



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 27 144 T2** 2005.10.13

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 005 501 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 27 144.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/FI98/00630**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 939 663.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/010412**

(86) PCT-Anmeldetag: **17.08.1998**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **04.03.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **07.06.2000**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **20.10.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.10.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C08G 77/46**
C08F 283/12

(30) Unionspriorität:

973427 22.08.1997 FI

(73) Patentinhaber:

Schering Oy, Turku, FI

(74) Vertreter:

**Patent- und Rechtsanwälte Kraus & Weisert,
80539 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**JUKARAINEN, Harri, FIN-20900 Turku, FI;
RUOHONEN, Jarkko, FIN-21410 Vanhalinna, FI;
LEHTINEN, Matti, FIN-20760 Piispanristi, FI;
ALA-SORVARI, Juha, FIN-20900 Turku, FI;
SEPPÄLÄ, Jukka, FIN-00320 Helsinki, FI**

(54) Bezeichnung: **NEUE BLOCKPOLYMERE UND DEREN HERSTELLUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft neue Blockcopolymere auf Polysiloxanbasis und ihre Herstellung.

[0002] Die Silicone oder die Polyorganosiloxane repräsentieren ein breites Spektrum von synthetischen Polymeren auf Silicumbasis der Formel $(R'R''SiO)_n$, worin R' und R'' für Alkylgruppen, gewöhnlich Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Phenylgruppen, stehen. In der Literatur sind verschiedene Verfahren zur Herstellung von Siloxanen bekannt, wie z.B. Walter Noll, Chemistry and Technology of Silicones, Academic Press, Orlando, 1968, 190–245, und John C Saam, in John M Zeigler und F W Gordon Fearon, Hrsg., Silicon-Based Polymer Science, A Comprehensive Resource, Advances in Chemistry Series, American Chemical Society, Washington, D.C., 1990, 71–90.

[0003] Polysiloxane, und insbesondere Poly(dimethylsiloxane), werden in ausgedehntem Maß als solche bei technischen Anwendungen eingesetzt.

[0004] Copolymere von Polysiloxan und Poly(alkylenoxid) sind bekannt. Bekannte Copolymere dieses Typs sind als Emulgatoren und Stabilisatoren verwendbar. Die Herstellung von solchen Copolymeren durch Hydrosilylierung ist bereits in der Literatur beschrieben worden (Polysiloxan-Copolymere/Anionische Polymerisation, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1988, S. 46–47; H W Haesslin und H F Eicke, Makromol Chem 185, 2625–2645, (1984); H W Haesslin, Makromol Chem 186, 357–366 (1985), und M Galin & A Mathis, Macromolecules 1981, 14, 677–683). Die Herstellung von Blockcopolymeren AB, ABA und $(AB)_n$, wobei A für Poly(ethylenoxid) (PEO) steht und B Poly(dimethylsiloxan) ist, durch Hydrosilylierung von Mono- oder Diallyl-terminierten PEO-Oligomeren und Si-H-terminierten PDMS-Oligomeren mit Hexachlorplatinsäure als Katalysator, ist von Haesslin beschrieben worden. Das Molekulargewicht des PDMS-Oligomeren war 1000 g/mol, und das Molekulargewicht der ternären Blockcopolymeren (ABA) lag zwischen 1550 g/mol und 1800 g/mol.

[0005] Haesslin und Eicke beschreiben ternäre Blockcopolymere PEO-PDMS-PEO, wobei das Molekulargewicht von PDMS 1000 g/mol beträgt, und das Molekulargewicht des PEO-Blocks zwischen 100 g/mol und 750 g/mol liegt.

[0006] Galin und Mathis beschreiben die Herstellung von ternären PDMS-PEO-PDMS-Blockcopolymeren. Das Molekulargewicht von PDMS lag zwischen 1000 g/mol und 4700 g/mol, und das Molekulargewicht von PEO lag zwischen 6200 g/mol und 10.700 g/mol.

[0007] Die EP-PS EP 545 002 beschreibt gepfropfte Polysiloxane, hergestellt durch Hydrosilylierung von Polysiloxanen mit Polyalkylenoxiden der Formel $CH_2=CHCH_2O(CH_2CH_2O)_mCH_2CH=CH_2$. In diesen Polymeren sind die Polyethergruppierungen mit dem Alkylsubstituenten von Silicium verknüpft, anstatt dass sie mit dem Stamm verknüpft sind.

