosiloxane oder Silane verwendet.

- Insbesondere sind bevorzugt: Kombinationen von sogenannten kationischen Polyorganosiloxanen oder Silanen, welche zum Beispiel Aminogruppen (wie die vorstehend genannten), Ammoniumgruppen (wie die vorstehend genannten), quaternäre Ammoniumgruppen (wie die vorstehend genannten), quaternäre Phosphoniumgruppen (wie die vorstehend genannten) aufweisen, mit sogenannten anionischen Polyorganosiloxanen oder Silanen, welche zum Beispiel Carbonsäuregruppen/Carboxylatgruppen, Sulfonsäuregruppen/Sulfonatgruppen, Schwefelsäurehalbestergruppen/Sulfatgruppen, Phosphorsäureestergruppen/Phosphatgruppen, Phosphonsäureestergruppen/Phosphonatgruppen, Phosphorigsäureestergruppen/Phosphitgruppen, Xanthogenatgruppen/Xanthogenatestergruppen aufweisen.

- Das molare Verhältnis der kationischen zu den anionischen Gruppen in den Polyorganosiloxanen oder Silanen ist bevorzugt wie folgt zu wählen:

kationisch : anionisch = 90 : 10 bis 10 : 90, bevorzugt 70 : 30 bis 30 : 70, besonders 60 : 40 bis 40 : 60.

- Dementsprechend betrifft die vorliegende Erfindung des weiteren eine Zusammensetzung enthaltend:

a) mindestens ein Polysiloxan und/oder Silan wie in einem der Ansprüche 1 bis 10 definiert, die eine funktionelle Gruppe F ausgewählt aus der Gruppe der sauren funktionellen Gruppen:

- Zwitterionische Gruppe,
- Carbonsäure/Carboxylat-Gruppe,
- Sulfonsäure/sulfonat-Gruppe,
- Schwefelsäurehalbester/Sulfat-Gruppe,

- 29 -

- Phosphorsäureester/Phosphat-Gruppe,
 - Phosphonsäureester/Phosponat-Gruppe, und
 - Phosphorigsäureester/Phosphit-Gruppe,
- (jeweils wie zuvor definiert)

5 aufweisen, sowie

- b) mindestens ein Polysiloxan und/oder Silan, die eine basische funktionelle Gruppe aufweisen, ausgewählt aus Amino-Gruppen, Ammonium-Gruppen, Phosphonium-Gruppen und Phosphin-Gruppen (jeweils wie zuvor und nachstehend definiert).

10

Das molare Verhältnis der kationischen Gruppen (entsprechend Komponente b)) zu den anionischen Gruppen (entsprechend Komponente a)) in den Polyorganosiloxanen oder Silanen ist dabei bevorzugt wie folgt zu wählen:

kationisch : anionisch = 90 : 10 bis 10 : 90, bevorzugt 70 : 30 bis 30 : 70,

15 besonders 60 : 40 bis 40 : 60.

Der Anteil der kationischen Komponente b) beträgt dabei beispielweise 1-90 Gew.-%, vorzugsweise 5-80 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge von Komponente a) und b).

20 Es liegt weiterhin im Rahmen der Erfindung, die kationischen und /oder die anionischen Polyorganosiloxane oder Silane partiell durch kationische und/oder anionische Kohlenwasserstoffverbindungen zu ersetzen, wobei die Begriffe kationisch und anionisch wie vorstehend erläutert zu verstehen sind. Beispiele sind kationische oder anionische Tenside, wie langkettige Alkyl oder Aryl-

25 Sulfonate, langkettige Alkylammoniumverbindungen.

Es ist weiterhin erfindungsgemäß möglich die zwitterionischen, insbesondere betainartigen Polyorganosiloxane oder Silane mit den kationischen oder anionischen Polyorganosiloxanen oder Silanen zu kombinieren.

- 30 -

In einer bevorzugten Ausführungsform haben die erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane oder Silane ein Molekulargewicht von < 2000 g/mol, bevorzugt < 1500 g/mol, besonders bevorzugt < 1000 g/mol aufweisen.

Für die genannten Polyorganosiloxane der Formeln (III), (IV) und (VI) beträgt n_1+n_2 bevorzugt 0 bis 18, bevorzugter 0 bis 13, noch bevorzugter 0 bis 10, noch bevorzugter 0 bis 5, wobei mindestens eine Siloxy-Gruppe mit R^F vorliegen muß.

Die Synthese Thiosulfatgruppen enthaltender Polysiloxan- oder Silanverbindungen ist ebenfalls bekannt (Silicone, Chemie und Technologie, Vulkan Verlag Essen 1989, S. 121).

Phosphin-Gruppen enthaltende Polysiloxan- oder Silanverbindungen sind z.B. durch Alkylierung Dialkyl- bzw. Diarylphosphinen mit von halogenalkylsubstituierten Siloxanen oder Silanen mit zugänglich (Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1988, 17. Auflage, S 203).

Phosphonium-Gruppen enthaltende Polysiloxan- oder Silanverbindungen sind z.B. durch Alkylierung von Trialkyl- bzw. Triarylphosphinen mit halogenalkylsubstituierten Siloxanen oder Silanen oder durch Alkylierung der vorstehend erwähnten Phosphin-Gruppen enthaltenden Polysiloxan- oder Silanverbindungen zugänglich (Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1988, 17. Auflage, S 203).

EpoxyPolyorganosiloxane oder -Silane werden vorteilhaft durch Hydrosilylierung von epoxyfunktionellen ungesättigten Verbindungen, z.B. Allylglycidether und Vinylcyclohexenoxid, mit SiH funktionellen Precursoren unter Pt Katalyse hergestellt (Silicone, Chemie und Technologie, Vulkan Verlag Essen 1989, S. 90).

Carbonatfunktionelle Polyorganosiloxane oder Silane können einerseits durch Hydrosilylierung von carbonatfunktionellen ungesättigten Verbindungen, z.B. Allylcarbonat, mit SiH funktionellen Precursoren unter Pt Katalyse hergestellt werden (US 5672338, US 5686547). Alternativ dazu können sie aus entsprechenden Epoxiden durch Einschub von CO_2 hergestellt werden (DE

19505892) oder durch Reaktion von Aminoorganosiloxanen oder Silanen mit bifunktionellen Carbonatkupplern (WO 2005/058863).

Mit Isocyanat-Gruppen einschließlich blockierter Isocyanatgruppen modifizierte Polyorganosiloxane oder Silane sind durch Umsetzung von mit CH-
5 aciden Gruppen funktionalisierten Polyorganosiloxanen, wie Hydroxy- oder Amino-funktionellen Polyorganosiloxanen oder Silanen mit einem Überschuß von di- oder höherfunktionellen Isocyanaten, oder durch Umsetzung von Amino-funktionellen Polyorganosiloxanen oder Silanen mit COCl_2 , oder durch Pyrolyse von Carbamato-funktionellen Polyorganosiloxanen oder Silanen erhältlich.

10 Harnstoff-Gruppen-enthaltende Polyorganosiloxane oder Silane sind beispielsweise durch die Umsetzung der vorstehend erwähnten Isocyanat-funktionellen Polyorganosiloxanen oder Silanen mit Aminen erhältlich.

Urethan- und Harnstoffeinheiten-enthaltende Polyorganosiloxane oder Silane sind einerseits durch Reaktion von hydroxy- bzw. aminofunktionellen
15 Precursoren mit Isocyanaten zugänglich (Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1988, 17.Auflage, S 429). Alternativ dazu können Urethane auch durch Reaktion von Aminoorganosiloxanen oder Silanen mit z.B. Cyclo-carbonaten oder aber carbonatfunktionellen Siloxanen oder Silanen mit Aminen gewonnen werden (US 5672338).

20 Amidfunktionelle Siloxane oder Silane sind beispielsweise durch Reaktion von Aminoorganosiloxanen oder Silanen mit Lactonen zugänglich (DE 4318536, Bsp. 22).

Schiff-Basen-, Imingruppen und Enamingruppen-enthaltende Siloxane oder Silane sind beispielsweise durch Reaktion von Aminosiloxanen oder Silanen
25 mit Aldehyden oder Ketonen zugänglich, wie zum Beispiel in der WO2008113820, Beispiel 1 und DE 4318536, Beispiel 20a demonstriert.

Halbacetal- und Acetalgruppen enthaltende Siloxane und Silane sind beispielsweise durch Reaktion von hydroxyfunktionellen (COH funktionellen) Siloxanen mit Aldehyden unter Ausbildung von Strukturen, die Halbacetal bzw.
30 Acetalfunktionen enthalten, zugänglich (Organikum, VEB Deutscher Verlag der

Wissenschaften, Berlin 1988, 17. Auflage, S. 396-400), oder wie oben beschrieben durch Umsetzung von aldehydgruppen-enthaltenden Polyorganosiloxanen oder Silanen mit ein- oder mehrwertigen (insbesondere zweiwertigen) Alkoholen.

- 5 Aldehydgruppen-enthaltende Siloxane oder Silane sind beispielsweise durch Reaktion von Aminosiloxanen mit Dialdehyden, z.B. C2 bis C5 Dialdehyde, unter Ausbildung von Strukturen, die beispielsweise die Kombination von Schiff-Basen mit Aldehydfunktionen bzw. Enaminen und Aldehydfunktionen enthalten zugänglich. Alternativ können hydroxyfunktionelle (COH funktionelle) Siloxane
10 mit Dialdehyden unter Ausbildung von Strukturen, die Halbacetal und Aldehyd bzw. Acetal und Aldehydfunktionen enthalten, reagieren. (Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, 17.Auflage, S. 390-400). Weiterhin können hydroxyfunktionelle (COH funktionelle) Siloxane mit Epoxyaldehyden zu diesen Zielprodukten reagieren. Es ist ebenfalls möglich,
15 hydroxyfunktionelle (COH funktionelle) Siloxane durch katalytische Dehydrierung an Cu oder Ag Katalysatoren in Aldehyde zu überführen. Eine weitere bevorzugte Gruppe von aldehydfunktionellen Siloxanen stellen Verbindungen dar, die durch Reaktion von epoxyfunktionellen Siloxanen, z.B. basierend auf der Addition von Allylglycidether oder Vinylcyclohexenoxid and SiH Vorstufen, mit
20 Aldehydcarbonsäuren, z.B. Glyoxylsäure HC(=O)C(=O)OH , gewonnen werden können. Die Herstellung kann z.B. in Anlehnung an US 5093518, Beispiel 3 erfolgen.

- Siloxan- oder Silanbasierte Carbobetaine sind beispielsweise durch Reaktion von tertiären Aminostrukturen mit Na-Chloracetat zugänglich (Silicone,
25 Chemie und Technologie, Vulkan Verlag Essen 1989, S. 121). Andererseits können sie durch Reaktion von Epoxysiloxanen oder Silanen mit den Alkalisalzen von Aminosäuren gewonnen werden (DE 10036532, Bsp. 1).

- Siloxan- oder Silanbasierte Sulfobetaine sind beispielsweise durch Reaktion von tertiären Aminostrukturen mit Sultonen (DE 4140447, Bsp. 1)
30 zugänglich. Alternativ dazu können sie durch Reaktion von Epoxysiloxanen oder

-Silanen mit den Alkalisalzen von Aminosulfonsäuren, z.B. Taurin, in Analogie zu den entsprechenden Carbobetainen gewonnen werden.

Siloxan- oder Silanbasierte Carbonsäuren können beispielsweise durch Reaktion von hydroxy- oder aminofunktionellen Precursoren mit Carbonsäureanhydriden, z.B. Phthalsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid, hergestellt werden (DE 4318539, Bsp. 1).

Acetoxysiloxane oder Silane z.B. mit über O an Si gebundene Acyloxy-Gruppen sind durch Reaktion von Silanolen mit Acetoxysilanen zugänglich (Silicone, Chemie und Technologie, Vulkan Verlag Essen 1989, S. 58). Alternativ dazu können beispielsweise Silanole und Alkoxysilane mit Säureanhydriden zu diesen Zielprodukten reagieren. Es ist zur Synthese derartiger Verbindungen weiterhin möglich, Siloxanbindungen in Gegenwart von Säureanhydriden und Katalysatoren zu spalten (V. Bazant, Organosilicon Compounds, Band 1, Academic Press New York, 1965, S. 61-64).

Siloxan- oder Silan-basierte Sulfonsäurederivate können beispielsweise durch Reaktion von epoxysiloxanen Precursoren mit Natriumhydrogensulfid hergestellt werden (Silicone, Chemie und Technologie, Vulkan Verlag Essen 1989, S. 121).

