

(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
10. Juni 2010 (10.06.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/063708 A2

(51) Internationale Patentklassifikation: Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/066131

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. Dezember 2009 (01.12.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 044 410.3
5. Dezember 2008 (05.12.2008) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SANDMEYER, Frank** [DE/DE]; Forststraße 1c, 84508 Burgkirchen (DE). **MINGE, Oliver** [DE/DE]; Schmellerstraße 15/IV, 80337 München (DE).

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

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

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

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

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

(54) Title: MULTIFUNCTIONAL POLYORGANOSILOXANES

(54) Bezeichnung : MULTIFUNKTIONELLE POLYORGANOSILOXANE

(57) Abstract: Polyorganosiloxanes containing at least two different organic functions per molecule, wherein said functions are selected from the group consisting of carbinol groups, primary, secondary or tertiary amino groups, diamino, triamino, carboxylic acid, aldehyde, keto, β -ketoamine, carboxylic acid anhydride, carboxylic acid ester, carboxylic acid amide, vinyl, phosphonic acid, phosphonic acid ester functions, carbon-carbon double bonds or triple bonds, wherein the olefinic double bond can also be a component of a(meth)acrylic function, wherein only one kind of olefinic double bond or C-C triple bond ever exists in combination with another organofunctional group from the indicated selection, wherein the at least two organic functions can exist bonded directly to the silicon or can exist as an element of hydrocarbon radicals bonded to silicon so that said functions are not bonded directly to a silicon atom, wherein the silicon-bound hydrocarbon radicals to which the organic functions can be bound also comprise polymeric hydrocarbon radicals.

(57) Zusammenfassung: Polyorganosiloxane, die zumindest zwei verschiedene organische Funktionen je Molekül tragen, wobei diese ausgewählt werden aus der Gruppe Carbinol-, primären, sekundären oder tertiären Aminogruppe, Diamino-, Triamino-, Carbonsäure-, Aldehyd-, Keto-, β -Ketoamin-, Carbonsäureanhydrid-, Carbonsäureester-, Carbonsäureamid-, Vinyl-, Phosphonsäure-, Phosphonsäureesterfunktion, Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppel- oder Dreifachbindung, wobei die olefinische Doppelbindung auch Bestandteil einer (Meth)acrylfunktion sein kann, wobei stets immer nur eine Sorte olefinischer Doppelbindung oder C-C- Dreifachbindung in Kombination mit einer anderen organofunktionellen Gruppe aus der angegebenen Auswahl vorliegt, wobei die zumindest zwei organischen Funktionen sowohl direkt am Silizium gebunden vorliegen können, als auch Bestandteil von silizium-gebundenen Kohlenwasserstoffresten sein können, so dass sie nicht direkt an ein Siliziumatom gebunden sind, wobei die silizium-gebundenen Kohlenwasserstoffreste, an die die organischen Funktionen gebunden vorliegen können, auch polymere Kohlenwasserstoffreste umfassen.



WO 2010/063708 A2

Multifunktionelle Polyorganosiloxane

Die Erfindung betrifft Polyorganosiloxane.

- 5 Im Stand der Technik beschreiben zahlreiche Patentschriften und Publikationen Zubereitungen, die organisch funktionalisierte Polyorganosiloxane und / oder Silane und komplementär organisch funktionalisierte organische Moleküle, seien es Monomere, Oligomere oder Polymere enthalten. In der Regel gehen die
10 jeweiligen komplementär funktionalisierten Komponenten nach der Applikation eine chemische Reaktion ein, so dass im Ergebnis für die Anwendung eine chemisch ausreagierte, vernetzte Masse vorliegt. Dabei enthalten die jeweiligen Massen häufig noch weitere Bestandteile neben dem Polyorganosiloxan,
15 gegebenenfalls dem Silan und der organischen Komponente. Die nach der Aushärtung vorliegenden Massen können dabei ebenso Formkörper sein, wie flächig ausgedehnte Gebilde variabler Schichtstärke, die auf einem Träger aufgebracht sind, dem sie unter Umständen Schutz bieten, ihn dekorativ gestalten und
20 dergleichen mehr, wie beispielsweise Beschichtungen, Farben, Druckfarben, Lasuren, etc.

- Die chemischen Reaktionen, die zur Vernetzung der Zubereitungen führen, erfolgen dabei entweder ohne weiteres Zutun nur durch
25 Ausbringung der Zubereitung oder sie erfordern ergänzende Maßnahmen, wie zum Beispiel Erhitzen oder den Einsatz energiereicher Strahlung. Die Zubereitungen können dabei gegebenenfalls Katalysatoren enthalten, die die chemische Reaktion beschleunigen. Reagieren die Zubereitungen ohne
30 weiteres Zutun bei Umgebungsbedingungen aus, so können dabei Reaktionen mit der umgebenden Luftfeuchte oder reaktiven Bestandteilen in der Luft, wie etwa Kohlendioxid eine Rolle spielen. Im Falle einer Zweikomponentenzubereitung, bei der Härter und Harz erst eine begrenzte Zeit vor der Ausbringung
35 der Beschichtung oder erst im Moment der Auftragung auf einen

Untergrund in beispielsweise einer Zweikomponentensprühvorrichtung vereinigt werden, können die beiden Komponenten auch über ihre jeweiligen organischen Funktionen miteinander reagieren, ohne dass Reaktionen mit Komponenten der Umgebung in den Aushärtvorgang einbezogen sind.

Diejenigen Zubereitungen, die keine weiteren Maßnahmen mehr zur chemischen Vernetzung der Zubereitungskomponenten erfordern werden in der Regel während der Lagerzeit in wenigstens zwei Zubereitungsanteilen aufbewahrt (2K-System), die erst eine bestimmte Zeit vor der Applikation vereinigt werden, die so gewählt ist, dass die Zubereitung appliziert werden kann, ohne bereits zuvor im Gebinde chemisch vernetzt zu sein. Diejenigen Zubereitungen, die zur chemischen Vernetzung weitere Maßnahmen erfordern, wie etwa Erhitzen, Feuchtigkeit Zutritt, die zuvor im Gebinde ausgeschlossen sind, können bereits für die Aufbewahrung während der Lagerzeit zu einer einheitlichen Zubereitung vereinigt werden (1K-System).

20

US 5 439 977 lehrt eine Zubereitung, die ein Epoxidharz und eine carbonsäureanhydridfunktionelle Komponente enthält, die als 1K-System lagerstabil ist. Die chemische Vernetzung erfolgt durch Erhitzen. Die in US 5 439 977 beanspruchten Massen werden vorzugsweise im Elektronikbereich eingesetzt. Die Reaktion zwischen einer Epoxyfunktion und einer Carbonsäurefunktion hat den Vorteil, dass sie nahezu ohne Schrumpfung abläuft, so dass Spannungen in erzeugten ausgehärteten Masse minimiert werden. Als Katalysator für die Reaktion werden in den Zubereitungen 0,1 bis 10 Gewichtsprozent eines Amins oder eines Salzes desselben eingesetzt.

US 4 312 974 lehrt Zubereitungen aus einem hitzehärtenden Epoxidharz und einer Polycarbonsäure, die außerdem noch stöchiometrische Mengen an Piperazinsalzen enthält und die bei

35

Temperaturen von 50 - 250°C härtbar ist. Die Zubereitungen sind insbesondere als 1K-System lagerstabil und härten trotzdem bei der Anwendung innerhalb vorteilhafter Zeiten von 1 Minute bis 2 h in dem gegebenen Temperaturbereich aus.

5

US 4 507 441 lehrt Zubereitungen von Epoxidharzen mit carbonsäurefunktionellen Polyestern, die Benzotriazole als Härtungskatalysatoren enthalten. Durch die gewählten Katalysatoren wird die Härtungszeit bei gegebener Temperatur
10 von 150 oder 180°C in etwa halbiert.

DE 696 13 285 T3 beschreibt Zubereitungen aus einem organischen Harz und einem funktionellen Polyorganosiloxan, das epoxy-, mercapto-, acryloyl-, methacryloyl-, alkenyl- und / oder
15 haloalkylfunktionell sein kann. Die Siliconverbindung ist also entweder monofunktionell bezogen auf diese organischen Funktionalität oder sie ist multifunktionell, wenn mehrere dieser organischen Substituenten in einem Polyorganosiloxan vorliegen. Der Anwendungsfall, dem diese Zubereitungen dienen
20 sind Beschichtungen. Durch die Verwendung von Siliconen als Bindemittelbestandteil werden im Gegensatz zu den zuvor zitierten Schriften Eigenschaften wie Witterungsstabilität, Abriebfestigkeit, Gleiteigenschaften, etc. verbessert. Falls für die jeweiligen chemischen Vernetzungsreaktionen
25 Katalysatoren erforderlich sind, werden diese den Zubereitungen als Bestandteil zugesetzt. Mindestens 5% der Si-Atome müssen dabei eine organische Funktion tragen, da die Siliconverbindung ansonsten im Beschichtungsfilm unzureichend verankert ist.