AUFGABE DER ERFINDUNG

[0008] Die Erfindung richtet sich auf die Bereitstellung von neuen Alkylen-terminierten Blockcopolymeren auf Polysiloxan-Poly(alkylenoxid)-Basis mit kontrollierter Polarität zur Herstellung von Elastomeren, entweder als solche oder als Komponente in der elastomeren Struktur oder als eine Komponente in einem Gemisch der elastomeren Zusammensetzung. Die neuen Copolymeren müssen folgenden Bedingungen genügen:

1. Bei der Herstellung der Elastomeren sollte das Copolymere zu einer Vernetzung imstande sein, beispielsweise durch Hydrosilylierung. Daher sollte das Copolymere einen Alkyl-terminierten Polyalkylenoxidblock an seinen beiden Enden einschließen um eine Vernetzung durch Hydrosilylierung zu gestatten. Die in der Publikation von Galin und Mathis beschriebenen Copolymeren genügen dieser Bedingung nicht.
2. Die in der Publikation von Haesslin und Haesslin und Eicke beschriebenen ternären Blockcopolymeren sind ziemlich klein. Die in diesen Publikationen beschriebenen Polymeren führen nicht zu Alkylen-terminierten Polyalkylenoxidblöcken. Weiterhin ist es für die vorliegende Erfindung von Wichtigkeit, dass die Polysiloxan- und Polyalkylenoxidblöcke miteinander durch Silicium-Kohlenstoff-Bindungen verknüpft sind.
3. Das Copolymere muss in einer Phase vorliegen. Wenn das Molekulargewicht des Polyalkylenblocks, bezogen auf das Molekulargewicht der Polysiloxan-Einheit, zu hoch ist, dann findet eine Phasenauffrennung statt.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0009] Gegenstand der Erfindung ist daher ein neues Blockcopolymer auf Polysiloxanbasis der Formel

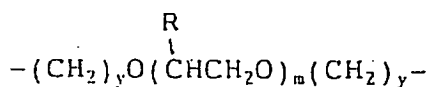
T(AB)_x(AT)

(I)

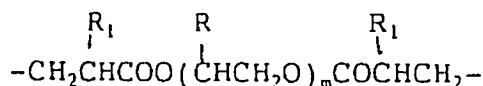
worin

A = -(SiR'R''O)_nSiR'R''-, worin R' und R'' gleich oder verschieden sind und für eine Niederalkylgruppe oder eine Phenylgruppe stehen, wobei die Alkyl- oder Phenylgruppe substituiert oder unsubstituiert sein kann;

B ein Polyalkylenoxid der Formel

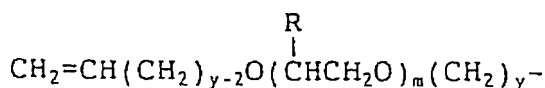


oder

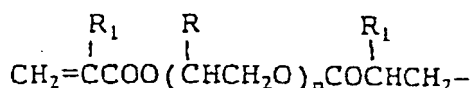


ist

und T



oder



ist,

worin

R für Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl steht,

R₁ Wasserstoff oder Niederalkyl bedeutet,

y 2–6 ist,

m 3–30 ist,

n 5–3000 ist und

x 0–100 ist.

[0010] Die Bezeichnung "Niederalkyl" bedeutet C₁-C₆-Alkylgruppen.

[0011] Die Substituenten R' und R'' der Formel (I) sind vorzugsweise beide Methylgruppen.

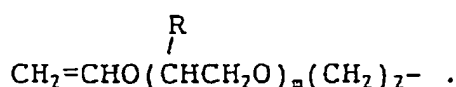
[0012] Die Zahl y ist vorzugsweise 2.

[0013] R ist vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Phenyl.

[0014] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist B in der Formel (I)



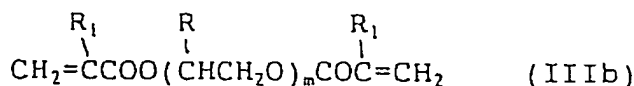
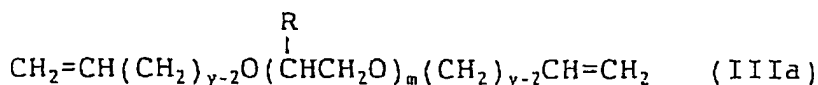
und T ist



[0015] Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der neuen Verbindungen der Formel (I). Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass ein Polysiloxan der Formel (II)



worin R' und R'' gleich oder verschieden sind und für eine Niederalkylgruppe oder eine Phenylgruppe stehen, wobei die Alkyl- oder Phenylgruppe substituiert oder unsubstituiert sein kann, in Gegenwart eines Katalysators mit einem Polyalkylenoxid der Formel (IIIa) oder (IIIb)



worin R, R₁, n und m die gleichen Bedeutungen wie oben haben, umgesetzt wird.