Siloxan- oder Silanbasierte Sulfatderivate können beispielsweise durch Reaktion von hydroxyfunktionellen Precursoren mit Amidoschwefelsäure hergestellt werden (DE 4318539, Bsp. 3).

Die Synthese siliconbasierter Phosphatderivate oder Phosphorsäurederivate ist z.B. in US 5859161 und US 6175028 beschrieben.

Alkoxyfunktionelle Siloxane sind beispielsweise durch alkalische Äquilibration von Alkoxysilanen mit Cyclosiloxanen zugänglich (Silicone, Chemie und Technologie, Vulkan Verlag Essen 1989, S. 5).

Phosphonsäureester/Phosphonat-Gruppen-enthaltende Polyorganosiloxane oder Silane sind beispielsweise durch die Umsetzung von Alkenyl-Polyorganosiloxanen oder -Silanen mit Phosphorsäureestern erhältlich.

Phosphorigsäureester/Phosphit-Gruppen-enthaltende Polyorganosiloxane oder Silane sind beispielsweise durch die Umsetzung von Hydroxyalkyl-Polyorganosiloxanen oder -Silanen mit Phosphorigsäureestern bzw. Phosphiten erhältlich.

5 Xanthogenat/Xanthogenatester-Gruppen-enthaltende Polyorganosiloxane oder -silane sind beispielsweise durch die Umsetzung von Alkolaten der AlkoxyPolyorganosiloxane oder -silane mit Schwefelkohlenstoff und gegebenenfalls anschließender Umsetzung mit Alkylhalogeniden zu Xanthogenatestern erhältlich.

10 Über N an Si gebundenen Organoamino-Gruppen-enthaltende Polyorganosiloxane oder -Silane sind beispielsweise durch die Umsetzung von Halogen-Polyorganosiloxanen oder -Silanen mit Aminen erhältlich.

Die Erfindung betrifft weiterhin Zusammensetzungen enthaltend mindestens ein Polyorganosiloxan und/oder Silan, wie vorstehend definiert, und
15 mindestens ein Lösungsmittel und/oder mindestens einen bioziden Wirkstoff zur Behandlung von lignocellulosischen Werkstoffen. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthaltend mindestens ein der erfindungsgemäß definierten funktionalisierten Polyorganosiloxane und/oder Silane können beispielsweise einen Lösungsvermittler und/oder einen Emulgator enthalten, der insbesondere
20 zu einer Stabilitätserhöhung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen führt, wie beispielsweise eine wässrige Zusammensetzung, z.B. eine Emulsion, oder eine Lösung oder eine Dispersion in einem Lösungsmittel.

Als Lösungsvermittler oder Emulgator kommen insbesondere aminomodifizierte Silikone, quartäre Fettaminalkoholate, insbesondere ein quartäres
25 Fettaminethanolat in Frage.

Als Lösungsmittel kommen je nach Applikationsverfahren in Frage: Kohlendioxid, Alkohol, Wasser, Ethan, Ethylen, Propan, Butan, Schwefelhexafluorid, Stickoxide, Ionische Flüssigkeiten, Chlortrifluormethan, Monofluormethan, Methanol, Ethanol, DMSO, Isopropanol, Aceton, THF, Essigsäure, Ethylenglykol,
30 Polyethylenglykol, Essigsäureanhydrid, N,N-Dimethylanilin, Methan, Pentan,

- 35 -

Hexan, Cyclohexan, Toluol, Heptan, Benzol, Ammoniak, Propanol, etc. und Mischungen, bevorzugter Wasser, organische Lösungsmittel, wie Polyalkohole, wie insbesondere Propylenglycol, Ethylenglycol oder Butyldiglycol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Furfurylalkohol, THF, DMSO, Dioxan, aliphatische und/oder chlorierte Kohlenwasserstoffe etc. oder Mischungen davon.

Eine bevorzugte Emulsion der erfindungsgemäß definierten funktionalisierten Polyorganosiloxane und/oder Silane enthält:

a) wenigstens ein erfindungsgemäß definiertes funktionalisiertes Polyorganosiloxan und/oder Silan (gegebenenfalls in Kombination mit einem oder mehreren nicht-erfindungsgemäßen Polyorganosiloxan und/oder Silan) in einer Konzentration von 1-80 Gew.-%, vorzugsweise 5-60 Gew.-%, am meisten bevorzugt von 10-50 Gew.-% (wobei diese Menge die Gesamtmenge der erfindungsgemäß definierten funktionalisierten Polyorganosiloxane und/oder Silane und der nicht-erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane und/oder Silane einschließt),

b) Wasser in einer Menge von 99 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 95 bis 40 Gew.-%, am meisten bevorzugt 90 bis 50 Gew.-%,

jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten a) und b),

und gegebenenfalls:

c) einen oder mehrere Emulgatoren in einer Menge von 0-20 Gew.-%, bevorzugt von 0,5-20 Gew.-%, bevorzugter von 1-15 Gew.-%, am meisten bevorzugt von 2-10 Gew.-%, vorzugsweise ausgewählt aus ionischen oder nichtionischen Emulgatoren

d) eine oder mehrere Verbindungen, um den pH-Wert der Emulsion zu steuern, wie eine Base oder Säure, vorzugsweise eine Säure, wie Essigsäure,

e) ein oder mehrere Lösungsmittel in einem Bereich von 0-50 Gew.-%, bevorzugt 1-50 Gew.-%, vorzugsweise 1-20 Gew.-%,

- 36 -

wobei die Mengen der gegebenenfalls vorhandenen Komponenten c) bis e) sich auf die Gesamtmenge der Emulsion beziehen.

- 5 Das Gewichtsverhältnis der Komponenten [a) + b)] zu [c) + d) + e)] beträgt dabei von 100 : 0 bis 100 : 70, bevorzugter 100 : 1 bis 100 : 30.

Der pH-Wert einer solchen Emulsion liegt bevorzugt im Bereich von 2-12, vorzugsweise von 2-7, am meisten bevorzugt von 3 bis 5, was die Stabilität der
10 Emulsion im Allgemeinen erhöht. Entsprechend wird gegebenenfalls die Menge der Komponente d) gewählt.

Beispiele der in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen wahlweise enthaltenen bioziden Wirkstoffe schließen beispielsweise ein:

- 15 Borverbindungen, wie beispielsweise Borax, Borat, Borsäure, Borsäure-ester,
Kupferverbindungen, wie wasserlösliche Kupferverbindungen, wie beispielsweise Kupfer(II)-Salze (Kupfer(II)-oxid, Micronized Copper, Kupfer(II)-sulfat, Kupfer(II)-hydroxidcarbonat, Bis-(N-cyclohexyldiazoniumdioxo)kupfer(II),
20 Mischungen von Borverbindungen und Kupferverbindungen,
organische biozide Verbindungen, wie beispielsweise Triazole (wie Azaconazol, Cyproconazol, Propiconazol, Tebuconazol, TCMTB), Phenylsulfamide (wie Dichlorfluorid, Tolyfluorid), Carbamaten (wie IPBC, Carbendazim),
aromatischen Fungizide (wie ortho-Phenylphenol, Chlorothalonil) und weitere
25 Fungizide (wie Bethoxazin, Isothiazolon), synthetische Pyrethroide (wie Permethrin, Cypermethrin, Cyfluthrin, Deltamethrin, Silafluofen), Insektizide (wie Imidacloprid, Flufenoxuron, Chlorpyrifos, Fenoxycarb).

Die Borverbindungen werden zweckmäßig in einer Menge von 0,1 to 300 Gew.-teile auf 100 Gew.-teile der Gesamtmenge von Polysiloxan und/oder Silan
30 verwendet.

Die Borverbindungen stoppen mikrobielle Zersetzung und erlauben eine Abwehr von Insekten wie Termiten. Zweckmäßige Borverbindungen schließen ein Borsäure, Borax, Borester, wie Trialkylborat, z.B. Trimethylborat, Triethylborat, Tripropylborat und Tributylborat, Borate wie $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \times 4\text{H}_2\text{O}$ oder Tim-
5 bor(R) erhältlich von U.S. Borax Inc., Borax und Borate wie Tim-bor(R) sind bevorzugt. Eine Menge der Borverbindungen von mehr als 300 Gew.-teile verschlechtert die Stabilität der Emulsionen. Wenn die Borverbindungen verwendet werden, setzt man sie vorzugsweise in einer Konzentration mindestens 10 Gew.% bezogen auf die Gesamtmenge der Polyorganosiloxane und Silane ein.

10 Weitere Hilfsmittel, die in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden können schließen beispielsweise ein: Emulgatoren, wie vorstehend erwähnt, Verdickungsmittel, Pigmente, Farbstoffe, antistatische Mittel, Entschäumer, Flammenschutzmittel etc.

Bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzungen enthalten ≥ 5 Gew.-
15 %, bevorzugter ≥ 10 Gew.-%, noch bevorzugter ≥ 15 Gew.-%, am meisten bevorzugt ≥ 30 Gew.-% funktionalisiertes Polysiloxan und/oder funktionalisiertes Silan, wie zuvor definiert.

Bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzungen enthalten:

5 bis 50, bevorzugter 15 bis 50 Gew.-Teile funktionalisiertes Polyorgano-
20 siloxan und/oder funktionalisiertes Silan, wie zuvor definiert,

30 bis 95, bevorzugter 40 bis 80 Gew.-Teile Lösungsmittel, wie beispielsweise die vorstehend erwähnten, wie zuvor definiert,

0 bis 100, bevorzugter 0 bis 80 Gew.-Teile weitere Biozide, wie beispielsweise die vorstehend erwähnten,

25 0 bis 100, bevorzugter 1 bis 80 Gew.-Teile Gew.-Teile sonstige Hilfsmittel, wie beispielsweise die vorstehend erwähnten, wie insbesondere Emulgatoren.

Die vorliegende Anmeldung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Behandlung lignocellulosischer Werkstoffe, umfassend die Behandlung des lignocellulosischen Werkstoffs mit mindestens einem Polysiloxan oder Silan, wie zuvor
30

definiert, oder einer Zusammensetzung wie zuvor definiert durch Oberflächenbehandlung, Tauchbehandlung oder Vakuum- oder Druck-Imprägnierung.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren kann man den lignocellulosischen Werkstoffe mit allen bei der Holzbehandlung üblichen, aus der Fachliteratur bekannten Methoden zur Einbringung von wässrigen Lösungen mit dem erfindungsgemäßen Mittel beschichten oder imprägnieren, wie zum Beispiel durch Streichen, Spritzen, Tauchen, Fluten, Trogränkung, Kesseldrucktränkung, Vakuumtränkung, Vakuumdrucktränkung, Bohrlochtränkung oder durch das Saftverdrängungsverfahren, vgl. auch "Holzlexikon von A-Z" (Bände I und II), Ulf Lohmann, DRW-Verlag, Leinfeld-Echterdingen, 2003, siehe u. a. "Einbringverfahren", Band I, Seiten 289 bis 292.

Bevorzugt führt man beim erfindungsgemäßen Verfahren eine Kesseldruckimprägnierung oder ein Oberflächenbehandlungsverfahren, wie Streichen, Spritzen, Tauchen oder Fluten, durch. Besonders bevorzugt führt man beim erfindungsgemäßen Verfahren eine Vakuum-Druck-Imprägnierung durch. So kann man das zu imprägnierende Substrat in einem druckfesten Imprägnierreaktor über 5 Minuten bis 8 Stunden, vorzugsweise 15 Minuten bis 2 Stunden, insbesondere etwa eine halbe bis eine Stunde, zunächst einem Druck von 10 bis 500 mbar abs., vorzugsweise 50 bis 200 mbar abs., insbesondere etwa 100 mbar abs., aussetzen, diesen Druck aufrechterhalten und das Substrat dann in das Imprägniermittel eintauchen bzw. mit dem Imprägniermittel bedecken, und den Druck für 0,5 bis 4 Stunden auf 1,5 bis 20 bar abs., vorzugsweise für 1 bis 3 Stunden auf 5 bis 15 bar abs., insbesondere etwa für 2 bis 3 Stunden auf 10 bis 12 bar abs., anheben. Anschließend kann der Druck auf Umgebungsdruck abgesenkt werden. Man entnimmt das Substrat der Imprägnierlösung, lässt gegebenenfalls Nachvakuum einwirken bzw. lässt abtropfen und führt das so vakuumdruckgetränkte Substrat der Trocknung zu. Vorteilhaft führt man nach dem Imprägnierschritt ein gezieltes Trocknungsverfahren durch. So sollte beim Imprägnierschritt eine gezielte Lufttrocknung und/oder ein gezieltes technisches

Trocknungsverfahren folgen, beispielsweise eine Mikrowellentrocknung, IR-Trocknung, Frisch/Ablufttrocknung, Heißlufttrocknung, Vakuumtrocknung, Gefriertrocknung oder eine Kombination der Methoden, wie sie beispielsweise aus "Holzlexikon von A-Z" (Bände I und II), Ulf Lohmann, DRW-Verlag, Leinfelden-Echterdingen, 2003, siehe u. a. "Holztrocknung", Band I, Seite 605, zu entnehmen sind.