30 US 2007/0142574 A1 beschreibt Epoxy-Silicon-Hybridharze für die Halbleiterherstellung, bei denen das Epoxidharz und das Siliconharz jeweils über Hydroxyfunktionen miteinander reagieren können. Die Reaktion wird durch Aluminiumkatalysatoren beschleunigt. Besonders vorteilhaft bei

dieser Erfindung ist, dass sich die Hybridmischungen ohne zusätzliche Verträglichkeitsvermittler herstellen lassen.

Der Stand der Technik beschreibt jeweils härtende Zubereitungen
5 aus komplementär funktionalisierten Zubereitungsbestandteilen. Katalysatoren oder weitere Härtungsmechanismen (z.B. Dual Cure) über den der chemischen Umsetzung der beiden komplementär funktionalisierten Komponenten hinaus, sind dabei nur durch Zusatz weiterer Komponenten zur Zubereitung und damit einer
10 Erhöhung der Komplexität der Formulierungsarbeit möglich.

Aufgabe der Erfindung ist es, den Stand der Technik zu verbessern und insbesondere Polyorganosiloxane zur Verfügung zu stellen, die reaktiv gegenüber komplementär funktionalisierten
15 Molekülen sind und vorzugsweise zum Einsatz in Anwendungen kommt, wo Härtungsreaktionen der eingesetzten Komponenten durch chemische Reaktionen eine Bedingung für die bestimmungsgemäße Funktion der jeweiligen Zubereitung sind. Zusätzlich ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung Verbindungen
20 bereitzustellen, die es erlauben nach mehreren Mechanismen chemisch härten und reagieren zu können, gegebenenfalls auch die Umsetzung einer funktionellen Gruppe der erfindungsgemäßen Verbindung mit einer komplementären organischen Funktion eines anderen Zubereitungsbestandteils katalysieren zu können, ohne
25 dass hierfür die Zugabe zusätzlicher Katalysatoren erforderlich ist, und gegebenenfalls auch mit sich selbst über einen der verfügbaren Reaktionsmechanismen härten zu können.

Gegenstand der Erfindung sind Polyorganosiloxane nach Anspruch
30 1.

Die vorliegende Erfindung betrifft vorzugsweise Polyorganosiloxane, die mindestens zwei verschiedene organische Funktionen je Molekül tragen, wobei diese ausgewählt werden aus
35 der Gruppe Carbinol-, primären, sekundären oder tertiären

Aminogruppe, Diamino-, Triamino-, Carbonsäure-, Aldehyd-, Keto-,
β-Ketoamin-, Carbonsäureanhydrid-, Carbonsäureester-,
Carbonsäureamid-, Vinyl-, Phosphonsäure-,
Phosphonsäureesterfunktion, Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppel-
5 oder Dreifachbindung, wobei die olefinische Doppelbindung auch
Bestandteil einer (Meth)acrylfunktion sein kann, wobei stets
immer nur eine Sorte olefinischer Doppelbindung oder C-C-
Dreifachbindung in Kombination mit einer anderen
organofunktionellen Gruppe aus der angegebenen Auswahl vorliegt,
10 und eine der mindestens zwei verschiedenen organofunktionellen
Gruppen vorzugsweise eine Carbonsäurefunktion ist und die
erfindungsgemäßen organischen Funktionen von siliziumgebundenen
Wasserstoff-, Alkyloxy- oder Aryloxyfunktionen oder
Hydroxyfunktionen, die zusätzlich vorliegen können, verschieden
15 sind. Die organischen Funktionen können sowohl direkt an
Silizium gebunden vorliegen, als auch Bestandteil von
siliziumgebundenen Kohlenwasserstoffresten sein, so dass sie
nicht direkt an ein Siliziumatom gebunden sind.

20 Bevorzugt ist beim erfindungsgemäßen Polyorganosiloxan, dass
eine der zumindest zwei verschiedenen organofunktionellen
Gruppen eine Carbonsäurefunktion aufweist.

Bevorzugt ist beim erfindungsgemäßen Polyorganosiloxan, dass
25 eine weitere der zumindest zwei verschiedenen
organofunktionellen Gruppen eine Aminogruppe, eine Gruppe mit
einer olefinischen Doppelbindung oder einer Dreifachbindung
oder eine phosphonatfunktionelle Gruppe vorhanden ist.

30 Der besondere Vorteil bei der Verwendung solcher mindestens
zwei verschiedene organische Funktionen tragenden
Polyorganosiloxane besteht darin, dass diese mehrere Funktionen
in der Anwendung oder während eines Aushärtprozesses
gleichzeitig bieten, beispielsweise zwei verschiedene
35 Härtungsmechanismen (Dual Cure Verhalten), also beispielsweise

eine radikalische Vernetzung durch eine ungesättigte C-C-Bindung zusätzlich zur Addition einer Carbonsäureanhydridfunktion an eine Epoxyfunktion, oder eine Kondensation durch eine Carbonsäurefunktion zusätzlich zur
5 michaelanalogen Addition einer ebenfalls im erfindungsgemäßen Polyorganosiloxan vorhandenen Acrylatfunktion mit einem Amin, etc. Außerdem bieten diese Polyorganosiloxane den Vorteil, dass gegebenenfalls katalytisch wirkende organische Funktionen neben reaktiven im gleichen Molekül vorliegen, so kann beispielsweise
10 ein tertiäres Amin neben einer Carbonsäure die Reaktion der Carbonsäurefunktion mit einer Epoxyfunktion beschleunigen. Eine Phosphonsäuregruppe, die zusätzlich zu beispielsweise einer Carbonsäurefunktion im Molekül vorliegen kann, kann zu einer Haftungsverbesserung einer erfindungsgemäßen
15 Polyorganosiloxan enthaltenden Beschichtung zu einem metallischen Untergrund führen und den Korrosionsschutz erhöhen, während die Carbonsäurefunktion mit beispielsweise einer Epoxyfunktion reagiert.

20 Ein bevorzugter Gegenstand der Erfindung sind Polyorganosiloxane oder Gemische derselben, aufgebaut aus Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (1):



25

wobei

die Reste **B¹** (organisches Copolymer) unabhängig voneinander einen Wasserstoff-, Hydroxy-, Alkoxy- oder Aryloxyrest mit bis
30 zu 18 C-Atomen bedeuten,

oder einen C1- bis C12-Kohlenwasserstoffrest oder einen polymeren Kohlenwasserstoffrest bedeuten, der vorzugsweise einen organofunktionellen Rest aus der Gruppe Carbinolrest,
35 Carbonsäurerest, Carbonsäureamidrest, Carbonsäureanhydridrest,

primäre, sekundäre oder tertiäre Amino-, Diamino- oder Triaminoreste, Phosphonsäurerest, Phosphonsäureesterrest, Carbonsäureesterrest, einen Aldehyd-, einen Keto-, einen β -Ketoamin-, oder einen olefinisch oder acetylenisch ungesättigten C2 - C18 Rest enthält, wobei der olefinisch oder acetylenisch ungesättigte Rest eine oder mehrere olefinisch oder acetylenisch ungesättigte Gruppen besitzen kann, wobei diese nicht kummuliert sind, also z.B. kein Keten und wobei die olefinische Doppelbindung auch Bestandteil einer (Meth)acrylfunktion sein kann, wobei stets immer nur eine Sorte olefinischer Doppelbindung oder C-C-Dreifachbindung in Kombination mit einer anderen organofunktionellen Gruppe aus der hier benannten Gruppe in einem Polyorganosiloxan aus Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (1) vorliegt,

wobei die genannten organofunktionellen Reste auch direkt an ein Siliziumatom gebunden vorliegen können,

und es auch möglich ist, dass in einem Rest B¹ zwei solcher organofunktioneller Gruppen enthalten sind,

wobei polymere Kohlenwasserstoffreste B¹ ein- oder zweiwertige Polymerreste aus ethylenisch ungesättigten Monomeren bedeuten oder

einen Copolymerrest B¹ von ethylenisch ungesättigten Monomeren und von ethylenisch funktionalisierten Nanopartikeln, erhältlich mittels radikalisch initiiert Polymerisation von

1.) einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe umfassend Vinylester, (Meth)acrylsäureester, Vinylaromaten, Olefine, 1,3-Diene, Vinylether und Vinylhalogenide und gegebenenfalls weiteren damit copolymerisierbaren Monomeren wie Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure,

und im Falle, dass es sich bei dem Rest B^1 um einen Copolymerrest aus ethylenisch ungesättigten Monomeren und ethylenisch funktionalisierten Partikeln handelt in Gegenwart von