[0016] Bevorzugte Verbindungen der Gruppe IIIa schließen Vinyl- oder Allyl-terminiertes Polyethylenglykol ein. Eine bevorzugte Verbindung der Gruppe IIIb ist z.B. Methacrylterminiertes Polyethylenglykol.

[0017] Ein bevorzugter Katalysator ist ein Edelmetallkatalysator und meistens ein Platin-Komplex in Alkohol, Xylol, Divinylsiloxan oder einem cyclischen Divinylsiloxan. Ein besonders bevorzugter Katalysator ist ein Pt(0)divinyltetramethylsiloxan-Komplex.

[0018] Zur Herstellung des α,ω-Alkylen-terminierten PEO(PDMS-PEO)_n-Copolymeren muss die Verbindung der Formel (IIIa) oder (IIIb) in einem Überschuss zu der Verbindung der Formel (II) eingesetzt werden. Vorzugsweise liegt das molare Verhältnis

Verbindung der Formel (IIIa) oder (IIIb)

Verbindung der Formel (II)

zwischen 1,05 und 2,0.

[0019] Die Erfindung wird untenstehend genauer anhand der Beispiele beschrieben.

BEISPIEL 1

Verfahrensweise für ein α,ω-Vinyl-terminiertes PEO-(PDMS-PEO)_n-Polymeres, wobei das Hydrid-terminierte PDMS ein Molekulargewicht von 5000 g/mol und das Vinyl-terminierte PEO ein Molekulargewicht von 240 g/mol hat

[0020] 0,528 g wasserfreies, Vinyl-terminiertes Polyethylenglykol (PEOVI, α,ω-Vinylterminiert) mit einem Molekulargewicht von 240 g/mol werden in einen trockenen Dreihalskolben mit einer Kapazität von 50–100 ml eingewogen. Weiterhin werden in das gleiche Gefäß 10 g Polydimethylsiloxan (PDMS, α,ω-Hydrid-terminiert, M_n = 5000 g/mol) eingegeben. Der Gehalt der Hydridgruppen in dem PDMS beträgt 0,04 Gew.-%, resultierend in 4 mmol Hydridgruppen pro 10 Gramm, wobei die Menge der zuvor abgewogenen PEOVI-Vinylgruppen 4,4 mmol (= 2 × 0,528/240 mol) beträgt. Der Überschuss der Vinylgruppen bei der Reaktion führt zu Vinylgruppen in beiden Enden des Endprodukts, was eine Voraussetzung für die nachfolgende Vernetzung ist. Weiterhin wird durch Destillation getrocknetes Toluol zu dem Reaktionsgemisch so gegeben, dass seine Menge 30 Gew.-% (4,5 g) beträgt, um das Vermischen zu erleichtern und zu verhindern, dass die Reaktion zu heftig abläuft. Die Reaktionslösung wird auf einer Magnetrührplatte bei 400 UpM gerührt, und trockener Sauerstoff wird durch die Lösung hindurchperlen gelassen (etwa drei Bläschen pro Sekunde), was die Umwandlung des Katalysators in einen metallischen Zustand verhindert, wodurch die Desaktivierung des Katalysators verhindert wird. Nach der Zugabe des Katalysators (Pt(0)divinyltetramethylsiloxan-Komplex) durch das Septum wird die Reaktionslösung auf 50°C erwärmt. Die Menge des Katalysators beträgt 50 ppm, bezogen auf die Gesamtmenge der an der Reaktion teilnehmenden Reaktanten. Der Katalysator wird tropfenweise hinzugegeben, wodurch die Bildung von heißen Flecken in dem Reaktor verhindert wird. Nach der Zugabe des Katalysators wird die Polymerisation 2 Stunden lang ablaufen gelassen. Die Beendigung der Reaktion wird dann durch IR-Analyse bestätigt (der Verlust des Si-H-Peaks bei 2130 cm⁻¹). Nach dem Aufhören der Polymerisation wird das Reaktionsgemisch auf 65°C erwärmt, und das Toluol wird unter Vakuum (4 mmHg) über einen Zeitraum von 30 Minuten entfernt. Die Abwesenheit des Toluols wird am meisten bevorzugt unter Verwendung von NMR erfasst.