Die Kombination der erfindungsgemäß verwendeten Polyorganosiloxane oder Silane mit Kupfer- und/oder Borverbindungen und/oder organischen bioziden Schutzmitteln kann sowohl in einem bevorzugten einstufigen Verfahren als auch in einem weniger bevorzugten zweistufigen Verfahren eingesetzt werden. Einstufige Verfahren sind beispielsweise Streichen, Tauchen oder Imprägnieren mit Formulierungen der erfindungsgemäß verwendeten Polyorganosiloxane oder Silane in organischen Lösemitteln oder als wässrige Emulsion. Bei zweistufigen Verfahren werden vorzugsweise zuerst die Kupfer- und/oder Borverbindungen und/oder organischen bioziden Schutzmittel aufgebracht, beispielsweise durch Streichen, Tauchen oder Imprägnieren, und anschliessend die erfindungsgemäß verwendeten Polyorganosiloxane oder Silane.

In einer bevorzugten Ausführungsform liegen die erfindungsgemäß verwendeten Polyorganosiloxane oder Silane als wässrige Emulsion vor. Zur Herstellung und/oder Stabilisierung einer solchen wässrigen Emulsion kann ein Emulgator zugesetzt werden, wobei der Emulgator auch ein aminomodifiziertes Silikon sein kann.

Es wird angenommen, dass der Mechanismus, durch welchen die erfindungsgemäß verwendeten Polyorganosiloxane oder Silane Holz und andere lignocellulosische Werkstoffe gegen die Witterung und/oder Schwankungen im Feuchtigkeitsgehalt widerstandsfähiger macht, zumindest teilweise darin liegt, dass die Oberfläche, vorzugsweise die an die Oberfläche angrenzenden Schichten bis hin zum gesamten Volumen des Holzes oder lignocellulosischen Werk-

- 40 -

stoffs hydrophobiert werden. Für Holz wird angenommen, dass die erfindungsgemäß verwendeten Polyorganosiloxane oder Silane zu einer verringerten Aufnahme von flüssigem Wasser und zu einer verringerten Feuchtesorption (gasförmiges Wasser) führt, was wiederum zu einer geringeren Schwankung der Dimensionen bei Regen bzw. bei sich verändernder Umgebungsfeuchte führt. So führen die erfindungsgemäß verwendeten Polyorganosiloxane oder Silane deshalb zu einer besseren Dimensionsstabilität von Holz, weil sie in die Zellwand des Holzes eindringen und dort offenbar aufgrund ihrer besonderen Funktionalisierungen dauerhaft verbleiben. Dadurch befindet sich die hölzerne Zellwand auch im trocknen Zustand in einer Form, die einem vorgequollenen Zustand ähnelt und nimmt deshalb weniger Wasser auf, als unbehandeltes Holz. Das Eindringen der erfindungsgemäß verwendeten Polyorganosiloxane oder Silane wird vor allem mit sogenannten Mikroemulsionen, beispielsweise mit durchschnittlich Partikelgrößen von 10 bis 100 nm erreicht. Derartige Mikroemulsionen können in die Poren von Holzzellwänden eindringen und auch zwischen Cellulosestränge, sodass die weitere Aufnahme von Wasser dauerhaft vermindert wird. Auf diese Weise wird auch die Dimensionsveränderung, beispielsweise die Schwindung beim Trocknen von Holz vermindert, wenn sich der Feuchtigkeitsgehalt der Umgebung verringert. Im Falle von Makroemulsionen, beispielsweise mit einer Partikelgröße von grösser als 50 bis 100 nm wird angenommen, dass die erfindungsgemäß verwendeten Polyorganosiloxane oder Silane die inneren Oberflächen von Holzzellen zumindest teilweise beschichten und in die Poren der Holzzellwand eindringen. Die erfindungsgemäß verwendeten Polyorganosiloxane oder Silane ermöglichen einerseits eine bessere Assoziation mit dem lignocellulosischen Werkstoff und verleihen andererseits eine wachstumshemmende Wirkung für Mikroorganismen. Die Behandlung wirkt insbesondere gegenüber Pilzen hemmend, sodass mit den erfindungsgemäß verwendeten Polyorganosiloxanen oder Silanen behandelte lignocellulosische Werkstoffe, wie beispielsweise Holz, weniger stark von verfärbenden, beispielsweise verblauen den Pilzen oder Schimmel, oder zerstörenden Pilzen (Weissfäule, Braunfäule)

befallen werden und daher eine grössere Beständigkeit gegen mikrobiellen Abbau aufweisen. Es wird angenommen, dass die Imprägnierung mit den erfindungsgemäß verwendeten Polyorganosiloxanen oder Silanen den Feuchtegehalt im Holz unter das zum Wachstum der Pilze benötigte Niveau drückt. Mittels der

5 erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane oder Silane gelingt überraschend in einem einstufigen, praxistauglichen Verfahren Holz dauerhaft zu imprägnieren, und dabei die Neigung des Holzes zur Wasseraufnahme weiter zu verringern, die Dimensionsstabilität bei Änderung des Feuchtegehalts der Umgebung zu verbessern und den Abbau des Holzes durch Pilze, Bakterien und Insekten, wie holz-

10 zerstörende Insekten, beispielsweise Termiten, Hausbockkäfer, gewöhnliche Nagekäfer, Splintholzkäfer wirksam zu verringern. Gleichzeitig wird die Vergilbung und Vergrauung des Holzes durch Licht- und Wettereinwirkung unterdrückt.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die funktionalisierten Polyorganosiloxane oder Silane

15 vermittelt eines Verfahrens unter Verwendung vom überkritischem Kohlendioxid oder anderen vorzugsweise gasförmigen Lösungsmitteln (wie die vorstehend erwähnten) als Trägermedium in den lignocellulosischen Werkstoff eingebracht.

Im Falle der dabei besonders bevorzugten Verwendung von Kohlendioxid umfasst dieses Verfahren eine Druckbeaufschlagung von beispielsweise etwa 10

20 bis 400 bar bei etwa 0 bis 180°C, speziell 50 bis 300 bar bei 32 bis 100°C, ganz speziell 70 bis 300 bar bei 32 bis 70°C. Dieses Verfahren erfordert vielfach spezielle Dekompressionsverfahren um den lignocellulosischen Werkstoff beim Dekomprimieren nicht zu beschädigen. Beim Dekomprimieren entweicht das im allgemeinen gasförmige Trägermedium, wie insbesondere Kohlendioxid, und die

25 erfindungsgemäß verwendeten Polysiloxane oder Silane bleiben im lignocellulosischen Werkstoff zurück, wobei im allgemeinen Zellwände und Zellzwischenräume mit den erfindungsgemäß verwendeten Polysiloxane oder Silane aufgefüllt werden. Für weitere Details zu überkritischen Fluid-Behandlungen von Holzwerkstoffen kann verwiesen werden auf DE 4202320,

WO 2005/049170, EP 1128939, EP 1146969, EP 1501664 und Morrell & Levien: "Entwicklung Neuer Behandlungsverfahren zum Holzschutz" Konferenzbericht aus "Konferenz für Holzschutz in den 90er Jahren und darüber hinaus", Savannah, Goergia, USA, September 26-28,1994.

- 5 In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden alkoxy- und/oder acyloxy-, bevorzugt acetoxifyunktionalisierte Polysiloxane und/oder Silane mittels eines Verfahrens unter Verwendung von Carbonsäureanhydriden, speziell Essigsäureanhydrid, als Lösungsmittel und Reaktant in den lignocellulosischen Werkstoff eingebracht.
- 10 Vorzugsweise wird hierzu das Holz in einem vakuum- und druckfesten Reaktor zunächst unter Vakuum gesetzt, anschließend wird eine Mischung enthaltend Essigsäureanhydrid und alkoxy- und/oder acetoxifyunktionalisiertes Polysiloxan oder Silan eingesaugt. Bei bevorzugt erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur erfolgt die Holzimprägnierung über mehrere Stunden. Anschließend wird
- 15 überschüssige Imprägnierflüssigkeit abgelassen. Durch Anlegen von Vakuum und ggf. Bedampfung werden flüchtige Verbindungen aus dem Holz entfernt. Es ist bevorzugt, die alkoxy- und/oder acetoxifyunktionalisierten Polysiloxane und/oder Silane in einer Menge von 0.01 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0.1 bis 10 %, bevorzugter 0.1 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Holzgewicht einzusetzen.
- 20 Weitere technische Details zur Imprägnierung in Gegenwart von Essigsäureanhydrid können EP 680810 entnommen werden. Bei dieser Verfahrensweise beträgt das Gewichtsverhältnis von alkoxy- und/oder acetoxifyunktionalisierten Polysiloxanen und/oder Silanen zu den Carbonsäureanhydriden, speziell Essigsäureanhydrid, bevorzugt 0,1 : 100 bis 20 : 100,
- 25 bevorzugter 1 : 100 bis 10 : 100.

Die bei dieser Verfahrensweise verwendeten Alkoxy- und/oder Acyloxy-, speziell Acetoxypolysiloxane können dabei auch *in-situ* durch Verwendung von Polyorganosiloxanolen, wie insbesondere SiOH-terminierte Polyorganosiloxane, insbesondere Hydroxy-terminierte Polydimethylsiloxanen in Anwesenheit von Di,

Tri oder Tetraalkoxysilanen und/oder Acetanhydrid und/oder Di, Tri oder Tetraacetoxysilanen erzeugt werden, so dass diese mit den Polyorganosiloxanolen unter Bildung u. a. von Alkoxy- und/oder Acetoxypolysiloxanen reagieren können. Generell lassen sich Polysiloxane mit über O an Si gebundene

5 Acyloxy-Gruppen, wie die Acetoxygruppe in-situ aus den entsprechenden Polyorganosiloxanolen, wie insbesondere SiOH-terminierte Polyorganosiloxane, insbesondere Hydroxy-terminierte Polydimethylsiloxanen und den entsprechenden Anhydriden auch in situ herstellen.

Erfindungsgemäß ist es bevorzugt durch das Verfahren des Auftrags bzw.

10 des Einbringens der erfindungsgemäß verwendeten Polyorganosiloxane oder Silane Gehalte von bis zu 20 Gew. %, bevorzugt bis zu 10 Gew.%, besonders bevorzugt bis zu 7 Gew.-%, ganz besonders 1 bis 7 Gew.%, speziell etwa 2 bis 5 Gew.-% der Polyorganosiloxane oder Silane bezogen auf die Gesamtmasse des behandelten getrockneten lignocellulosischen Werkstoff zu erzeugen.

15 Mittels der erfindungsgemäß verwendeten Polyorganosiloxane oder Silane gelingt es mit einem besonders niedrigen Gehalt derselben eine maximale Schutzwirkung für den lignocellulosischen Werkstoff zu erzielen.

Erfindungsgemäß kann der Gehalt der erfindungsgemäß verwendeten Polyorganosiloxane oder Silane in den lignocellulosischen Werkstoffen dadurch

20 erhöht werden, dass man besonders konzentrierte wässrige Emulsionen der Polyorganosiloxane oder Silane verwendet. Bevorzugte Konzentrationen genannter wässriger Emulsionen liegen daher bei mindestens etwa 5, bevorzugt mindestens etwa 10, noch bevorzugter mindestens etwa 15 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der Emulsion. Alternativ können auch Lösungen der Poly-

25 organosiloxane oder Silane verwendet werden, wobei die bevorzugten Konzentrationen denen der Emulsion entsprechen.