5

2) mindestens einem Partikel P mit einem mittleren Durchmesser von vorzugsweise ≤ 1000 nm, welches mit ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Gruppen funktionalisiert ist, dadurch gekennzeichnet, dass

10

2.1) als Partikel P ein oder mehrere aus der Gruppe der Metalloxide und Halbmetalloxide eingesetzt werden, und/oder

2.2) als Partikel P vorzugsweise Siliconharze eingesetzt werden, welche aus Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel $[R^4_{(a+b)}SiO_{(4-a-b)/2}]$ (II) aufgebaut sind, wobei R^4 gleich oder verschieden ist, und Wasserstoff-, Hydroxy-, sowie Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkoxy- oder Aryloxyreste bedeutet, mit jeweils bis zu 18 C-Atomen, welche gegebenenfalls substituiert sein können,

20

a und b ganze Zahlen im Wert von 0, 1, 2 oder 3 sind, wobei für mindestens 20% der angegebenen Wiederholungseinheiten $a + b = 1$ oder 0 ist, und für nicht mehr als 60% der Wiederholungseinheiten 0 bedeutet und

25

2.3) vorzugsweise ein Polydiorganosiloxan der allgemeinen Formel $[R^8_{(a+b)}SiO_{(4-a-b)/2}]$, bedeutet, wobei R^8 einen Hydroxy-, einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkoxy- oder Aryloxyrest bedeutet und bis auf das terminale Siliziumatom $a + b = 2$ ist, für die terminalen Siliziumatome bedeutet $a + b = 3$,

30

wobei 2.1), 2.2) und 2.3) vorzugsweise jeweils mit einem oder mehreren α -Organosilanen der allgemeinen Formel $(R^1O)_{3-n}(R^2)_nSi-(CR^3)_2-X$ (I) funktionalisiert werden, wobei R^1 für Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder einen

35

Arylrest steht, R^2 und R^3 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen Arylrest stehen, n die Werte 0, 1 oder 2 bedeuten kann, und X ein Rest mit 2 bis 20 Kohlenwasserstoffatomen mit
5 einer ethylenisch ungesättigten Gruppe ist,

mit der Maßgabe, dass entweder ein Rest B^1 zwei verschiedene organofunktionelle Gruppen aus der oben angegebenen Auswahl enthält oder stets mindestens zwei Reste B^1 pro Molekül
10 voneinander verschiedene organofunktionelle Gruppen bedeuten, oder solche enthalten,

was für den Fall, dass eine der mindestens zwei verschiedenen organofunktionellen Gruppen oder die mindestens zwei
15 verschiedenen organofunktionellen Gruppen Bestandteil eines Polymer- oder Copolymerrestes B^1 sind, bedeutet, dass diese eine Art oder mindestens zwei Arten olefinisch ungesättigte Monomere enthalten müssen, die außer der olefinisch ungesättigten Funktion noch eine weitere organische Funktion
20 tragen, die bei dem Polymerisationsvorgang nicht verbraucht werden und in dem Polyorganosiloxan als reaktive Funktion verfügbar sind, wobei für den Fall, dass die mindestens zwei verschiedenen organofunktionellen Gruppen beide in Polymer- oder Copolymerresten enthalten sind, mindestens zwei solcher
25 olefinisch ungesättigter Monomere mit unterschiedlichen organischen Funktionen vorhanden sein müssen, so dass stets gewährleistet ist, dass in dem erfindungsgemäßen Polyorganosiloxan mindestens zwei unterschiedliche organische Funktionen vorhanden sind, die nicht siliziumgebundener
30 Wasserstoff und / oder eine siliziumgebundene Hydroxy-, Alkoxy- und / oder Aryloxyfunktion sind, wobei die Reste B^1 in dem Falle, dass es sich um zweiwertige Polymer- oder Copolymerreste handelt, zwei Siliziumatome miteinander verbinden,

A¹ einen Wasserstoff- oder Kohlenwasserstoffrest, der vorzugsweise bis zu 18 C-Atome enthält und zusätzlich Heteroatome, ausgewählt aus O-, S, Si, Cl, F, Br, P oder N-Atomen, enthalten kann, bedeutet, wobei der Rest **A¹** auch über
5 ein Heteroatom an das Siliziumatom gebunden sein kann, und
z und **p** die Werte 0, 1, 2 oder 3, besitzt, wobei für mindestens 20% der Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (1) $z + p = 1$ oder 0 ist und $z + p$ für nicht mehr als 60% der
10 Wiederholungseinheiten 0 ist.

Beispiele für bevorzugte Reste **A¹** sind vorzugsweise lineare und verzweigte Alkyl und Alkoxyreste mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, wobei als Alkylreste Methyl, Ethyl, iso- und
15 n-Propyl und iso- und n-Octyl besonders bevorzugt sind. Als Alkoxyreste sind Methoxy, Ethoxy und iso- und n-Propoxy besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane sind vorzugsweise
20 sowohl über ihre organischen Funktionen als auch über die gegebenenfalls vorhandenen Wasserstoff-, Hydroxy-, Aryl- und / oder Alkyloxyfunktionen reaktiv gegenüber komplementär funktionalisierten Molekülen und dienen vorzugsweise zum Einsatz in Anwendungen, wo Härtingsreaktionen der eingesetzten
25 Komponenten durch chemische Reaktionen eine Bedingung für die bestimmungsgemäße Funktion der jeweiligen Zubereitung ist.

Beispiele für Alkoxy- und Aryloxyreste **B¹** sind vorzugsweise Methoxy, Ethoxy, n-Propyloxy, iso-Propyloxy, n-Butyloxy, iso-
30 Butyloxy, isomere Pentyl-, Hexyl-, Heptyl und Octyloxyreste. Bevorzugt sind Methoxy, Ethoxy und isomere Octyloxyreste.

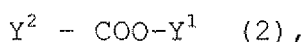
Beispiele für Carbonsäurereste sind solche der allgemeinen Formel (2)



wobei Y^1 vorzugsweise eine chemische Bindung oder einen
zweiwertigen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest
5 bedeutet mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen, wobei Y^1 auch
Heteroatome enthalten kann und das vom Rest Y^1 unmittelbar an
das Silizium gebundene Atom ein Kohlenstoff- oder ein
Sauerstoffatom sein kann. Heteroatome können insbesondere
dadurch in den Rest Y^1 eingebracht werden, dass die Reaktion,
10 die zur Anbindung der Carbonsäurefunktion an das
Polyorganosiloxan führt, zwischen komplementären
organofunktionellen Gruppen am Polyorganosiloxan und dem
organischen Träger der Carbonsäurefunktion stattfindet.
Heteroatome enthaltende vorzugsweise Fragmente, die in dem Rest
15 Y^1 typischerweise enthalten sein können, sind
-N(R)-C(=O)-, -C-O-C-, -N(R)-, -C(=O)-, -O-C(=O)-, -S-,
-O-C(=O)-O-, -N(R)-C(=O)-N(R)-, wobei unsymmetrische Reste in
beiden möglichen Richtungen in den Rest Y^1 eingebaut sein
können.

20

Beispiele für Carbonsäureesterreste sind vorzugsweise solche
der allgemeinen Formel (2)



25

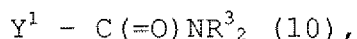
wobei Y^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest
bedeutet mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen, wobei Y^2 auch
Heteroatome enthalten kann. Der Rest Y^2 kann insbesondere
weitere organische Funktionen enthalten wie Doppelbindungen,
30 Säure oder Aminreste. Wird Y^2 z.B. durch Ringöffnung und
Kondensation eines Maleinsäureanhydrids an eine Silanolfunktion
erzeugt, so würde Y^2 einen Rest der Form (cis)-C=C-COOH
bedeuten, und Y^1 eine chemische Bindung oder einen zweiwertigen
linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest bedeuten mit
35 bis zu 18 Kohlenstoffatomen, wobei Y^1 auch Heteroatome