BEISPIEL 2

Verfahrensweise für ein α,ω -Allyl-terminiertes PEO-(PDMS-PEO)_n-Polymeres, wobei das PDMS ein Molekulargewicht von 5000 g/mol hat und das Allyl-terminierte PEO ein Molekulargewicht von 520 g/mol hat

[0021] In einen getrockneten Dreihalskolben mit einer Kapazität von 50–100 ml werden wasserfreies, Allyl-terminiertes Polyethylenglykol (PEOA, α,ω -Allyl-terminiert) mit einem Molekulargewicht von 520 g/mol und Hydrid-terminiertes Polydimethylsiloxan (PDMS, α,ω -Hydridterminiert $M_n = 5000$ g/mol) eingewogen. Die Menge von PEOA beträgt 1,38 g (5,28 mmol der Allylgruppen), und die Menge von PDMS beträgt 12 g (4,8 mmol der Hydridgruppen). Daher übersteigt die Menge der Allylgruppen die Menge der Hydridgruppen um 10 Prozent. Dies gewährleistet ein Allyl-terminiertes Endprodukt. Weiterhin wird Toluol in das Reaktionsgefäß so eingewogen, dass seine Menge 45 Gew.-% (7,2 g) beträgt. Das Reaktionsgemisch wird auf einer Magnetrührplatte bei 400 UpM gerührt, und trockener Sauerstoff wird durch das Gemisch hindurchperlen gelassen (etwa drei Bläschen pro Sekunde). Das Reaktionsgemisch wird auf eine Temperatur von 60°C gebracht. Dann wird der Katalysator (Pt(0)divinyltetramethylsiloxan-Komplex) vorsichtig zu der Reaktion durch das Septum mit einem Tropfen zu einem Zeitpunkt hinzugegeben. Die Menge des Katalysators beträgt 50 ppm, bezogen auf die zugegebenen Reaktanten. Die Polymerisation wird 6 Stunden lang ablaufen gelassen, und die Beendigung der Polymerisation wird dann durch IR-Analyse (der Verlust des Si-H-Peaks bei 2130 cm⁻¹) bestätigt. Zur Entfernung des Toluols wird das Reaktionsgemisch auf 65°C gebracht, und das Toluol wird unter Vakuum (4 mmHg) über einen Zeitraum von 30 Minuten entfernt. Die Abwesenheit von Toluol wird durch NMR erfasst.

BEISPIEL 3

Verfahrensweise für ein einphasiges α,ω -Methacryl-terminiertes PEO-(PDMS-PEO)_n-Polymeres, wobei das Hydrid-terminierte PDMS ein Molekulargewicht von 5000 g/mol hat und das methacrylierte PEO ein Molekulargewicht von 538 g/mol hat

[0022] In einen getrockneten Dreihalskolben mit einer Kapazität von 50–100 ml werden wasserfreies, Methacryl-terminiertes Polyethylenglykol (PEOMA, α,ω -Methacryl-terminiert) mit einem Molekulargewicht von 538 g/mol und Hydrid-terminiertes Polydimethylsiloxan (PDMS, α,ω -Hydrid-terminiert $M_n = 5000$ g/mol) eingewogen. Die Menge von PEOMA beträgt 1,184 g (4,4 mmol der Methacrylgruppen) und die Menge von PDMS beträgt 10 g (4,0 mmol der Hydridgruppen). Daher übersteigt die Menge der Methacrylgruppen die Menge der Hydridgruppen um 10 Prozent. Dies gewährleistet ein Methacryl-terminiertes Endprodukt. Weiterhin wird Toluol in das Reaktionsgefäß so eingewogen, dass es 45 Gew.-% (9,2 g) ausmacht. Das Reaktionsgemisch wird auf einer Magnetrührplatte bei 400 UpM gerührt und trockener Sauerstoff wird durch das Gemisch hindurchperlen gelassen (etwa drei Bläschen pro Sekunde). Das Reaktionsgemisch wird auf eine Temperatur von 60°C gebracht. Dann wird der Katalysator (Pt(0)divinyltetramethylsiloxan-Komplex) dem Gemisch durch das Septum mit einem Tropfen zu einem Zeitpunkt hinzugegeben. Die Menge des Katalysators beträgt 50 ppm, bezogen auf die zugegebenen Reaktanten. Die Polymerisation wird 20 h lang ablaufen gelassen, und die Beendigung der Polymerisation wird dann durch IR-Analyse (der Verlust des Si-H-Peaks bei 2130 cm⁻¹) bestätigt. Zur Entfernung des Toluols wird das Reaktionsgemisch auf 65°C gebracht und das Toluol wird unter Vakuum (4 mmHg) über einen Zeitraum von 30 Minuten entfernt. Die Abwesenheit von Toluol wird durch NMR erfasst.