Die Verwendung der Mikroemulsionen (durchschnittliche Tröpfchendurchmesser der Polyorganosiloxane oder Silane kleiner als 200 nm) ist besonders

- 44 -

bevorzugt, weil die Aufnahme in den lignocellulosischen Werkstoff besonders leicht erfolgt. Erfindungsgemäß wurde gefunden, dass die Eindringtiefe und damit die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen funktionalisierten Polyorganosiloxane oder Silane auch vom Molekulargewicht und der Benetzbarkeit des

5 lignocellulosischen Werkstoffs mit den genannten funktionalisierten Polyorganosiloxane oder Silane abhängt. Es zeigt sich, dass besonders die erfindungsgemäßen kurzkettigen bzw. niedermolekularen Polyorganosiloxane oder Silane, die erfindungsgemäß verwendet werden hier bevorzugt sind. Die erfindungsgemäß verwendeten Polyorganosiloxane weisen beispielsweise zahlenmittlere Moleku-

10 largewichte M_n von weniger als 3000 g/mol bevorzugt weniger als 2000 g/mol, noch bevorzugter weniger als 1000 g/mol auf (jeweils bestimmt durch Gelpermeationschromatographie an Polystyrol als Standard). Die erfindungsgemäßen Silane sind per se niedermolekulare Verbindungen und weisen ein Molgewicht von im Allgemeinen weniger als 500 g/mol noch bevorzugter weniger als 400

15 g/mol, noch bevorzugter weniger als 300 g/mol auf.

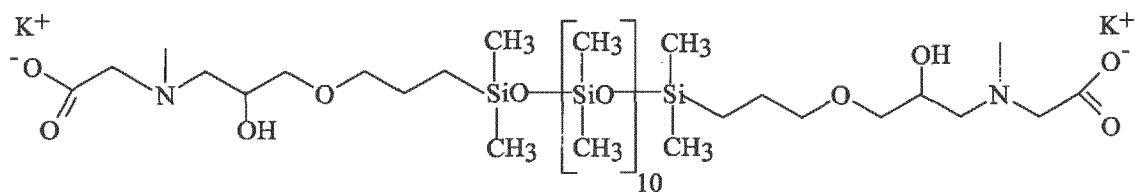
Beispiele

Beispiel 1:

Prüfkörper der Größe 25*25*10 mm³ (radial*tangential*longitudinal) der Holzarten Kiefersplint (*Pinus sylvestris* L.) und Buche (*Fagus sylvatica* L.) wurden bei 103 °C bis zur Massekonstanz darrgetrocknet. Anschließend erfolgte eine Vakuumtränkung mit einer wässrigen Emulsion mit 10 Gew.-% eines analog DE 10036532 Beispiel 1 hergestellten sarcosinfunktionalisierten Silicons der Kettenlänge D10 (10 D-Einheiten) und der Struktur

5 Kiefersplint (*Pinus sylvestris* L.) und Buche (*Fagus sylvatica* L.) wurden bei 103 °C bis zur Massekonstanz darrgetrocknet. Anschließend erfolgte eine Vakuumtränkung mit einer wässrigen Emulsion mit 10 Gew.-% eines analog DE 10036532 Beispiel 1 hergestellten sarcosinfunktionalisierten Silicons der Kettenlänge D10 (10 D-Einheiten) und der Struktur

10



Es erfolgte eine Darrtrocknung über 4 Tage bei steigenden Temperaturen bis zu 103 °C. Danach wurde eine Auswaschung gemäß EN 84 durchgeführt, um extrahierbare Siloxane und andere Materialien abzutrennen.

15 extrahierbare Siloxane und andere Materialien abzutrennen. Dabei handelt es sich um eine 14-tägige Lagerung in Wasser mit mehrfachem Wasserwechsel. Es ergab sich eine prozentuale Gewichtszunahme von durchschnittlich ca. 9 % bezogen auf das Ausgangsgewicht des jeweiligen getrockneten nicht-behandelten Holzes.

20 Zur Bestimmung der Wasseraufnahme beschwerte man die Proben mit Gittern
und übergoß sie mit ca. 300 ml Wasser. Aus der Gewichtszunahme nach 2, 4, 6
und 24 Stunden errechnete man die Wasseraufnahme in %. Der Wassergehalt
wurde jeweils auf das Anfangsgewicht der (noch) unbehandelten Prüfkörper
bezogen, um einen Einfluss der Gewichtszunahme durch die Behandlung
25 auszuschließen.

25 auszuschließen.

- 46 -

$$\text{Wasseraufnahme} = \frac{w_{\text{nass}} - w_{\text{trbeh}}}{w_{\text{trunbeh}}} * 100 [\%]$$

w_{nass} : Gewicht der nassen Prüfkörper

w_{trbeh} : Gewicht der trockenen Prüfkörper nach Behandlung

w_{trunbeh} : Gewicht der trockenen Prüfkörper vor Behandlung

5

Es zeigte sich, dass die mit dem zwitterionisch-funktionellen Siloxan behandelten Holzproben nach 24 Stunden gegenüber der jeweiligen unbehandelten Referenz eine um ca. 36 Gew-% verminderte Wasseraufnahme zeigten.

10 Beispiel 2:

Prüfkörper der Größe 25*25*10 mm³ (radial*tangential*longitudinal) der Holzarten Kiefersplint (*Pinus sylvestris* L.) und Buche (*Fagus sylvatica* L.) wurden bei 103 °C bis zur Massekonstanz darrgetrocknet. Anschließend erfolgte eine Vakuumtränkung mit einer Lösung von 30 Gew.-% Propyltriacetoxysilan in Essigsäure, die zusätzlich 0,07 Gew.% H₂SO₄ enthielt.

Zur Vakuumtränkung wurden die Prüfkörper über 15 min in einem Vakuumgefäß einem Unterdruck von 7 mbar ausgesetzt. Anschließend wurde die Imprägnierlösung zugefügt und der Normaldruck wieder hergestellt (Tränkung gemäß EN 113).

Die Prüfkörper wurden in der Lösung für 5 Stunden auf 120 °C mit Rückflusskühler und unter Ausschluss von Feuchtigkeit (CaCl₂ Röhrchen) erhitzt. Die Prüfkörper wurden anschließend im Soxhlet-Extraktor mit Essigsäure extrahiert, um lösliches Silan bzw. Siloxan sowie mit Ethanol extrahiert, um die Essigsäure zu entfernen. Die Prüfkörper wurden dann bei 103 °C bis zur Massekonstanz getrocknet. Anschließend erfolgte eine Tauchung in Wasser wie in Beispiel 1 beschrieben. Die Prüfkörper zeigten gegenüber den unbehandelten Holzproben (Kontrolle) eine stark verlangsamte Wasseraufnahme auf. Nach 24 Stunden fiel diese gegenüber der Kontrolle um ca. 25 % geringer aus. Zusätzlich beobachtete

- 47 -

man eine bleibende Quellung der Zellwand. Die Querschnittsfläche war um 7 % vergrößert (Bulking).

Das Bulking konnte auch durch Auswaschung mit Wasser nicht rückgängig gemacht werden. Die durchschnittliche Gewichtszunahme im darrtrockenen Zu-

- 5 stand betrug ca. 14 Gew.-% bezogen auf die Ausgangsgewichte der 10 Proben. Die Quell-Schwindvergütung (ASE=Anti Shrink Efficiency) wurde nach folgender Formel berechnet:

$$ASE = \alpha_u - \alpha_t / \alpha_u * 100 \text{ [%]}$$

10

α_u = Quellungskoeffizient der Kontrollen

α_t = Quellungskoeffizient der behandelten Proben

$$ASE = \frac{\overline{\alpha}_u - \alpha_t}{\overline{\alpha}_u} \times 100 \text{ [%]}$$

15

$\overline{\alpha}_u$ = Quellungskoeffizient der Kontrollen

$\overline{\alpha}_t$ = Quellungskoeffizient der behandelten Proben.

Wobei die Quellungskoeffizienten gemäß der folgenden Formel errechnet wurden:

$$20 \quad \text{Quellungskoeffizient } \alpha = A_{\text{trocken}} - A_{\text{nass}} / A_{\text{trocken}} * 100 \text{ [%]}$$

$$\text{Quellungskoeffizient } \alpha = \frac{A_{\text{trocken}} - A_{\text{nass}}}{A_{\text{trocken}}} \times 100 \text{ [%]}$$

A_{trocken} = Querschnittsfläche trocken

25

A_{nass} = Querschnittsfläche nass

Die erreichte Quell-Schwindvergütung (ASE) lag bei durchschnittlich etwa 50 % im Vergleich zur unbehandelten Referenz.

30

Beispiel 3:

Prüfkörper der Größe 25*25*10 mm³ (radial*tangential*longitudinal) der Holzarten Kiefersplint (*Pinus sylvestris* L.) und Buche (*Fagus sylvatica* L.) wurden bei 103 °C bis zur Massekonstanz darrgetrocknet. Anschließend erfolgte eine Vakuumtränkung (wie in Beispiel 2 beschrieben) mit 100 %-igem Propyltriacetoxysilan. Die in dieser Weise getränkten Prüfkörper wurden für 5 Stunden bei 90 °C in Propyltriacetoxysilan erhitzt, der Propyltriacetoxysilan -Lösung entnommen und für 24 Stunden bei Raumklima 25 °C und 50 % Luftfeuchte gelagert. Es folgte eine Darrtrocknung bei 103 °C bis zur Massekonstanz und anschließende vollständigen Tauchung in Wasser bei 25 °C. Diese wurde wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt. Die Gewichtszunahme nach erneuter Darrtrocknung betrug durchschnittlich ca. 68 Gew.-% bezogen auf die Ausgangsgewichte der 10 Prüfkörper. Es zeigte sich eine gegenüber unbehandelten Holzprüfkörpern stark verringerte Wasseraufnahme; nach 24 Stunden war diese um durchschnittlich 70 Gew.-% vermindert.

Beispiel 4: Referenzbeispiel ohne Siloxan („Acetyliertes Holz“)

8 Kiefersplintproben (20*20*10mm³; radial*tangential*longitudinal) wurden bei 103 °C darrgetrocknet und anschließend gemäß EN 113 mit Essigsäureanhydrid getränkt. Die Proben wurden dann in der Chemikalie liegend auf 120 °C aufgeheizt und diese Temperatur für 5 Stunden beibehalten. Nach der Reaktionszeit wurden die Proben in deionisiertes Wasser gebracht, um die Reaktion zu beenden und das überschüssige Essigsäureanhydrid zu entfernen. Die Proben wurden für 2 Tage im Wasser gelassen, nach einem Tag wurde das Wasser gewechselt. Anschließend wurden die Proben erst bei Raumtemperatur und nachher bei 103 °C getrocknet.

An den darrgetrockneten Proben wurde anschließend die Wasseraufnahme getestet, indem die Proben in einem Gefäß beschwert wurden und ca. 300ml

- 49 -

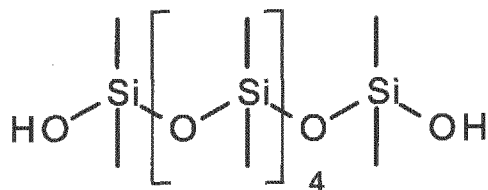
Wasser zugegossen wurden. Nach 2, 4, 6 und 24 Stunden wurde das Gewicht nach kurzem Abtupfen bestimmt und die Proben zügig zurück in das Gefäß gegeben. Die relative Wasseraufnahme wurde auf Grundlage des Trockengewichts der Proben vor der Acetylierung berechnet. Dann wurde eine Wasseraufnahmeverminderung nach 24 Stunden berechnet, indem die Verminderung der Wasseraufnahme nach 24 Stunden gegenüber der Kontrolle auf den Wert der Kontrolle bezogen wurde. Diese Verminderung betrug bei der ersten Wasseraufnahme -12,8 % und erhöhte sich auf -34,9 % in der 4. Wasseraufnahme.

10

Beispiel 5: Synthese eines acetoxyfunktionellen Polydimethylsiloxans

234 g Ethyltriacetoxysilan (1 Mol) werden in einem Rundkolben vorgelegt und 231 g (0,5 Mol) eines SiOH gestoppten Polydimethylsiloxans der mittleren

15 Struktur

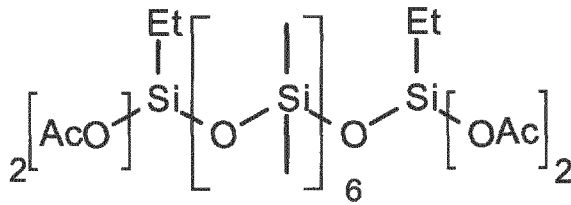


mit einer Kettenlängenverteilung von 2 bis 10 und restlichen Cyclodimethylsiloxanen zugetropft. Während des Zutropfens stieg die Temperatur von 20 °C auf ca. 38 °C. Nach 5 Stunden Reaktion wurde das Produkt mittels ¹H-NMR untersucht und festgestellt, dass kein freies Ethyltriacetoxysilan mehr vorliegt.

20

Das Produkt hat folgende mittlere Struktur:

25



Beispiel 6: Imprägnierung mit Essigsäureanhydrid und Acetoxy-funktionellem Polysiloxan-Gemisch gemäß Beispiel 5.

5

Jeweils 16 Kiefernslintproben (20*20*10 mm³; radial*tangential*longitudinal) wurden bei 103 °C darrgetrocknet und anschließend gemäß EN 113 mit Essigsäureanhydrid gemischt mit verschiedenen Mengen an acetoxy-

- 10 Proben wurden dann in der Chemikalie liegend auf 120 °C aufgeheizt und diese Temperatur für 5 Stunden beibehalten. Nach der Reaktionszeit werden die Proben in deionisiertes Wasser gebracht, um die Reaktion zu beenden und die überschüssige Chemikalie zu entfernen. Die Proben wurden für 2 Tage im Wasser gelassen, nach einem Tag wurde das Wasser gewechselt. Anschließend
- 15 wurden die Proben erst bei Raumtemperatur und nachher bei 103 °C getrocknet.

- Wie aus der Grafik ersichtlich, steigt das Weight Percent Gain (WPG), also die prozentuelle Gewichtszunahme, durch die Behandlung mit steigendem Gehalt an acetoxymfunktionellem Siloxan stark an. Das WPG wurde nach folgender Formel anhand der Trockengewichte ermittelt:

$$WPG [\%] = \left[\frac{\text{Gewicht}_{\text{nach Behandlung}}}{\text{Gewicht}_{\text{vor Behandlung}}} - 1 \right] \cdot 100$$

- Aber auch das Bulking, die dauerhafte Quellung im trockenen Zustand durch die Behandlung, steigt an. Bei reiner Acetylierung (0 % Siloxan) liegt es bei 7,9 % und steigt bei 20 %iger Zumischung von Siloxan auf 8,7 % signifikant an. Das Bulking wurde nach folgender Formel anhand der Trockendimensionen ermittelt:

$$\text{bulking} [\%] = \left[\frac{\text{rad}_{\text{nach Behandlung}} \cdot \tan_{\text{nach Behandlung}}}{\text{rad}_{\text{vor Behandlung}} \cdot \tan_{\text{vor Behandlung}}} - 1 \right] \cdot 100$$

- 52 -

An den Proben wurde die Wasseraufnahme bestimmt, indem jeweils 8 Prüfkörper einer Behandlung in ein Gefäß gebracht, beschwert und mit ca. 300 ml Wasser übergossen wurden. Nach 2, 4, 6 und 24 Stunden wurde das Gewicht der Proben bestimmt und die relative Wasseraufnahme auf Grundlage des Trockengewichts der Proben vor der Acetylierung berechnet. Auf Grundlage der 24 Stunden Werte wurde eine Wasseraufnahmeverminderung (Vermind. WA) gegenüber den Kontrollen und den acetylierten Proben berechnet. Hierzu wurde die Verminderung der relativen Wasseraufnahme in Prozentpunkten auf die relative Wasseraufnahme der Kontrollen bzw. der acetylierten Proben bezogen.

Im ersten Wasserkontakt war die Wasseraufnahme der Kombinationen mit Polysiloxan gegenüber den rein acetylierten Proben deutlich vermindert. Allerdings wurde die maximale Verminderung der Wasseraufnahme erst bei einer Zumischung von 6 % Polysiloxan erreicht. In der 4-ten Wasseraufnahme waren kaum noch Unterschiede zwischen den einzelnen Kombinationen mit Polysiloxan erkennbar. Dies bedeutet, dass bereits eine Zumischung von 1 % acetoxylfunktionellem Polysiloxan eine maximale Verminderung der Wasseraufnahme bewirken kann. Gegenüber der reinen Acetylierung zeigt die Kombination mit Polysiloxan eine deutlich bessere Hydrophobierung.

- 53 -

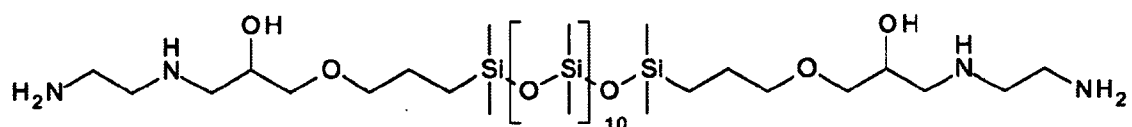
Abbildung: Verminderung der Wasseraufnahme im Vergleich zu nicht acetyliertem Holz (schwarze Balken) und acetyliertem Holz (schraffierte Balken (Oben: 1. Wasseraufnahme, unten: 2. Wasseraufnahme)).

5

Beispiel 7 (Referenz):

Kiefernspiltholzproben 20*20*10 mm³ (radial*tangential*longitudinal) wurden mit einer wässrigen Emulsion getränkt, bestehend aus 10 Gew.-% (m/m) aminofunktionellem Polysiloxan mit einer mittleren Kettenlänge von 12 Siloxy-

10 Einheiten der Formel:



3 Gew.-% Essigsäure, 5 Gew.-% Emulgatoren aus einer Mischung von drei
 15 Emulgatoren (Isotridecyl-Alkohol C13-Polyethylenoxid mit verschiedenen Polyethylenoxid-Kettenlängen wie z.B. Imbentin®) und 82 % Wasser. Das aminofunktionelle Polysiloxan wurde analog zu Beispiel 22a in DE 4318536 durch Reaktion von epoxyfunktionellem Siloxan mit Ethylendiamin hergestellt.

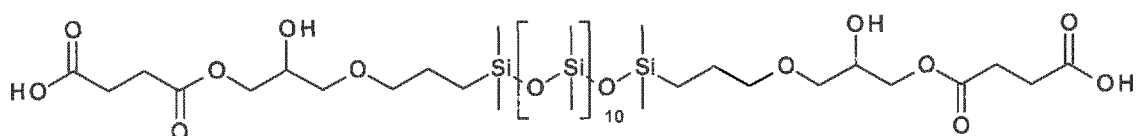
- 54 -

Es wurde anschließend eine Bestimmung der Wasseraufnahme, analog zu der in Beispiel 6 beschriebenen, durchgeführt. Die Verminderung der Wasseraufnahme nach 24 Stunden betrug bei der ersten Wasseraufnahme lediglich -8,2 %, dies ist
 5 wahrscheinlich bedingt durch den hohen Emulgatorgehalt, der eine Wasseraufnahme begünstigte. Bei der zweiten Wasseraufnahme betrug die Verminderung -18,6 %.

Im Pilztest, wie nachstehend beschrieben, zeigten die mit diesem Material behandelten Proben einen Masseverlust bei Inkubation mit *Coniophora puteana*
 10 von 9,7 % (Kiefer) und 26,9 % (Buche), sowie bei der Inkubation mit *Trametes versicolor* von 6,3 % (Buche). Die Werte der Kontrollen sind in nachstehender Tabelle aufgeführt.

15 Beispiel 8

Kiefernspiltholzproben 20*20*10 mm³ (radial*tangential*longitudinal) wurden mit einer wässrigen Emulsion getränkt, bestehend aus 10 Gew.-% (m/m) carboxyfunktionellem Polysiloxan einer mittleren Kettenlänge 12 der Formel



10 Gew.-% Emulgatoren (wie in Beispiel 7) und 80 % Wasser.

Es wurde anschließend eine Wasseraufnahme, analog zu der in Beispiel 6
 25 beschriebenen, durchgeführt. Die Verminderung der Wasseraufnahme nach 24 Stunden betrug bei der ersten Wasseraufnahme -11,2 %, in der zweiten Wasseraufnahme kam es gegenüber der Kontrolle zu einer Erhöhung der Wasseraufnahme um +4,7 %.

Im Pilztest, welcher nachstehend erwähnt wird, zeigten die mit diesem Material behandelten Proben einen Masseverlust bei Inkubation mit *Coniophora puteana* von 2,7 % (Kiefer) und 14,1 % (Buche), sowie bei Inkubation mit *Trametes versicolor* von 2,8 % (Buche). Die Werte der Kontrollen sind in nachstehender

5 Tabelle aufgeführt.

Beispiel 9:

Kiefernspaltholzproben 20*20*10 mm³ (radial*tangential*longitudinal) wurden mit einer wässrigen Emulsion getränkt, bestehend aus 10 Gew.-% (m/m) einer

10 Mischung des in Beispiel 7 beschriebenen aminofunktionellen Polysiloxan (80 Gew.-%) mit dem in Beispiel 8 beschriebenen carboxyfunktionellen Polysiloxan (20 Gew.-%), 3 % Essigsäure, 5 % Emulgatoren und 82 % Wasser.

Es wurde anschließend eine Wasseraufnahme, analog zu der in Beispiel 6 beschriebenen, durchgeführt. Die Verminderung der Wasseraufnahme nach 24

15 Stunden betrug bei der ersten Wasseraufnahme -16,5 % und erhöhte sich bei der zweiten Wasseraufnahme auf -23,8 %. Durch eine Kombination der beiden funktionellen Polysiloxane ist folglich eine Verbesserung der Hydrophobierung des behandelten Holzes gegenüber beiden reinen Produkten zu erreichen. Dies ist vor allen Dingen vor dem Hintergrund interessant, dass das carboxy-

20 funktionelle Polysiloxan eine sehr gute Wirkung gegenüber holzerstörenden Pilzen zeigt, jedoch die Wasseraufnahme erhöht und starker Auswaschung unterliegt. Durch eine Kombination mit aminofunktionellem Polysiloxan kann die Auswaschung und die Hydrophobierung verbessert werden. Mischung von aminofunktionellem Polysiloxan zu carboxyfunktionellem Polysiloxan von 50:50

25 und 20:80 zeigten in der ersten Wasseraufnahme z.T. bessere Ergebnisse, in der 2. Wasseraufnahme war die Kombination 80:20 den anderen allerdings überlegen.

Pilztest

Es wurde ein Pilztest gemäß EN 113 durchgeführt, bei dem abweichend von der Norm jeweils 2 behandelte, bzw. 2 unbehandelte Proben in einer Kolleschale inkubiert wurden. Die nachstehende Tabelle zeigt die Ergebnisse.

5

Beispiel		Kontrolle	7 (Ref.)	8	9	1
Funktionalisierung		- (unbehandelt)	Amino	Carboxy	Amino/ Carboxy	Carbo- betain
Wasser-auf- nahme [%]	1.		-8,2	-11,2	-16,5	-36
	2.		-18,6	+4,7	-23,8	-21,9
Pilz- resistenz (Masse- verlust [%])	<i>Coniophora puteana</i> auf Kiefer	45,2	9,7	2,7	5	52,4
	<i>Coniophora puteana</i> auf Buche	42,6	26,9	14,1	5	49,3
	<i>Trametes versicolor</i> auf Buche	20,8	6,3	2,8	5	26,6

)⁵: wird nachgeliefert

- Die Beispiele machen deutlich, dass die erfindungsgemäßen funktionalisierten Polysiloxane bzw. Silane die Wasseraufnahme in Holzkörpern absenken. Die verringerte Wasseraufnahme ermöglicht es, die erfindungsgemäßen funktionalisierten Polysiloxane bzw. Silane als Schutzmittel für Holz und andere lignocellulosische Werkstoffe einzusetzen, wobei Holz u.ä. gegenüber Witterungseinflüssen wie beispielsweise Veränderungen im Feuchtigkeitsgehalt der Umgebung, widerstandsfähiger gemacht werden kann.

Es ist auch gezeigt worden, dass Holz, das mit erfindungsgemäßen funktionalisierten Polysiloxanen bzw. Silanen als Schutzmittel behandelt worden ist, einem deutlich geringeren Befall durch oberflächlichen Schimmel- und Bläuepilze unterliegt.

Als weiteren Vorteil bieten die erfindungsgemäßen funktionalisierten Polysiloxane bzw. Silane als Schutzmittel für lignocellulosische Materialien, beispielsweise Holz, eine erhöhte Widerstandsfähigkeit gegen den Befall mit Algen und schädlichen Meeresorganismen, wie beispielsweise Bohrmuscheln. Als weiteren

- 5 Vorteil bieten die erfindungsgemäßen funktionalisierten Polysiloxane bzw. Silane als Schutzmittel für Holz eine erhöhte Widerstandsfähigkeit gegen den Befall mit Algen.

- Des weiteren können die erfindungsgemäßen funktionalisierten Polysiloxane bzw. Silane die Widerstandsfähigkeit von Holz gegen holzerstörende Insekten, beispielsweise Termiten, Hausbockkäfern, gewöhnlichen Nagekäfern, Splintholzkäfern erhöhen.

- Des Weiteren zeigen Abbauversuche, d.h. der gemessene Masseverlust an Buche und Kiefer im Kontakt mit dem Weissfäulepilz *Trametes versicolor* bzw. dem Braunfäulepilz *Coniophora puteana*, dass die erfindungsgemäßen funktionalisierten Polysiloxane bzw. Silane Holz und andere lignocellulosische Werkstoffe auch gegenüber diesen holzerstörenden Pilzen widerstandsfähiger machen.

- Versuche zum Quellungs- und Schwindungsverhalten von Buchen- und Fichtenholzproben zeigen, dass die erfindungsgemäßen funktionalisierten Polysiloxane bzw. Silane Holz eine erhöhte Dimensionsstabilität bei Kontakt mit Wasser oder Feuchtigkeitsschwankungen der Umgebung verleihen. Dies ist eine gewünschte Eigenschaft, da Quellung und Schwindung große Nachteile bei der Anwendung von Holz bedeuten. Beispielsweise führt dies Erhöhung der Dimensionsstabilität zu einer deutlich verringerten Rissbildung, wie in Bewitterungsversuchen gezeigt werden konnte.

Die Versuche zur Aussenbewitterung zeigten, dass Holzproben, die mit dem erfindungsgemäßen funktionalisierten Polysiloxane bzw. Silane behandelt wurden, eine erhöhte Farbstabilität aufweisen. Dieser Schutz ist darauf zurückzuführen, dass sich insbesondere der Ligninabbau in den oberen

Zellwandschichten des Holzes weniger schnell als bei unbehandeltem Holz vollzieht.

Die Auswaschversuche mit Borsäure als Cobiozid zur Bestimmung der Fixierung hydrophiler Substanzen durch die erfindungsgemäßen funktionalisierten Polysiloxane bzw. Silane in lignocellulosischen Materialien zeigen, dass die erfindungsgemäßen funktionalisierten Polysiloxane bzw. Silane eine Fixierung bzw. Zurückhaltung hydrophiler Substanzen in Holz bzw. lignocellulosischen Materialien erreichen. Die Fixierung bzw. Zurückhaltung auch lipophiler Substanzen in lignocellulosischen Werkstoffen durch die erfindungsgemäßen funktionalisierten Polysiloxane bzw. Silane gehen auf die allgemein lipophilen Eigenschaften dieser Silikonderivate zurück. Daher eignen sich die erfindungsgemäßen funktionalisierten Polysiloxane bzw. Silane auch zur Fixierung herkömmlicher Holzbehandlungsmittel, wie beispielsweise Flammenschutzmitteln, Fungiziden, Insektiziden oder Farbstoffen. Dies betrifft vor allem solche herkömmlichen Verbindungen, die nur schlecht in der Matrix des lignocellulosischen Materials zurückgehalten werden und durch Wasser leicht ausgewaschen werden.

Zum Nachweis einer Verringerung der Entflammbarkeit werden mit den erfindungsgemäßen funktionalisierten Polysiloxane bzw. Silane imprägniertes Kiefernholz mit Hilfe einer Thermo-Waage (TGA) untersucht. Dazu werden Kiefernholzproben der Größe $5 \times 10 \times 30 \text{ mm}^3$ mit erfindungsgemäßen funktionalisierten Polysiloxane bzw. Silane sowie mit einem kommerziellen Flammenschutzmittel für Holz (Impralit F3/66, Rütgers Organics) behandelt. Die Holzproben werden anschließend gemahlen. Mittels einer Thermo-Waage (STA 409 PC, Netzsch) wird das Holzmehl kontinuierlich unter Sauerstoff als Schutzgas mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 20 °C/min von 0 °C auf 800 °C erhitzt und die Gewichtsveränderungen nachvollzogen. Die thermogravimetrische Analyse zeigt, dass die erfindungsgemäßen funktionalisierten Polysiloxane bzw. Silane zu einer erhöhten Flammbeständigkeit bzw. Feuerfestigkeit der damit behandelten lignocellulosischen Werkstoffe, am Beispiel von Holz nachgewiesen,

führen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn zusätzlich zu den erfindungsgemäßen funktionalisierten Polysiloxane bzw. Silane herkömmliche Flammschutzmittel in den lignocellulosischen Werkstoff angebracht sind, wie beispielsweise solche aus Phosphorverbindungen (Phosphate, Polyphosphate),

- 5 Magnesiumverbindungen (Magnesiumhydroxid), Aluminiumverbindungen (Aluminiumhydroxid), Brom-/Chlorverbindungen (Halogenwasserstoffe) und Flammschutzsysteme mit aufblähenden Stoffen.

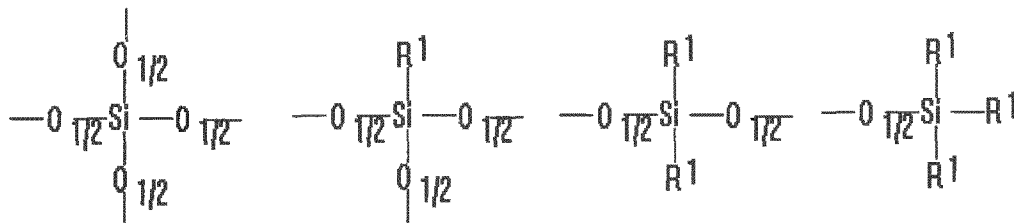
Die erfindungsgemäßen funktionalisierten Polysiloxane bzw. Silane können auch zur physikalischen und/oder chemischen Bindung herkömmlicher

- 10 Behandlungsmittel für Holz oder andere Werkstoffe auf Cellulosebasis dienen und so deren Beständigkeit erhöhen. Dies betrifft insbesondere die Kombination erfindungsgemässer funktionalisierten Polysiloxane bzw. Silane mit Flammschutzmitteln, Insektiziden oder Farbstoffen, vor allem solche Verbindungen, die bevorzugt in einem hydrophoben Milieu stabil sind oder dort
- 15 zurückgehalten werden.

Überdies können mit erfindungsgemäßen funktionalisierten Polysiloxane bzw. Silane behandelte Hölzer belastbarere Oberflächen aufweisen, d.h. beispielsweise härtere und/oder abriebfestere Oberflächen.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Polyorganosiloxane oder Silane zur Behandlung von lignocellulose-
 5 geradkettige, verzweigte oder cyclische Polyorganosiloxane sind, die im
 Zahlenmittel aus 2 bis 30 Siloxy-Einheiten aufgebaut sind, die aus der Gruppe
 ausgewählt werden, die besteht aus:



10

(Q)

(T)

(D)

(M)

15

worin die Reste R^1 organische Reste darstellen, die gleich oder verschieden
 voneinander sein können, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^1
 ein Rest R^F ist, der eine funktionelle Gruppe F enthält, die ausgewählt wird aus
 der Gruppe der funktionellen Gruppen, die besteht aus:

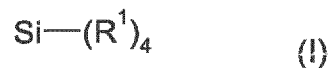
20

25

- Phosphonium-Gruppe,
- Phosphin-Gruppe,
- Epoxy-Gruppe,
- Carbonat-Gruppe,
- Urethan-Gruppe,
- Isocyanat-Gruppe einschließlich blockierter Isocyanatgruppe,
- Harnstoff-Gruppe,
- Amido-Gruppe,
- Aldehyd-Gruppe,
- Halbacetal und Acetal-Gruppe,
- Enamin-Gruppe,

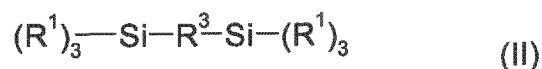
- 61 -

- Imin-Gruppe,
- Zwitterionische Gruppe,
- Carbonsäure/Carboxylat-Gruppe,
- Sulfonsäure/Sulfonat-Gruppe,
- 5 - Schwefelsäurehalbester/Sulfat-Gruppe,
- Phosphorsäureester/Phosphat-Gruppe,
- Phosphonsäureester/Phosponat-Gruppe,
- Phosphorigsäureester/Phosphit-Gruppe,
- Xanthogenat/Xanthogenatester-Gruppe,
- 10 - über N an Si gebundene Organoamino-Gruppe,
- Hydroxy-Gruppe,
- über O an Si gebundene Acyloxy-Gruppen,
- über O an Si gebundene Alkoxy-Gruppe und
- Thiosulfato-Gruppe,
- 15 und dadurch gekennzeichnet, dass die Silane die Formel (I)



- 20 worin die Reste R^1 wie oben definiert ist, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^1 ein Rest R^{F} ist, der eine funktionelle Gruppe F enthält, die wie oben definiert ist, und mindestens einer der Reste R^1 über ein Heteroatom an das Siliziumatom gebunden ist und mindestens einer der Reste R^1 über ein Kohlenstoffatom an das Siliziumatom gebunden ist, oder die Formel (II)

25



aufweisen, worin R^1 gleich oder verschieden ist und wie für Formel (I) definiert ist und R^3 ein zweiwertiger, geradkettiger, verzweigter, cyclischer, aliphatischer,

- 62 -

ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 30 Kohlenstoffatome ist, der eine oder mehrere Gruppen ausgewählt aus -O-, -NR⁴-, worin R⁴ Wasserstoff oder C1-C22-Alkyl ist, -C(O)- und -C(S)- enthalten kann, und gegebenenfalls durch Hydroxy substituiert sein kann und über Kohlenstoff an
5 das Siliziumatom gebunden ist,
und deren Salze.

2. Polyorganosiloxane oder Silane nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R¹ ausgewählt werden aus der Gruppe der Reste R^F und R^N, wobei es sich bei den Resten R^F um solche Reste R¹ handelt,
10 die die genannten funktionellen Gruppen F aufweisen und bei den Resten R^N um Reste R¹ handelt, die die genannten funktionellen Gruppen F nicht aufweisen.

3. Polyorganosiloxane nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der molare Anteil der Reste R^F, die mindestens eine funktionelle Gruppe F enthalten, 3,33 bis 100 mol-% bezogen auf die Anzahl der
15 Siloxyeinheiten beträgt.

4. Polyorganosiloxane nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der molare Anteil der verzweigenden Reste T und Q 0 bis 50 mol-% bezogen auf die Anzahl der Siloxyeinheiten beträgt.

5. Polyorganosiloxane nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch
20 gekennzeichnet, dass die zahlenmittlere Anzahl der Siloxyeinheiten 2 bis 20 beträgt.

6. Polyorganosiloxane oder Silane nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Substituenten R¹ aus der Gruppe ausgewählt werden, die besteht aus:

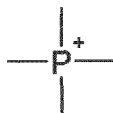
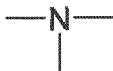
25 geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit bis zu 100 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus

- 63 -

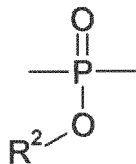
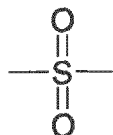


$-\text{NR}^2-$, worin R^2 Wasserstoff, einen einwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest

- 5 mit bis zu 60 Kohlenstoffatomen darstellt, der eine oder mehrere Gruppen ausgewählt aus $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{C}(\text{O})-$ und $-\text{C}(\text{S})-$ enthalten kann, und der gegebenenfalls durch eine oder mehrere Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus einer Hydroxylgruppe, einer gegebenenfalls substitu-
- 10 ischen Gruppe, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Ammonium, Polyetherresten und Polyetheresterresten substituiert sein kann, wobei wenn mehrere Gruppen - NR^2 vorliegen, diese gleich oder verschieden sein können,



15



, worin R^2 wie zuvor definiert ist,

- 64 -

—P(R²)₂, worin R² wie zuvor definiert ist,

—C(O)— und

—C(S)— enthalten können,

und durch einen oder mehrere Reste substituiert sein kann, die ausgewählt sind

5 aus der Gruppe, die besteht aus:

- Hydroxyl,
- Mercapto (-SH oder -S⁻),
- Isocyanato,
- Halogen,

10 - einem Polyetherrest mit bis zu 60 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls eine oder mehrere Amino-, Mono- oder Dialkylamino, oder Arylamino-Gruppen tragen kann,

- einem Saccharid-haltigem organischen Rest,

oder zwei Substituenten R¹ aus verschiedenen Siloxyeinheiten bilden gemein-

15 sam einen geradkettigen, verzweigten oder cyclischen, gegebenenfalls durch

—O—, —S—, —C(O)—, —NH— unterbrochenen und gegebenenfalls durch OH substituierten Alkandiyrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen zwischen zwei Siliziumatomen,

wobei die Anbindung an Silizium über ein Kohlenstoffatom und/oder ein

20 Heteroatom erfolgen kann.

7. Polyorganosiloxane oder Silane nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R^F aus der Gruppe ausgewählt werden, die besteht aus:

25 - quaternäre Phosphoniumgruppen enthaltenden Resten der Formel:



- 65 -

5 worin R^3 wie oben definiert ist, und die Anbindung an das Siliziumatom über Kohlenstoff erfolgt, die Reste R^2 gleich oder verschieden sein können und die Reste R^2 wie zuvor definiert ist, und bevorzugt mindestens einer der Reste R^2 nicht Wasserstoff ist,

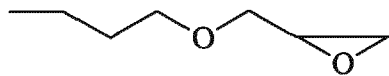
- Phosphingruppen enthaltenden Resten der Formel:



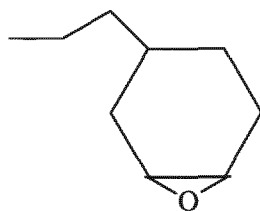
10 worin R^3 wie oben definiert ist, und die Anbindung an das Siliziumatom über Kohlenstoff erfolgt, die Reste R^2 gleich oder verschieden sein können und die Reste R^2 wie zuvor definiert ist,

- Epoxygruppen enthaltenden Resten, ausgewählt aus:

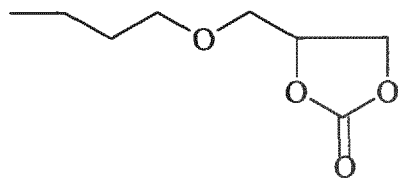
15



oder



20 - Carbonatgruppen enthaltenden Resten, ausgewählt aus:



- 66 -

- Urethangruppen enthaltenden Resten, ausgewählt aus:



5

worin R^2 und R^3 wie vorstehend beschrieben sind,

- Isocyanatgruppen enthaltenden Resten, ausgewählt aus:

10



worin R^3 wie vorstehend beschrieben ist, sowie blockierte Derivate davon,

- Harnstoffgruppen enthaltenden Resten, ausgewählt aus:

15



- Amidgruppen enthaltenden Resten, ausgewählt aus:

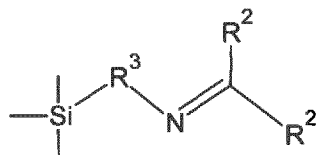
20



worin R^2 und R^3 wie vorstehend beschrieben sind,

- Enamingruppen-enthaltende Resten, ausgewählt aus:

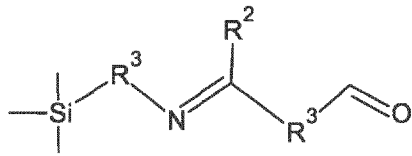
25



worin R^2 gleich und verschieden sind und R^2 und R^3 jeweils wie oben definiert sind,

- 67 -

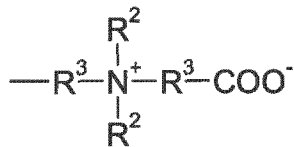
- Aldehydgruppen-enthaltende Resten, ausgewählt aus:



5

worin R^3 gleich oder verschieden und R^2 und R^3 wie oben definiert sind,

- Zwitterionische Gruppen-enthaltenden Resten, ausgewählt aus:



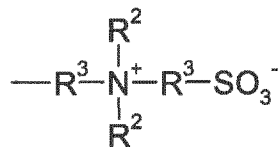
10

bzw. deren Neutralform: $\text{---R}^3\text{---N}(\text{R}^2)_2\text{---R}^3\text{---COOH}$

worin R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und wie oben definiert sind,

- Zwitterionische Gruppen-enthaltenden Resten, ausgewählt aus:

15



bzw. deren Neutralform $\text{---R}^3\text{---N}(\text{R}^2)_2\text{---R}^3\text{---SO}_3\text{H}$

worin R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und wie oben definiert sind,

- Carbonsäure-/Carboxylatgruppen enthaltenden Resten, ausgewählt aus:

20



- 68 -

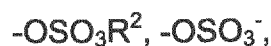
worin R^2 und R^3 jeweils wie oben definiert sind,

- Sulfonsäure-/Sulfonatgruppen enthaltenden Resten, ausgewählt aus:



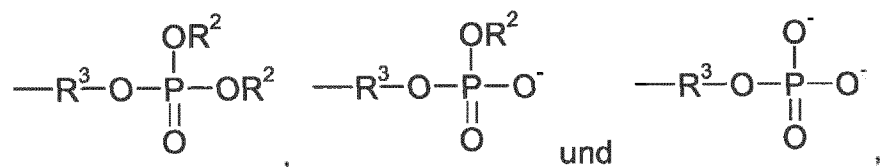
worin R^2 und R^3 jeweils wie oben definiert sind,

- 10
- Schwefelsäurehalbester-/Sulfatgruppen enthaltenden Resten, ausgewählt aus:



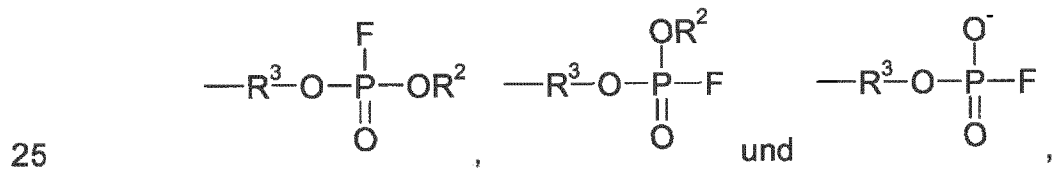
worin R^2 wie oben definiert ist,

- 15
- Phosphorsäureester-/Phosphatgruppen enthaltenden Resten, ausgewählt aus:



worin R^2 und R^3 wie oben definiert sind, und

Fluorophosphorsäureester, ausgewählt aus:

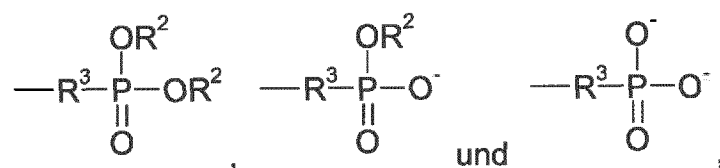


- 69 -

worin R^2 und R^3 wie oben definiert sind,

- Phosphonsäureester/Phosponat-Gruppen enthaltenden Resten, ausgewählt aus:

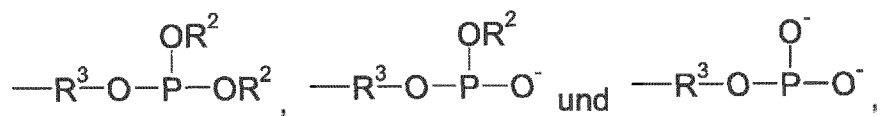
5



bzw. die protonierten Formen davon, worin R^2 und R^3 wie oben definiert sind,

10

- Phosphorigsäureester/Phosphit-Gruppen enthaltenden Resten,

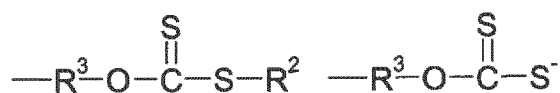


15

bzw. die protonierten Formen davon, worin R^2 und R^3 wie oben definiert sind,

- Xanthogenat/Xanthogenatester-Gruppen enthaltenden Resten,

20



worin R^2 und R^3 jeweils wie oben definiert sind,

- über N an Si gebundene Amino-Gruppen, ausgewählt aus:

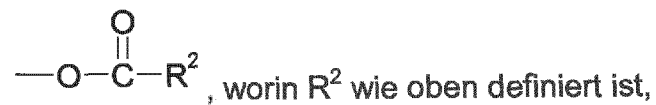
25

- 70 -

-N(R²)₂, worin R² wie oben definiert ist, mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest R² nicht Wasserstoff ist,

- über O an Si gebundene Acyloxy-Gruppen, ausgewählt aus:

5



- über O an Si Alkoxy-Gruppen, ausgewählt aus:

10 -OR², worin R² wie oben definiert ist,

und die Kationen, welche die anionischen funktionellen Gruppen neutralisieren, ausgewählt werden aus der Gruppe, die besteht aus:

Ammoniumgruppen (N⁺(R²)₄, worin R² wie oben definiert ist),

15 Phosphoniumgruppen (P⁺(R²)₄, worin R² wie oben definiert ist), sowie ein- bis dreiwertigen Metallkationen,

und die Anionen, welche die kationischen funktionellen Gruppen neutralisieren, ausgewählt werden aus der Gruppe, die besteht aus:

20 Halogenid,

Hydroxid,

Borat,

Sulfat,

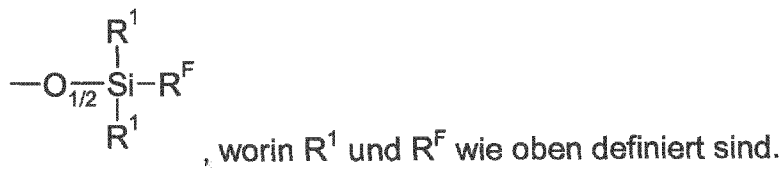
Phosphat,

25 Nitrat und

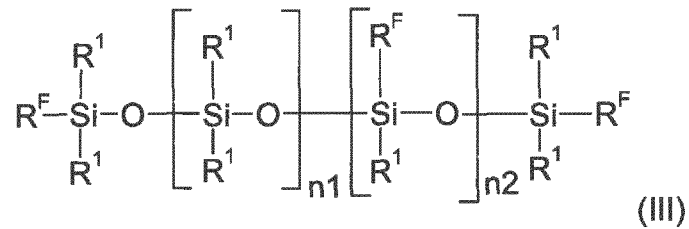
Carboxylat.

8. Polyorganosiloxane nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen Rest der Formel M^F enthalten:

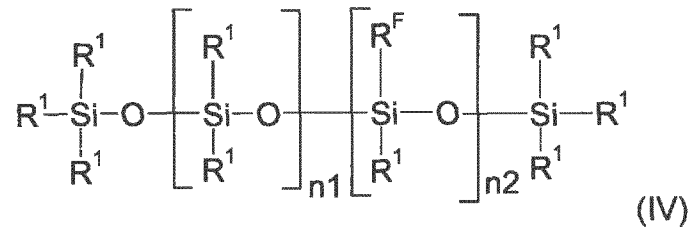
- 71 -



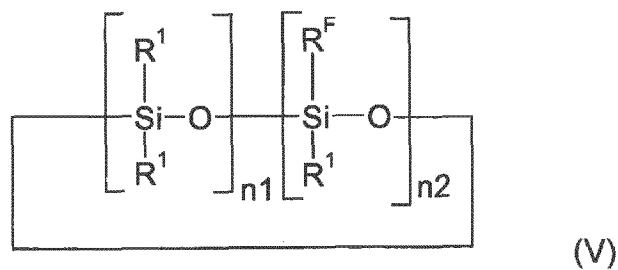
9. Polyorganosiloxane nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie ausgewählt sind aus den Formeln:



5 worin $n1 + n2 = 1$ bis 28, und $n2 \geq 0$, und R^1 und R^F wie oben definiert sind,



worin $n1 + n2 = 1$ bis 28, und $n2 \geq 1$, und R^1 und R^F wie oben definiert sind, und

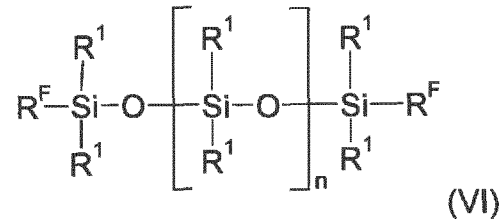


verwendet, worin $n1 + n2 = 3$ bis 7, und $n2 \geq 1$, und R^1 und R^F wie zuvor definiert sind.

10

- 72 -

10. Polyorganosiloxane nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Formel



5 aufweisen, worin n im Zahlenmittel 0 bis 28 ist, und R¹ und R^F wie oben definiert sind.

11. Zusammensetzungen enthaltend mindestens ein Polysiloxan und/oder Silan, wie in einem der Ansprüche 1 bis 10 definiert, und mindestens ein Lösungsmittel und/oder mindestens einen bioziden Wirkstoff zur Behandlung von lignocellulosischen Werkstoffen.

10 12. Zusammensetzung enthaltend

a) mindestens ein Polysiloxan und/oder Silan wie in einem der Ansprüche 1 bis 10 definiert, die eine funktionelle Gruppe F ausgewählt aus der Gruppe der sauren funktionellen Gruppen:

- Zwitterionische Gruppe,
 - 15 - Carbonsäure/Carboxylat-Gruppe,
 - Sulfonsäure/sulfonat-Gruppe,
 - Schwefelsäurehalbester/Sulfat-Gruppe,
 - Phosphorsäureester/Phosphat-Gruppe,
 - Phosphonsäureester/Phosphonat-Gruppe, und
 - 20 - Phosphorigsäureester/Phosphit-Gruppe,
- aufweisen, sowie

- 73 -

b) mindestens ein Polysiloxan und/oder Silan, die eine basische funktionelle Gruppe aufweisen, ausgewählt aus Amino-Gruppen, Ammonium-Gruppen, Phosphonium-Gruppen und Phosphin-Gruppen.

5 13. Verfahren zur Behandlung lignocellulosischer Werkstoffe, umfassend die Behandlung des lignocellulosischen Werkstoffs mit mindestens einem Polysiloxan oder Silan, wie in einem der Ansprüche 1 bis 10 definiert, oder einer Zusammensetzung nach Anspruch 11 oder 12 durch Oberflächenbehandlung, Tauchbehandlung oder Vakuum- oder Druck-
10 Imprägnierung.

 14. Verwendung von mindestens einem Polysiloxan oder Silan, wie in einem der Ansprüche 1 bis 10 definiert, oder einer Zusammensetzung nach Anspruch 11 oder 12 zur Behandlung lignocellulosischer Werkstoffe.

 15. Verwendung von mindestens einem Polysiloxan oder Silan, wie in
15 einem der Ansprüche 1 bis 11 definiert, oder einer Zusammensetzung nach Anspruch 11 oder 12 zur Abwehr von Termiten mit oder ohne zusätzliche Insektizide zur Termitenbekämpfung.

 16. Lignocellulosischer Werkstoff, enthaltend mindestens ein
Polysiloxan und/oder Silan, wie in einem der Ansprüche 1 bis 10 oder eine
20 Zusammensetzung wie in Anspruch 11 oder 12 definiert.

Grafik:

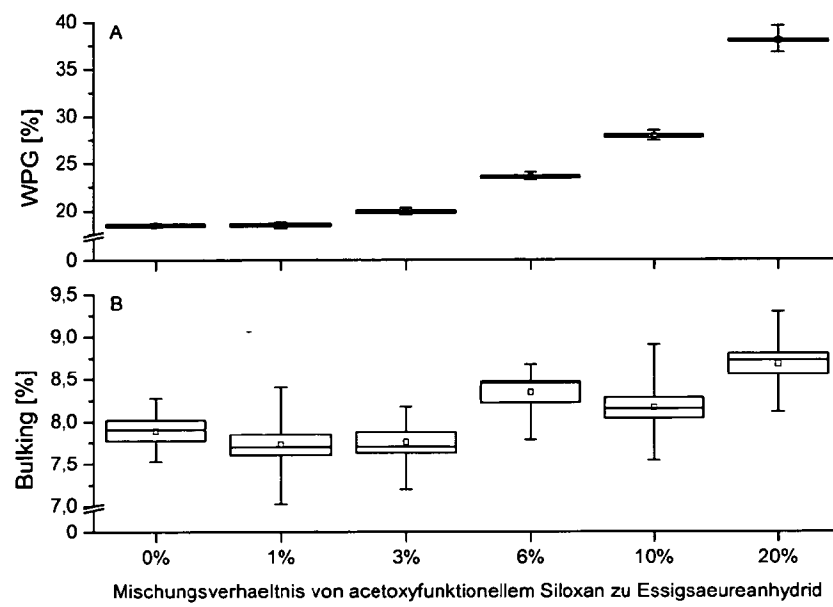
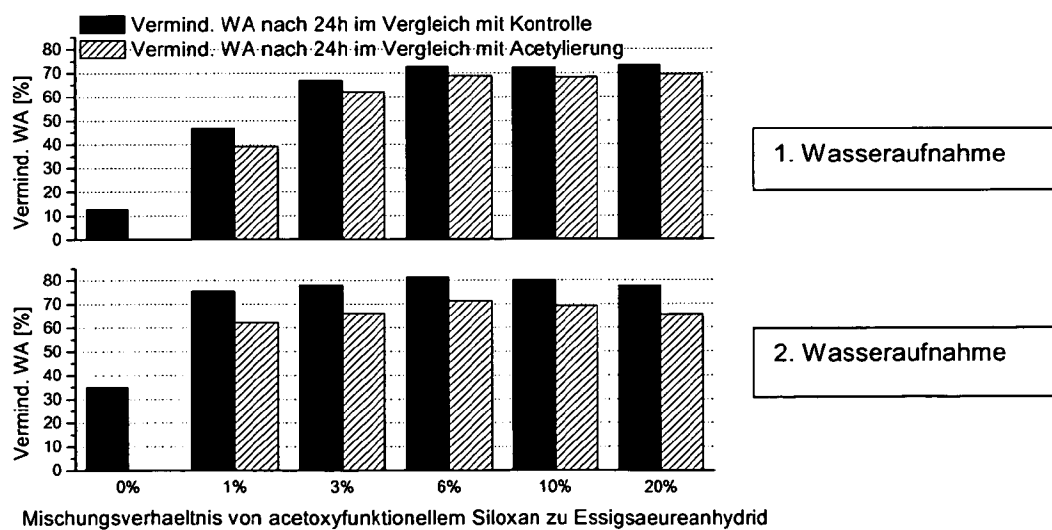


Abbildung:



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/057042

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G77/18 C08G77/30 C09D183/08 C07D317/36 B27K3/15
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G C09D C07D B27K

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	"Silane coupling agents", 1 January 2002 (2002-01-01), pages 1-16, XP055013006, Retrieved from the Internet: URL: http://www.silicone.jp/e/catalog/pdf/silanecoupling_e.pdf [retrieved on 2011-11-24] the whole document	1-12
X	US 6 294 608 B1 (HAGER RUDOLF [DE] ET AL) 25 September 2001 (2001-09-25) claims; examples	1-16
X	WO 2006/013146 A1 (UNIV GOETTINGEN GEORG AUGUST [DE]; MILITZ PROF DR HOLGER [DE]; MAI DR) 9 February 2006 (2006-02-09) claims; examples	1-16
	----- -/-	



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 application or patent 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

20 July 2012

Date of mailing of the international search report

31/07/2012

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Kolitz, Roderich

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/057042

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 100 36 532 A1 (GE BAYER SILICONES GMBH & CO [DE]) 21 February 2002 (2002-02-21) claims; example 1 -----	1-12
X	EP 1 541 568 A1 (DEUTSCHES WOLLFORSCHINST [DE]) 15 June 2005 (2005-06-15) paragraph [0009] - paragraph [0030]; claims; examples -----	1-16
X	GB 2 311 011 A (GEN ELECTRIC [US]) 17 September 1997 (1997-09-17) claims; tables 1,2 -----	1-12
X	DE 195 05 892 C1 (GOLDSCHMIDT AG TH [DE]) 14 March 1996 (1996-03-14) claims; examples -----	1-11
X	US 6 175 028 B1 (O'LENICK JR ANTHONY J [US]) 16 January 2001 (2001-01-16) claims; examples -----	1-12
X	US 5 859 161 A (IMPERANTE JOHN [US] ET AL) 12 January 1999 (1999-01-12) claims; examples -----	1-11
X	DE 41 40 447 A1 (ZENTRALINSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE) 9 June 1993 (1993-06-09) claims; examples -----	1-12
T	Www.Unitedchem.Com: "Silane coupling agent guide", 19 July 2012 (2012-07-19), pages 1-12, XP55033497, Retrieved from the Internet: URL: http://www.amchro.com/PDFs/Silane/Neu-SilaneCouplingAgents08.pdf [retrieved on 2012-07-20] the whole document -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/057042

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6294608	B1	25-09-2001	NONE
WO 2006013146	A1	09-02-2006	DE 102004036918 A1 WO 2006013146 A1
DE 10036532	A1	21-02-2002	NONE
EP 1541568	A1	15-06-2005	EP 1541568 A1 EP 1692126 A1 JP 4866738 B2 JP 2007523057 A US 2007092656 A1 WO 2005058863 A1
GB 2311011	A	17-09-1997	DE 19709920 A1 FR 2746004 A1 GB 2311011 A JP 10001429 A US 5672338 A
DE 19505892	C1	14-03-1996	DE 19505892 C1 EP 0728794 A1 JP 2801576 B2 JP 8245791 A US 5606077 A
US 6175028	B1	16-01-2001	NONE
US 5859161	A	12-01-1999	NONE
DE 4140447	A1	09-06-1993	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G77/18 C08G77/30 C09D183/08 C07D317/36 B27K3/15 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G C09D C07D B27K		
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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	"Silane coupling agents", 1. Januar 2002 (2002-01-01), Seiten 1-16, XP055013006, Gefunden im Internet: URL: http://www.silicone.jp/e/catalog/pdf/silanecoupling_e.pdf [gefunden am 2011-11-24] das ganze Dokument	1-12
X	US 6 294 608 B1 (HAGER RUDOLF [DE] ET AL) 25. September 2001 (2001-09-25) Ansprüche; Beispiele	1-16
X	WO 2006/013146 A1 (UNIV GOETTINGEN GEORG AUGUST [DE]; MILITZ PROF DR HOLGER [DE]; MAI DR) 9. Februar 2006 (2006-02-09) Ansprüche; Beispiele	1-16
	-/-	
☒ 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
20. Juli 2012		31/07/2012
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Kolitz, Roderich

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 100 36 532 A1 (GE BAYER SILICONES GMBH & CO [DE]) 21. Februar 2002 (2002-02-21) Ansprüche; Beispiel 1 -----	1-12
X	EP 1 541 568 A1 (DEUTSCHES WOLLFORSCHINST [DE]) 15. Juni 2005 (2005-06-15) Absatz [0009] - Absatz [0030]; Ansprüche; Beispiele -----	1-16
X	GB 2 311 011 A (GEN ELECTRIC [US]) 17. September 1997 (1997-09-17) Ansprüche; Tabellen 1,2 -----	1-12
X	DE 195 05 892 C1 (GOLDSCHMIDT AG TH [DE]) 14. März 1996 (1996-03-14) Ansprüche; Beispiele -----	1-11
X	US 6 175 028 B1 (O'LENICK JR ANTHONY J [US]) 16. Januar 2001 (2001-01-16) Ansprüche; Beispiele -----	1-12
X	US 5 859 161 A (IMPERANTE JOHN [US] ET AL) 12. Januar 1999 (1999-01-12) Ansprüche; Beispiele -----	1-11
X	DE 41 40 447 A1 (ZENTRALINSTITUT FÜRORGANISCHE CHEMIE) 9. Juni 1993 (1993-06-09) Ansprüche; Beispiele -----	1-12
T	Www.Unitedchem.Com: "Silane coupling agent guide", 19. Juli 2012 (2012-07-19), Seiten 1-12, XP55033497, Gefunden im Internet: URL: http://www.amchro.com/PDFs/Silane/Neu-SilaneCouplingAgents08.pdf [gefunden am 2012-07-20] das ganze Dokument -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/057042

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6294608	B1	25-09-2001	KEINE
WO 2006013146	A1	09-02-2006	DE 102004036918 A1 WO 2006013146 A1
DE 10036532	A1	21-02-2002	KEINE
EP 1541568	A1	15-06-2005	EP 1541568 A1 EP 1692126 A1 JP 4866738 B2 JP 2007523057 A US 2007092656 A1 WO 2005058863 A1
GB 2311011	A	17-09-1997	DE 19709920 A1 FR 2746004 A1 GB 2311011 A JP 10001429 A US 5672338 A
DE 19505892	C1	14-03-1996	DE 19505892 C1 EP 0728794 A1 JP 2801576 B2 JP 8245791 A US 5606077 A
US 6175028	B1	16-01-2001	KEINE
US 5859161	A	12-01-1999	KEINE
DE 4140447	A1	09-06-1993	KEINE