- enthalten kann und das vom Rest Y^1 unmittelbar an das Silizium gebundene Atom ein Kohlenstoff- oder ein Sauerstoffatom sein kann. Heteroatome können insbesondere dadurch in den Rest Y^1 eingebracht werden, dass die Reaktion, die zur Anbindung der Carbonsäurefunktion an das Polyorganosiloxan führt, zwischen komplementären organofunktionellen Gruppen am Polyorganosiloxan und dem organischen Träger der Carbonsäurefunktion stattfindet. Heteroatome enthaltende Fragmente, die in dem Rest Y^1 typischerweise enthalten sein können, sind
- 10 $-N(R)-C(=O)-$, $-C-O-C-$, $-N(R)-$, $-C(=O)-$, $-O-C(=O)-$, $-S-$, $-O-C(=O)-O-$, $-N(R)-C(=O)-N(R)-$, wobei unsymmetrische Reste in beiden möglichen Richtungen in den Rest Y^1 eingebaut sein können.
- 15 Der Carbonsäureesterrest kann auch vorzugsweise umgekehrt gebunden vorliegen, also ein Rest der Form
- $Y^1 - COOY^3$ sein,
- 20 wobei Y^1 eine chemische Bindung oder einen zweiwertigen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest bedeutet mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen, wobei Y^1 auch Heteroatome enthalten kann und das vom Rest Y^1 unmittelbar an das Silizium gebundene Atom ein Kohlenstoff- oder ein Sauerstoffatom sein
- 25 kann. Heteroatome können insbesondere dadurch in den Rest Y^1 eingebracht werden, dass die Reaktion, die zur Anbindung der Carbonsäurefunktion an das Polyorganosiloxan führt, zwischen komplementären organofunktionellen Gruppen am Polyorganosiloxan und dem organischen Träger der Carbonsäurefunktion stattfindet. Heteroatome enthaltende Fragmente, die in dem Rest Y^1 typischerweise enthalten sein können, sind vorzugsweise :
- 30 $-N(R)-C(=O)-$, $-C-O-C-$, $-N(R)-$, $-C(=O)-$, $-O-C(=O)-$, $-S-$, $-O-C(=O)-O-$, $-N(R)-C(=O)-N(R)-$, wobei unsymmetrische Reste in beiden möglichen Richtungen in den Rest Y^1 eingebaut sein
- 35 können.

Y^3 bedeutet vorzugsweise einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen, wobei Y^3 auch Heteroatome enthalten kann.

5

Beispiele für Carbonsäureamidreste sind solche der Formel (10)

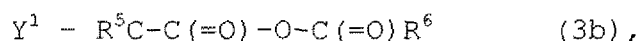
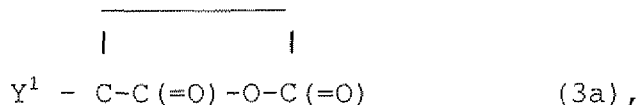


10 wobei die Reste R^3 unabhängig voneinander vorzugsweise ein Wasserstoffatom oder einen gegebenenfalls Fluor-, Chlor- oder Brom-substituierten C_1 - bis C_{18} -Kohlenwasserstoffrest bedeuten, vorzugsweise einen C_1 -, C_2 -, C_3 -, C_4 -, C_5 - oder C_6 -Kohlenwasserstoffrest und

15 Y^1 die gleiche Bedeutung hat, wie oben angegeben.

Beispiele für Carbonsäureanhydridreste sind vorzugsweise solche der allgemeinen Formeln (3a) oder (3b)

20



25

wobei Y^1 die oben angegebene Bedeutung hat und R^5 und R^6 unabhängig voneinander vorzugsweise jeweils einen C_1 - C_8 Kohlenwasserstoffrest bedeuten, der gegebenenfalls Heteroatome enthalten kann.

30

Bevorzugte Beispiele für Aminogruppen enthaltende Reste **B¹** sind solche der allgemeinen Formel (6)

35



in der

R⁷ die Bedeutung von **Y¹** besitzt und vorzugsweise einen zweiwertigen C₁-, C₂-, C₃-, C₄-, C₅- oder C₆-Kohlenwasserstoffrest bedeutet,

5 **R⁸** und **R⁹** ein Wasserstoffatom oder einen gegebenenfalls Fluor-, Chlor- oder Brom-substituierten C₁- bis C₁₈-Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise C₁-, C₂-, C₃-, C₄-, C₅- oder C₆-Kohlenwasserstoffrest,

c eine ganze Zahl mit einem Werte ≥ 1 bedeutet, und ,

10 **d** die Werte 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeuten.

Beispiele für bevorzugte Aminogruppen enthaltende Reste **B¹** sind vorzugsweise die Reste Aminoethyl-aminopropyl, Aminoethyl-

15 aminoethyl-aminopropyl, N-Methylaminopropyl, N-(n-Butyl)aminopropyl, N-(n-Hexyl)aminopropyl, N-Cyclohexylaminopropyl, N-Phenylaminopropyl, Aminopropyl, N-Phenylaminomethyl, N-Cyclohexylaminomethyl, N-(n-Butyl)aminomethyl, N-(n-Hexyl)aminomethyl, N-Methylaminomethyl, wobei diese Beispiele illustrierend keineswegs jedoch

20 einschränkend zu verstehen sind. Bevorzugt sind Aminoethyl-aminopropyl, Aminoethyl-aminoethyl-aminopropyl, N-Methylaminopropyl, N-(n-Butyl)aminopropyl, N-(n-Hexyl)aminopropyl, N-Cyclohexylaminopropyl, N-Phenylaminopropyl, Aminopropyl, N-Phenylaminomethyl, N-

25 Cyclohexylaminomethyl, besonders bevorzugt sind Aminoethyl-aminopropyl, Aminoethyl-aminoethyl-aminopropyl.

Beispiele für Phosphonsäurereste und Phosphonsäureesterreste sind vorzugsweise solche der allgemeinen Formel (7)

30



wobei die Reste **R¹** vorzugsweise unabhängig voneinander Wasserstoff- oder Kohlenwasserstoffreste bedeuten, mit bis zu

35 18 Kohlenstoffatomen. Bevorzugte Phosphonsäurereste sind

solche, bei denen R¹ Wasserstoff bedeutet. Bevorzugte Phosphonsäureesterreste sind solche, bei denen R¹ Methyl oder Ethyl bedeutet.

- 5 Zur Herstellung polymerer oder copolymerer Reste B¹ geeignete Vinylester sind vorzugsweise solche von Carbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen. Bevorzugt werden Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyl Laurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von α -
10 verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9^R oder VeoVa10^R (Handelsnamen der Firma Resolution). Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

- Zur Herstellung polymerer oder copolymerer Reste B¹ geeignete
15 Monomeren aus der Gruppe Acrylsäureester oder Methacrylsäureester sind vorzugsweise Ester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen. Bevorzugte Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat,
20 Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylacrylat, iso-Butylmethacrylat, t-Butylacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Norbornylacrylat. Besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, t-
25 Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, und Norbornylacrylat.

Als Vinylaromaten bevorzugt sind Styrol, alpha-Methylstyrol, die isomeren Vinyltoluole und Vinylxylole sowie Divinylbenzole. Besonders bevorzugt ist Styrol.

30

Unter den Vinylhalogenverbindungen sind vorzugsweise Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, ferner Tetrafluorethylen, Difluorethylen, Hexylperfluorethylen, 3,3,3-Trifluorpropen, Perfluorpropylvinylether, Hexafluorpropylen,

Chlortrifluorethylen und Vinylfluorid zu nennen. Besonders bevorzugt ist Vinylchlorid.

Ein bevorzugter Vinylether ist beispielsweise Methylvinylether.

- 5 Die bevorzugten Olefine sind Ethen, Propen, 1-Alkylethene sowie mehrfach ungesättigte Alkene, und die bevorzugten Diene sind 1,3-Butadien und Isopren. Besonders bevorzugt sind Ethen und 1,3-Butadien.
- 10 Beispiele für weitere Monomere, die eingesetzt werden können sind vorzugsweise ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure und Maleinsäure; ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide und -nitrile, vorzugsweise Acrylamid und
- 15 Acrylnitril; Mono- und Diester der Fumarsäure und Maleinsäure wie die Diethyl-, und Diisopropylester sowie Maleinsäureanhydrid, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren bzw. deren Salze, vorzugsweise Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure, ethylenisch ungesättigte
- 20 Phosphonsäuren bzw. deren Salze und Ester. Weitere Beispiele sind vorvernetzende Comonomere wie mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere, beispielsweise Divinyladipat, Diallylmaleat, Allylmethacrylat oder Triallylcyanurat, oder nachvernetzende Comonomere, beispielsweise
- 25 Acrylamidoglykolsäure (AGA), Methylacrylamidoglykolsäuremethylester (MAGME), N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcarbamat, Alkylether wie der Isobutoxyether oder Ester des N-Methylolacrylamids, des N-Methylolmethacrylamids
- 30 und des N-Methylolallylcarbamats. Geeignet sind auch epoxidfunktionelle Comonomere wie Glycidylmethacrylat und Glycidylacrylat. Genannt seien auch Monomere mit Hydroxy- oder CO-Gruppen, beispielsweise Methacrylsäure- und Acrylsäurehydroxyalkylester wie Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-
- 35 oder Hydroxybutylacrylat oder -methacrylat sowie Verbindungen

wie Diacetonacrylamid und Acetylacetoxyethylacrylat oder -methacrylat.

Geeignete Partikel P zur Herstellung copolymerer Reste B¹ sind
5 vorzugsweise auch solche der Gruppe Siliziumoxide und Metalloxide. Bei den Metalloxiden sind die Oxide der Metalle Aluminium, Titan, Zirkonium, Tantal, Wolfram, Hafnium, Zink und Zinn bevorzugt. Bei den Siliciumoxiden werden kolloidale Kieselsäure, pyrogene Kieselsäure, gefällte Kieselsäure,
10 Kieselsole und Siliconharze besonders bevorzugt. Bei den Metalloxiden sind Aluminiumoxide wie Korund, Aluminiummischoxide mit anderen Metallen und/oder Silicium, Titanoxide, Zirkonoxide, Eisenoxide besonders bevorzugt.

15 Aus dem Bereich der Siliconharze sind solche geeignet, die aus einer beliebigen Kombination von M-Einheiten (R_3SiO-), D-Einheiten ($-OSiR_2O-$), T-Einheiten ($RSiO_3^{3-}$) und Q-Einheiten (SiO_4^{4-}) bestehen, mit der Maßgabe, dass stets T- und/oder Q-Einheiten enthalten sind und ihr Anteil an den Einheiten, die
20 das Siliconharz aufbauen, in Summe mindestens 20 Mol-% beträgt und bei Vorlage jeweils nur einer dieser Einheiten ihr Anteil jeweils mindestens 20 Mol-% ist.

Am meisten bevorzugte Siliconharze sind solche, die sich im
25 Wesentlichen nur aus M und Q Einheiten oder nur aus D und T-Einheiten oder nur aus T-Einheiten aufbauen.

Die Partikel P besitzen bevorzugt einen mittleren Durchmesser von 1 nm bis 100 μm , besonders bevorzugt 1 nm bis 10 μm , wobei
30 die Teilchengröße durch Transmissionselektronenmikroskopie der erhaltenen Dispersionen oder der aus den Dispersionen erhältlichen Filme bestimmt wird.

Zusätzlich können in die copolymeren Resten B¹ noch
35 vorzugsweise Silane der allgemeinen Formel $(R^5)_{4-m}-Si-(OR^6)_m$ (8)

eingebunden beziehungsweise einpolymerisiert sein, wobei m vorzugsweise eine Zahl im Wert von 1, 2, 3 oder 4 bedeutet, R⁵ vorzugsweise ein organofunktioneller Rest ist, ausgewählt aus der Gruppe Alkoxyrest und Aryloxyrest mit jeweils 1 bis 12 C-Atomen, Phosphonsäuremonoesterrest, Phosphonsäurediesterrest, Phosphonsäurerest, Methacryloyloxyrest, Acryloyloxyrest, Vinylrest, Mercaptoest, Isocyanatoest, wobei der Isocyanatoest gegebenenfalls zum Schutze vor chemischen Reaktionen reaktionsblockiert sein kann, Hydroxyrest, Hydroxyalkylrest, Vinylrest, Epoxyrest, Glycidylrest, Morpholinrest, Piperazinrest, einen primären, sekundären oder tertiären Aminrest mit einem oder mehreren Stickstoffatomen, wobei die Stickstoffatome durch Wasserstoff oder einwertige aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffreste substituiert sein können, Carbonsäurerest, Carbonsäureanhydridrest, Aldehydrest, Urethanrest, Harnstoffrest, wobei der Rest R⁵ unmittelbar am Siliciumatom gebunden sein kann oder durch eine Kohlenstoffkette von 1 bis 6 C-Atomen davon getrennt sein kann und R⁶ einen einwertigen linearen oder verzweigten aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest oder einen einwertigen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit jeweils 1 bis 12 C-Atomen, oder einen Rest -C(=O)-R⁷ bedeutet, wobei R⁷ einen einwertigen linearen oder verzweigten aliphatischen oder einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit jeweils 1 bis 12 C-Atomen oder einen einwertigen aromatischen Kohlenwasserstoffrest bedeutet. Das ausgewählte Silan oder gegebenenfalls die ausgewählten Silane können in nicht hydrolysierter Form, in hydrolysierter Form oder in hydrolysierter und teilkondensierter oder hydrolysierter und kondensierter Form oder in einem Gemisch dieser Formen vorliegen.

Die organofunktionellen Reste B¹ können vorzugsweise in das Polyorganosiloxan beispielsweise eingeführt werden, indem man

eine geeignete Vorstufe des Polyorganosiloxans mit organofunktionellen Silanen umgesetzt. So können zum Beispiel alkoxyfunktionelle oder silanolfunktionelle Polyorganosiloxane mit alkoxy- oder hydroxyfunktionellen Silanen oder alkoxy- und / oder hydroxyfunktionellen Hydrolyseprodukten derselben nach Art einer Kondensationsreaktion umgesetzt werden, so dass die organofunktionellen Silane oder deren Hydrolyseprodukte durch Si-O-Si Bindungen an das alkoxy- und / oder hydroxyfunktionelle Polyorganosiloxan gebunden vorliegen. Ebenso ist es denkbar ein organisches Molekül mit einem Polyorganosiloxan umzusetzen. Dabei muss das organische Molekül, das die in das Polyorganosiloxan einzuführende organofunktionelle Gruppe trägt außer dieser noch eine weitere funktionelle Gruppe besitzen, mit der es mit dem Polyorganosiloxan reagieren kann. Das Polyorganosiloxan seinerseits muss selbst über eine funktionelle Gruppe verfügen, mit der es mit dem organischen Molekül reagieren kann. So ist es beispielsweise denkbar, dass ein dicarbonsäurefunktionelles organisches Molekül mit einem carbinol- oder silanolfunktionellen Polyorganosiloxan zur Reaktion gebracht wird, wobei eine der beiden Carbonsäuregruppen des organischen Moleküls verbraucht wird, während die andere unverbraucht zurückbleibt. Dasselbe wäre mit einem Carbonsäureanhydrid denkbar, beispielsweise mit einem Bernsteinsäureanhydrid oder Maleinsäureanhydrid, wobei hierbei nach Bildung eines Halbesters ebenfalls eine unverbrauchte Carbonsäuregruppe zurückbleibt. Das organische Molekül wäre in beiden Fällen über eine Esterbindung an das Polyorganosiloxan gebunden. Reaktionen zwischen komplementären organischen Gruppen sind in der Literatur hinreichend beschrieben, weswegen an dieser Stelle auf das publizierte Wissen und dessen Anwendung verwiesen wird, was die Einführung funktioneller Gruppen auf diesem Wege angeht.

Der zweite Weg, auf dem funktionelle Gruppen in die erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane eingeführt werden können,

besteht darin diese als Bestandteil eines polymeren oder copolymeren Restes B¹ einzuführen. Dazu muss man geeignete Monomere auswählen, die einerseits eine olefinisch ungesättigte Gruppe besitzen und andererseits eine organische Funktion, die während der radikalischen Polymerisation nicht verbraucht wird.
5 Ein solches Monomer kann beispielsweise Acrylsäure sein oder Glycidylmethacrylat. Weitere sind weiter oben im Text angegeben.

- 10 Die Polyorganosiloxane, die einen polymeren oder copolymeren Rest B¹ besitzen, können auch als siliconorganische Hybride bezeichnet werden.

Die erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane werden vorzugsweise zur Herstellung von Beschichtungen, als Bestandteil von Zubereitungen und zur Herstellung von Zubereitungen für Beschichtungen verwendet.
15

Außer für Beschichtungen und zur Herstellung von Zubereitungen für Beschichtungen eignen sich die erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane auch für eine ganze Reihe anderer Einsatzzwecke.
20

Die erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane eignen sich besonders gut zum Einsatz in korrosionsschützenden Zubereitungen. Insbesondere sind sie geeignet zur Verwendung als Bindemittel für hochtemperaturbeständigen Korrosionsschutz und sogenannte Protective Coatings, also Beschichtungen, die auf Metall aufgebracht werden, die bei Umgebungsbedingungen aushärten, insbesondere ohne Anwendung erhöhter Temperatur und die die Aufgabe haben das Metallsubstrat gegen Witterungseinflüsse und Korrosion zu schützen und gleichzeitig dekorativ zu sein.
25
30

Außer zum Zwecke der Beschichtung von Metallen können die erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane auch zur Manipulation von
35

weiteren Eigenschaften von Zubereitungen die die
erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane enthalten oder von
Festkörpern oder Filmen, die aus Zubereitungen erhalten werden,
die die erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane enthalten, dienen
5 wie z.B.:

- Steuerung des elektrischen Leitfähigkeit und des elektrischen Widerstandes
- Steuerung der Verlaufseigenschaften einer Zubereitung
- Steuerung des Glanzes eines feuchten oder gehärteten Filmes
10 oder eines Objektes
- Erhöhung der Bewitterungsbeständigkeit
- Erhöhung der Chemikalienresistenz
- Erhöhung der Farbtonstabilität
- Reduzierung der Kreidungsneigung
- 15 - Reduzierung oder Erhöhung der Haft- und Gleitreibung auf Festkörpern oder Filmen erhalten aus Zubereitungen, die erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane enthalten
- Stabilisierung oder Destabilisierung von Schaum in der Zubereitung, die die erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane
20 enthält
- Verbesserung der Haftung der Zubereitung, die erfindungsgemäße Polyorganosiloxane enthält, zu Substraten auf die die Zubereitung aufgetragen wird,
- Steuerung des Füllstoff- und Pigmentnetz- und -
25 dispergierverhaltens,
- Steuerung der rheologischen Eigenschaften der Zubereitung, die die erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane enthält,
- Steuerung der mechanischen Eigenschaften, wie z.B.
Flexibilität, Kratzfestigkeit, Elastizität, Dehnbarkeit,
30 Biegefähigkeit, Reißverhalten, Rückprallverhalten, Härte, Dichte, Weiterreißfestigkeit, Druckverformungsrest, Verhalten bei verschiedenen Temperaturen, Ausdehnungskoeffizient, Abriebfestigkeit sowie weiterer Eigenschaften wie der Wärmeleitfähigkeit, Brennbarkeit, Gasdurchlässigkeit,
35 Beständigkeit gegen Wasserdampf, Heißluft, Chemikalien,

Bewitterung und Strahlung, der Sterilisierbarkeit, von Festkörpern oder Filmen erhältlich aus der Zubereitung die die erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane enthält

- Steuerung der elektrischen Eigenschaften, wie z.B.
5 dielektrischer Verlustfaktor, Durchschlagfestigkeit, Dielektrizitätskonstante, Kriechstromfestigkeit, Lichtbogenbeständigkeit, Oberflächenwiderstand, spezifischer Durchschlagswiderstand,
- Flexibilität, Kratzfestigkeit, Elastizität, Dehnbarkeit,
10 Biegefähigkeit, Reißverhalten, Rückprallverhalten, Härte, Dichte, Weiterreißfestigkeit, Druckverformungsrest, Verhalten bei verschiedenen Temperaturen von Festkörpern oder Filmen erhältlich aus der Zubereitung die die erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane enthält.

15

- Beispiele für Anwendungen, in denen die erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane eingesetzt werden können, um die oben bezeichneten Eigenschaften zu manipulieren, sind die Herstellung von Beschichtungsstoffen und Imprägnierungen und
20 daraus zu erhaltende Beschichtungen und Überzüge auf Substraten, wie Metall, Glas, Holz, mineralisches Substrat, Kunst- und Naturfasern zur Herstellung von Textilien, Teppichen, Bodenbelägen, oder sonstigen aus Fasern herstellbaren Gütern, Leder, Kunststoffe wie Folien,
- 25 Formteilen. Die erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane können in Zubereitungen bei entsprechender Auswahl der Zubereitungskomponenten außerdem als Additiv zum Zwecke der Entschäumung, der Verlaufsförderung, Hydrophobierung, Hydrophilierung, Füllstoff- und Pigmentdispergierung,
- 30 Füllstoff- und Pigmentbenetzung, Substratbenetzung, Förderung der Oberflächenglätte, Reduzierung des Haft- und Gleitwiderstandes auf der Oberfläche der aus der additivierten Zubereitung erhältlichen ausgehärteten Masse eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane können in flüssiger
- 35 oder in ausgehärteter fester Form in Elastomermassen

eingearbeitet werden. Hierbei kann sie zum Zwecke der Verstärkung oder zur Verbesserung anderer Gebrauchseigenschaften wie der Steuerung der Transparenz, der Hitzebeständigkeit, der Vergilbungsneigung, der
5 Bewitterungsbeständigkeit eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung besitzen die erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane in Beschichtungen für Metallsubstrate. Siliconharze werden in den Bereichen Protective Coatings und
10 OEM (original equipment manufacture) Metallbeschichtungen wie beispielsweise Metallbandbeschichtungen (Coil Coatings) schon lange eingesetzt, um die Langlebigkeit der Beschichtung unter Beitterungsbedingungen zu verbessern. Grundsätzlich gibt es zwei Möglichkeiten wie Siliconharze in die entsprechenden
15 Beschichtungszubereitungen eingebracht werden. Zum einen werden die organischen Harze mit den Siliconharzen verkocht, das heißt ein siliconorganisches Harz hergestellt, das dann mit Härtern und anderen Formulierungsbestandteilen gemischt und appliziert wird. Der zweite Weg besteht darin, die organofunktionellen
20 Siliconharze mit einem komplementär funktionalisierten organischen Harz zu mischen und die beiden miteinander ausreagieren zu lassen. Dabei ist vorher keine Verkochung nötig. Diese zweite Variante wird vor allem im Bereich Protective Coatings angewendet, wo die Aushärtung bei
25 Umgebungstemperatur stattfindet, während erstere Methode im Bereich Metallbandbeschichtungen üblich ist, wo bei deutlich erhöhter Temperatur innerhalb sehr kurzer Zeiten ausgehärtet wird. Carbonsäurefunktionen reagieren mit einer Reihe unterschiedlicher anderer organischer Funktionen, wobei die
30 Reaktionen entweder katalysiert bei Umgebungstemperatur stattfinden oder bei erhöhter Temperatur. Carbonsäurefunktionen bieten also die Option beide Methoden zu betreiben, um eine Siliconfunktionalisierung eines organischen Bindemittels zu gewährleisten.

Im Allgemeinen sind dabei 30% Silicongehalt im organischen Bindemittel ausreichend und die übliche Einsatzmenge. Mit weniger ist die erzielte Verbesserung der Langzeitstabilität unter Bewitterungsbedingungen in der Regel nicht ausreichend, mit mehr Silicon wird in der Regel eine Verschlechterung mechanischer oder sonstiger Eigenschaften beobachtet. Bei Holzbeschichtungen wird im Gegensatz dazu, bereits bei Zusatz von 10 oder 20 Gew.%, je nach Anwendungsfall, bereits eine sehr gute Verbesserung der Langzeitstabilität beobachtet, die oft den Anforderungen genügt.

Mischt man nun organofunktionelle Siliconharze mit organofunktionellen organischen Harzen ab, um durch die Reaktion zwischen ihnen ein siliconorganisches Polymer zu erzeugen, so kann man dabei so vorgehen, dass man das Silicon als Härter oder als Harz verwendet und es stöchiometrisch, bzw. unter oder überstöchiometrisch mischt, je nach dem erwünschten Effekt, den man gegebenenfalls erzielen will. Dabei ist es denkbar und in der Regel auch tatsächlich der Fall, dass man eine deutlich größere Menge Silicon verwendet als 30 Gew.%. Dies wird dadurch verursacht, dass die Funktionsdichte am Siliconbaustein nicht so hoch eingestellt werden kann, dass bei annähernd stöchiometrischem Einsatz eine geringere Menge ausreichend ist. Um den Silicongehalt auf die für Metallbeschichtungen zumeist ausreichenden 30 Gew.% zu reduzieren, ist hier der Einsatz von Gemischen des Siliconbausteins mit gleichartig funktionalisierten organischen Bestandteilen denkbar, die hinsichtlich ihrer Reaktivität sehr gut aufeinander abgestimmt sein müssen. Das heißt man kann beispielsweise ein aminofunktionelles Siliconharz mit einem aminofunktionellen organischen Härter mischen, der für eine gute Performance der Beschichtung in der Regel eine vergleichbare Reaktivität aufweisen muss. Das bringt in mehrfacher Hinsicht Kostenersparnisse. Zum einen durch den geringeren Siliconanteil, da Silicon in der Regel teurer ist

als eine organische Komponente und zum zweiten ist man bei der Synthese des Silicons nicht mehr darauf angewiesen eine möglichst hohe Funktionsdichte zu erzeugen, was die Herstellung des Siliconbausteins verteuert.

5

Beispiele:

Herstellung der erfindungsgemäßen Harze

10 **Beispiel 1 (Carboxylat-/Phosphonatfunktionell; Reaktion in Ethylacetat):**

15 150 g eines Siliconharzes, das aus 59% Ph-SiO₃/2-Einheiten und aus 41 mol-% Me₂SiO₂/2 Einheiten aufgebaut ist, wobei 25 mol-% der am Silizium gebundenen Sauerstoffatome Methylsubstituenten tragen, wird zusammen mit 10 g Vinyltrimethoxysilan und 14 g Acrylsäure in 350 g Essigsäureethylester gelöst vorgelegt und 1 h bei 50° C gerührt. Anschließend werden zu der homogenen Lösung 14 g Vinylphosphonsäure zugefügt und auf

20 Rückflussbedingungen erhitzt. Man dosiert über 2 Stunden 10 g einer 70% Lösung von tert.-Butyl-Perpivalat in Wasser zu. Anschließend wird noch 3 h bei 70°C nachgerührt. Man erhält eine Suspension des organisch modifizierten Harzes in Ethylacetat. Untersuchung per ¹H-NMR und ²⁹Si-NMR zeigt die

25 vollständige Polymerisation der Monomere und die Kondensation des Silans an.

Beispiel 2 (Carboxylat-/Aminfunktionell; Reaktion in Ethylacetat):

30

150 g eines Siliconharzes, das aus 59% Ph-SiO₃/2-Einheiten und aus 41 mol-% Me₂SiO₂/2 Einheiten aufgebaut ist, wobei 25 mol-% der am Silizium gebundenen Sauerstoffatome Methylsubstituenten tragen, werden zusammen mit 10 g Vinyltrimethoxysilan und 14 g

35 Acrylsäure in 350 g Essigsäureethylester gelöst vorgelegt und 1

h bei 50° C gerührt. Anschließend werden zu der homogenen Lösung 14 g Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA) zugefügt und auf Rückflussbedingungen erhitzt. Man dosiert über 2 Stunden 10 g einer 70% Lösung von tert.-Butyl-Perpivalat in Wasser zu.

5 Anschließend wird noch 3 h bei 70°C nachgerührt.

Man erhält eine Suspension des organisch modifizierten Harzes in Ethylacetat. Untersuchung per ¹H-NMR und ²⁹Si-NMR zeigt die vollständige Polymerisation der Monomere und die Kondensation des Silans an.

10

Beispiel 3 (Carboxylat-/Aminfunktionell; Reaktion in Toluol):

150 g eines Siliconharzes, das aus 59% Ph-SiO₃/2-Einheiten und aus 41 mol-% Me₂SiO₂/2 Einheiten aufgebaut ist, wobei 25 mol-%
15 der am Silizium gebundenen Sauerstoffatome Methylsubstituenten tragen, werden zusammen mit 10 g Vinyltrimethoxysilan und 14 g Acrylsäure in 350 g Toluol gelöst vorgelegt und 1 h bei 50° C gerührt. Anschließend werden zu der homogenen Lösung 14 g
20 Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA) zugefügt und auf 80°C erhitzt. Man dosiert über 2 Stunden 10 g einer 70% Lösung von tert.-Butyl-Perpivalat in Wasser zu. Anschließend wird noch 3 h bei 70°C nachgerührt.

Man erhält eine Suspension des organisch modifizierten Harzes in Toluol. Untersuchung per ¹H-NMR und ²⁹Si-NMR zeigt die
25 vollständige Polymerisation der Monomere und die Kondensation des Silans an.

Beispiel 4 (Carboxylat-/Phosphonatfunktionell; Reaktion in Toluol):

150 g eines Siliconharzes, das aus 59% Ph-SiO₃/2-Einheiten und aus 41 mol-% Me₂SiO₂/2 Einheiten aufgebaut ist, wobei 25 mol-%
35 der am Silizium gebundenen Sauerstoffatome Methylsubstituenten tragen, werden zusammen mit 10 g Vinyltrimethoxysilan und 14 g

Maleinsäureanhydrid in 350 g Toluol gelöst vorgelegt und 1 h bei 50° C gerührt. Anschließend werden zu der homogenen Lösung 14 g Vinylphosphonsäure zugefügt und auf 80°C erhitzt. Man dosiert über 2 Stunden 10 g einer 70% Lösung von tert.-Butyl-Perpivalat in Wasser zu. Anschließend wird noch 3 h bei 70°C nachgerührt.

Man erhält eine Suspension des organisch modifizierten Harzes in Toluol. Untersuchung per ¹H-NMR und ²⁹Si-NMR zeigt die vollständige Polymerisation der Monomere und die Kondensation des Silans an.

Beispiel 5 (Carboxylat-/Phosphonatfunktionell; Reaktion in Toluol):

15 150 g eines Siliconharzes, das zu gleichen Teilen aus SiO₄/2- und Me₃SiO₁/2-Einheiten besteht, wobei 3 Mol-% der Sauerstoffatome, die am Silizium gebunden vorliegen mit Ethoxygruppen substituiert sind, wobei die Ethoxygruppen an den SiO₄/2 Einheiten sitzen und weniger als 1 Mol-% der siliziumgebundenen Sauerstoffatome Wasserstoffsubstituenten tragen, werden zusammen mit 10 g Vinyltrimethoxysilan und 14 g Acrylsäure in 350 g Toluol gelöst vorgelegt und 1 h bei 50° C gerührt. Anschließend werden zu der homogenen Lösung 14 g Vinylphosphonsäure zugefügt und auf Rückflussbedingungen erhitzt. Man dosiert über 2 Stunden 10 g einer 70% Lösung von tert.-Butyl-Perpivalat in Wasser zu. Anschließend wird noch 3 h bei 70°C nachgerührt.

Man erhält eine Suspension des organisch modifizierten Harzes in Toluol. Untersuchung per ¹H-NMR und ²⁹Si-NMR zeigt die vollständige Polymerisation der Monomere und die Kondensation des Silans an.

Beispiel 6 (Amin-/Phosphonatfunktionell; Reaktion in Methoxypropylacetat):

150 g eines Siliconharzes, das aus 59% Ph-SiO₃/2-Einheiten und aus 41 mol-% Me₂SiO₂/2 Einheiten aufgebaut ist, wobei 25 mol-% der am Silizium gebundenen Sauerstoffatome Methylsubstituenten tragen, werden zusammen mit 10 g Vinyltrimethoxysilan und 14 g Vinylphosphonsäure in 350 g Methoxypropylacetat gelöst
5 vorgelegt und 1 h bei 50° C gerührt. Anschließend werden zu der homogenen Lösung 14 g Dimethylaminoethylmethacrylat zugefügt und auf 80°C erhitzt. Man dosiert über 2 Stunden 10 g einer 70% Lösung von tert.-Butyl-Perpivalat in Wasser zu. Anschließend
10 wird noch 3 h bei 70°C nachgerührt.

Man erhält eine Suspension des organisch modifizierten Harzes in Methoxypropylacetat. Untersuchung per ¹H-NMR und ²⁹Si-NMR zeigt die vollständige Polymerisation der Monomere und die Kondensation des Silans an.

15

Beispiel 7: Carbonsäureester-, carbonsäure-, vinylfunktionelles Siliconharz

200 g einer 75%-igen xylolischen Lösung eines
20 Methylphenylsiliconharzes, das zu 53 mol-% aus PhSiO₃/2-Einheiten und zu 47 mol-% aus Me₂SiO₂/2-Einheiten aufgebaut ist, und das 12,5 mol-% siliziumgebundene OH-Gruppen sowie 1,1 mol-% siliziumgebundene Ethoxygruppen aufweist und das ein mittleres Molekulargewicht von Mw = 1900 g/mol besitzt, werden mit 28 g
25 2,2-Dimethyl-2-sila-1,4-dioxan gemischt und 0,4 g einer 10%-igen Lithiummethylatlösung zugegeben. Die Mischung wird auf 60°C erhitzt und 90 min bei dieser Temperatur gerührt. Das Methanol wird bei 200 mbar und 60°C aus der Mischung entfernt und abkühlen lassen, wobei 200 ml Toluol zugegeben, werden. In
30 die auf Raumtemperatur abgekühlte Mischung werden 21 g Maleinsäureanhydrid gegeben, diese unter Rühren bei Raumtemperatur gelöst und sodann auf 90°C erhitzt. Man rührt 5 h bei 90°C. Das Lösemittel wird bei 80°C und 80 mbar entfernt. Das erhaltene Reaktionsprodukt ist klar, gelblich und flüssig.
35 Zur Charakterisierung wird ein ¹H-NMR sowie ein ²⁹Si-NMR

Spektrum aufgenommen, sowie das Molekulargewicht und die Säurezahl (in mg KOH / g Substanz) bestimmt. Die Säurezahl beträgt 40. Die Doppelbindung aus dem Maleinsäureanhydrid bleibt erhalten, die Maleinsäure liegt als Halbester an das
5 Silicongerüst gebunden vor.

Patentansprüche

1. Polyorganosiloxane, die zumindest zwei verschiedene organische Funktionen je Molekül tragen, wobei diese ausgewählt werden aus der Gruppe Carbinol-, primären, sekundären oder tertiären Aminogruppe, Diamino-, Triamino-, Carbonsäure-, Aldehyd-, Keto-, β -Ketoamin-, Carbonsäureanhydrid-, Carbonsäureester-, Carbonsäureamid-, Vinyl-, Phosphonsäure-, Phosphonsäureesterfunktion, Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppel- oder Dreifachbindung, wobei die olefinische Doppelbindung auch Bestandteil einer (Meth)acrylfunktion sein kann, wobei stets immer nur eine Sorte olefinischer Doppelbindung oder C-C-Dreifachbindung in Kombination mit einer anderen organofunktionellen Gruppe aus der angegebenen Auswahl vorliegt, wobei die zumindest zwei organischen Funktionen sowohl direkt am Silizium gebunden vorliegen können, als auch Bestandteil von siliziumgebundenen Kohlenwasserstoffresten sein können, so dass sie nicht direkt an ein Siliziumatom gebunden sind, wobei die siliziumgebundenen Kohlenwasserstoffreste, an die die organischen Funktionen gebunden vorliegen können, auch polymere Kohlenwasserstoffreste umfassen.

2. Polyorganosiloxane oder Gemische derselben nach Anspruch 1, aufgebaut aus Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (1):



wobei

30

die Reste **B¹** (organisches Copolymer) unabhängig voneinander einen Wasserstoff-, Hydroxy-, Alkoxy- oder Aryloxyrest mit bis zu 18 C-Atomen bedeuten,

- oder einen C1- bis C12-Kohlenwasserstoffrest oder einen polymeren Kohlenwasserstoffrest bedeuten, der einen organofunktionellen Rest aus der Gruppe Carbinolrest, Carbonsäurerest, Carbonsäureamidrest, Carbonsäureanhydridrest, primäre, sekundäre oder tertiäre Amino-, Diamino- oder Triamino-
5 reste, Phosphonsäurerest, Phosphonsäureesterrest, Carbonsäureesterrest, einen Aldehyd-, einen Keto-, einen β -Ketoamin-, oder einen olefinisch oder acetylenisch ungesättigten C2 - C18 Rest enthält, wobei der olefinisch oder
10 acetylenisch ungesättigte Rest eine oder mehrere olefinisch oder acetylenisch ungesättigte Gruppen besitzen kann, wobei diese nicht kummuliert sind, und wobei die olefinische Doppelbindung auch Bestandteil einer (Meth)acrylfunktion sein kann, wobei stets immer nur eine Sorte olefinischer
15 Doppelbindung oder C-C-Dreifachbindung in Kombination mit einer anderen organofunktionellen Gruppe aus der hier benannten Gruppe in einem Polyorganosiloxan aus Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (1) vorliegt,
- 20 wobei die genannten organofunktionellen Reste auch direkt an ein Siliziumatom gebunden vorliegen können,
- und es auch möglich ist, dass in einem Rest B^1 zwei solcher organofunktioneller Gruppen enthalten sind,
- 25 wobei polymere Kohlenwasserstoffreste B^1 ein- oder zweiwertige Polymerreste aus ethylenisch ungesättigten Monomeren bedeuten oder
- 30 einen Copolymerrest B^1 von ethylenisch ungesättigten Monomeren und von ethylenisch funktionalisierten Nanopartikeln, erhältlich mittels radikalisch initiiert Polymerisation von

1.) einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe umfassend
Vinylester, (Meth)acrylsäureester, Vinylaromaten, Olefine, 1,3-
Diene, Vinylether und Vinylhalogenide
und gegebenenfalls weiteren damit copolymerisierbaren Monomeren
5 wie Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure,

und im Falle, dass es sich bei dem Rest B^1 um einen
Copolymerrest aus ethylenisch ungesättigten Monomeren und
ethylenisch funktionalisierten Partikeln handelt in Gegenwart
10 von

2) mindestens einem Partikel P mit einem mittleren Durchmesser
von vorzugsweise kleiner 1000 nm, welches mit ethylenisch
ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Gruppen
15 funktionalisiert ist, wobei

2.1) als Partikel P ein oder mehrere aus der Gruppe der
Metalloxide und Halbmetalloxide eingesetzt werden, und/oder

2.2) als Partikel P Siliconharze eingesetzt werden, welche aus
Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel $[R^4_{(a+b)}SiO_{(4-a-b)/2}]$
(II) aufgebaut sind, wobei R^4 gleich oder verschieden ist, und
Wasserstoff-, Hydroxy-, sowie Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-,
Alkoxy- oder Aryloxyreste bedeutet, mit jeweils bis zu 18 C-
25 Atomen, welche gegebenenfalls substituiert sein können,
a und b ganze Zahlen im Wert von 0, 1, 2 oder 3 sind, wobei für
mindestens 20% der angegebenen Wiederholungseinheiten $a + b = 1$
oder 0 ist, und für nicht mehr als 60% der
Wiederholungseinheiten 0 bedeutet und

30

2.3) P ein Polydiorganosiloxan der allgemeinen Formel
 $[R^8_{(a+b)}SiO_{(4-a-b)/2}]$, bedeuten kann, wobei R^8 einen Hydroxy-, einen
Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkoxy- oder Aryloxyrest bedeutet
und bis auf das terminale Siliziumatom $a + b = 2$ ist, für die
35 terminalen Siliziumatome bedeutet $a + b = 3$,

wobei 2.1), 2.2) und 2.3) jeweils mit einem oder mehreren α -Organosilanen der allgemeinen Formel $(R^1O)_{3-n}(R^2)_nSi-(CR^3_2)-X$ (I) funktionalisiert sein können, wobei R^1 für Wasserstoff, einen
5 Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder einen Arylrest steht, R^2 und R^3 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen Arylrest stehen, n die Werte 0, 1 oder 2 bedeuten, und X ein
10 Rest mit 2 bis 20 Kohlenwasserstoffatomen mit einer ethylenisch ungesättigten Gruppe ist,

mit der Maßgabe, dass entweder ein Rest B^1 zwei verschiedene organofunktionelle Gruppen aus der oben angegebenen Auswahl enthält oder stets mindestens zwei Reste B^1 pro Molekül
15 voneinander verschiedene organofunktionelle Gruppen bedeuten, oder solche enthalten,

was für den Fall, dass eine der mindestens zwei verschiedenen organofunktionellen Gruppen oder die mindestens zwei
20 verschiedenen organofunktionellen Gruppen Bestandteil eines Polymer- oder Copolymerrestes B^1 sind, bedeutet, dass diese eine Art oder mindestens zwei Arten olefinisch ungesättigte Monomere enthalten müssen, die außer der olefinisch ungesättigten Funktion noch eine weitere organische Funktion
25 tragen, die bei dem Polymerisationsvorgang nicht verbraucht werden und in dem Polyorganosiloxan als reaktive Funktion verfügbar sind, wobei für den Fall, dass die mindestens zwei verschiedenen organofunktionellen Gruppen beide in Polymer- oder Copolymerresten enthalten sind, mindestens zwei solcher
30 olefinisch ungesättigter Monomere mit unterschiedlichen organischen Funktionen vorhanden sein müssen, so dass stets gewährleistet ist, dass in dem Polyorganosiloxan mindestens zwei unterschiedliche organische Funktionen vorhanden sind, die nicht siliziumgebundener Wasserstoff und / oder eine

siliziumgebundene Hydroxy-, Alkoxy- und / oder Aryloxyfunktion sind,

wobei die Reste B^1 in dem Falle, dass es sich um zweiwertige Polymer- oder Copolymerreste handelt, zwei Siliziumatome

5 miteinander verbinden,

A^1 einen Wasserstoff- oder Kohlenwasserstoffrest, bedeutet, der bis zu 18 C-Atome enthält und zusätzlich Heteroatome,

ausgewählt aus O-, S, Si, Cl, F, Br, P oder N-Atomen, enthalten

10 kann, wobei der Rest A^1 auch über ein Heteroatom an das Siliziumatom gebunden sein kann, und

z und p die Werte 0, 1, 2 oder 3, besitzt, wobei für mindestens 20% der Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (1) $z + p$

15 $= 1$ oder 0 ist und $z + p$ für nicht mehr als 60% der Wiederholungseinheiten 0 ist.

3. Polyorganosiloxan nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die zumindest zwei organischen Funktionen
20 nur am Silizium gebunden sind.

4. Polyorganosiloxan nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die zumindest zwei organischen Funktionen
nur an siliziumgebundenen Kohlenwasserstoffresten gebunden
25 sind.

5. Polyorganosiloxan nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die zumindest zwei organischen Funktionen
sowohl am Silizium gebunden sind als auch Bestandteil von
30 siliziumgebundenen Kohlenwasserstoffresten sind.

6. Polyorganosiloxan nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass eine der zumindest zwei
verschiedenen organofunktionellen Gruppen eine
35 Carbonsäurefunktion aufweist.

7. Polyorganosiloxan nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,
dass eine weitere der zumindest zwei verschiedenen
organofunktionellen Gruppen eine Aminogruppe, eine Gruppe mit
5 einer olefinischen Doppelbindung oder einer Dreifachbindung
oder eine phosphonatfunktionelle Gruppe aufweist.