[0023] Für den Fachmann wird ersichtlich, dass verschiedene Ausführungsformen der Erfindung innerhalb des Rahmens der unten angegebenen Ansprüche variieren können.

Patentansprüche

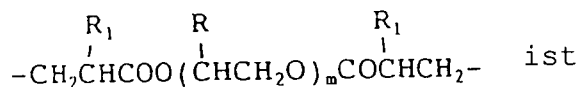
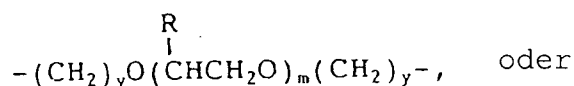
1. Neues Blockcopolymer auf Polysiloxanbasis, gekennzeichnet durch die Formel



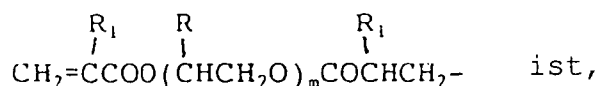
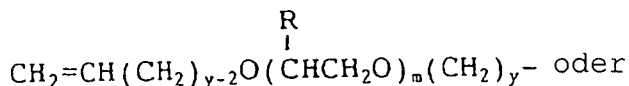
worin

A = -(SiR'R''O)_nSiR'R'', worin R' und R'' gleich oder verschieden sind und für eine Niederalkylgruppe oder eine Phenylgruppe stehen, wobei die Alkyl- oder Phenylgruppe substituiert oder unsubstituiert sein kann;

B ein Polyalkylenoxid der Formel



und T

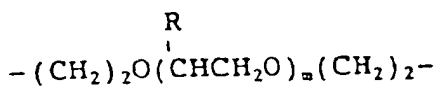


worin

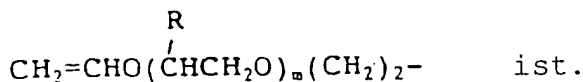
R für Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl steht, R_1 Wasserstoff oder Niederalkyl bedeutet, y 2–6 ist; m 3–30 ist; n 5–3000 ist; und x 0–100 ist.

2. Blockcopolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R' und R'' in der Formel (I) jeweils Methylgruppen sind, y 2 ist und R für Wasserstoff, Methyl oder Phenyl steht.

3. Blockcopolymer nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass B in der Formel (I)



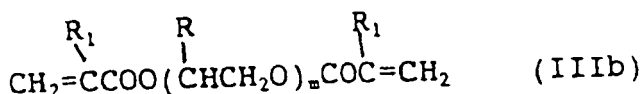
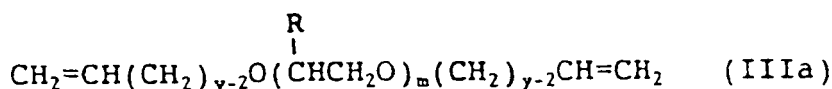
und T



4. Verfahren zur Herstellung eines Blockcopolymeren (I) auf Polysiloxanbasis nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Polysiloxan der Formel (II)



worin R' und R'' gleich oder verschieden sind und für eine Niederalkylgruppe oder eine Phenylgruppe stehen, wobei die Alkyl- oder Phenylgruppe substituiert oder unsubstituiert sein kann; in Gegenwart eines Katalysators mit einem Polyalkylenoxid der Formel (IIIa) oder (IIIb)



worin R, R_1 , n und m wie in Anspruch 1 definiert sind, umgesetzt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ein Edelmetallkatalysator wie ein Platinkomplex in Alkohol, Xylol, Divinylsiloxan oder cyclischem Vinylsiloxan ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ein Pt(0)divinyltetramethylsiloxan-Komplex ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen