



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 30 825 T2** 2006.11.30

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 010 714 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 30 825.9**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 309 115.6**

(96) Europäischer Anmeldetag: **16.11.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.06.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **12.04.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **30.11.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 77/12** (2006.01)
C08J 3/28 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

211744 15.12.1998 US

(73) Patentinhaber:

General Electric Co., Schenectady, N.Y., US

(74) Vertreter:

**Luderschmidt, Schüler & Partner GbR, 65189
Wiesbaden**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

**Kulpa, Theodore A., Castleton, New York 12033,
US; Eckberg, Richard Paul, Saratoga Springs,
New York 12866, US; Shepherd, Brian Dale, Lino
Lakes, Minnesota 55014, US**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung funktionalisierter Siloxane, Zusammensetzungen, die solche Siloxane enthalten und daraus hergestellte Artikel**

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 vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von Polyorganosiloxanpolymeren, insbesondere die Herstellung von verzweigten Silylhydrid funktionellen Polyorganosiloxanpolymeren.

[0002] US-Patent Nr. 4 855 381 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Organopolysiloxanen durch Reaktion eines Alkylorthosilikats mit einem oligomeren Organopolysiloxan, das zumindest eine monofunktionale Siloxaneinheit hat, die mit einem Wasserstoffatom oder einem einwertigen Kohlenwasserstoffrest substituiert ist, in Gegenwart einer Sulfonsäure enthaltenden Verbindung oder einer Phosphornitrilverbindung.

[0003] In einem ersten Gesichtspunkt ist die vorliegende Erfindung gerichtet auf ein Verfahren zur Herstellung eines verzweigten Silylhydrid funktionalen Organopolysiloxanpolymeren, wobei in Gegenwart von Wasser und einem Katalysator, ausgewählt aus Sulfonsäure enthaltenden Verbindungen und Phosphornitrilverbindungen, in Kontakt gebracht werden:

- (i) eine erste Silizium enthaltende Verbindung aus zumindest einem vierfachfunktionellen Siliziumatom je Molekül;
- (ii) eine zweite Silizium enthaltende Verbindung aus zumindest einem monofunktionellen Siliziumatom je Molekül; und
- (iii) eine dritte Silizium enthaltende Verbindung aus zumindest einem trifunktionellen Siliziumatom je Molekül,

wobei zumindest eines von der zweiten Silizium enthaltenden Verbindung und der dritten Silizium enthaltenden Verbindung weiterhin ein Wasserstoffatom enthält, das kovalent an das jeweilige monofunktionelle Siliziumatom oder trifunktionelle Siliziumatom der Verbindung gebunden ist.

[0004] In einem zweiten Gesichtspunkt ist die vorliegende Verbindung gerichtet auf ein Verfahren zur Herstellung eines verzweigten, epoxy-funktionalisierten Organopolysiloxanpolymeren, aufweisend:

- (1) Bilden eines verzweigten Silylhydrid funktionellen Organopolysiloxanpolymeren durch das gerade oben offenbarte Verfahren und
- (2) Reaktion des verzweigten Silylhydrid funktionellen Organopolysiloxanpolymeren mit einer epoxy-funktionalen Verbindung, enthaltend zumindest eine ungesättigte Stelle je Molekül, um das verzweigte, epoxy-funktionale Organopolysiloxanpolymer zu bilden.

[0005] In einem dritten Gesichtspunkt ist die vorliegende Erfindung gerichtet auf eine strahlungshärtbare Epoxysilikonzusammensetzung, die ein verzweigtes epoxyfunktionales Organopolysiloxanpolymer enthält, hergestellt durch das gerade oben beschriebene Verfahren, sowie eine wirksame Menge eines Photokatalysators.

[0006] In einem weiteren Gesichtspunkt ist die vorliegende Erfindung gerichtet auf ein Laminat aus einem Substrat und einer gehärteten Schicht der oben offenbarten strahlungshärtbaren Epoxysilikonzusammensetzung, die von dem Substrat getragen wird.

[0007] Wie hier angegeben korrespondiert die Funktionalität eines Siliziumatoms zu der Anzahl von Sauerstoffatomen, die kovalent an das Siliziumatom gebunden sind, d.h. ein „monofunktionelles“ Siliziumatom ist eines, das ein Sauerstoffatom kovalent über eine Si-O-Einfachbindung an sich gebunden hat, ein „difunktionelles“ Siliziumatom ist eines, das zwei Sauerstoffatome, jeweils kovalent über jeweils eine Si-O-Einfachbindung an sich gebunden hat, ein „trifunktionelles“ Siliziumatom ist eines, das drei Sauerstoffatome jeweils kovalent über jeweils eine Si-O-Einfachbindung an sich gebunden hat und ein „vierfachfunktionelles“ Siliziumatom ist eines, das vier Sauerstoffatome jeweils kovalent jeweils über eine Si-O-Einfachbindung an sich gebunden hat.

[0008] Vorzugsweise hat ein monofunktionelles Siliziumatom auch drei einwertige Substituentengruppen, jeweils kovalent über jeweils eine Si-C- oder Si-H-Einfachbindung an sich gebunden, ein difunktionelles Silizium enthaltendes Atom hat auch zwei einwertige Substituentengruppen, jeweils kovalent über jeweils eine Si-C- oder Si-H-Einfachbindung an sich gebunden und eine trifunktionelle Silizium enthaltende Einheit hat auch eine einwertige Substituentengruppe, die kovalent über jeweils eine Si-C- oder Si-H-Einfachbindung an sich gebunden ist. Geeignete einwertige Substituentengruppen beinhalten H und einwertige organische Substituentengruppen, wie z.B. einwertige Kohlenwasserstoffreste.

[0009] Verbindungen, die als erfindungsgemäße erste Silizium enthaltende Verbindung geeignet sind, beinhalten Verbindungen wie z.B. Organosilikate, Polyorganosiloxanoligomere und Polyorganosiloxanpolymere, die „Q“ Struktureinheiten haben, d.h. Struktureinheiten der Formel (I):



(I)

[0010] In einer bevorzugten Ausführungsform beinhaltet die erste Silizium enthaltende Verbindung ein oder mehr Organosilikate der Strukturformel (II):



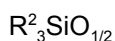
(II)

wobei jedes R^1 unabhängig voneinander Alkoxy, vorzugsweise ($\text{C}_1\text{-C}_8$)-Alkoxy, bevorzugt ($\text{C}_2\text{-C}_6$)-Alkoxy, besonders bevorzugt Ethoxy, sowie Teilhydrolysate von solchen Organosilikaten ist.

[0011] Geeignete Orthosilikat-Verbindungen beinhalten z.B. eine oder mehrere aus Tetramethylorthosilikat, Tetraethylorthosilikat, Poly(ethylorthosilikat), Tetrapropylorthosilikat und Poly(propylorthosilikat), sowie die Teilhydrolyseprodukte von jedem der oben genannten.

[0012] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beinhaltet die erste Silizium enthaltende Verbindung teilhydrolysiertes Ethylorthosilikat.

[0013] Verbindungen, die als erfindungsgemäße zweite Silizium enthaltende Verbindung geeignet sind, beinhalten Verbindungen wie z.B. Polyorganosiloxanoligomere und Polyorganosiloxanpolymere mit „M“ Struktureinheiten, d.h. Struktureinheiten der Formel (III):



(III)

wobei jedes R^2 unabhängig voneinander H oder ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest ist.

[0014] In einer bevorzugten Ausführungsform beinhaltet die zweite Silizium enthaltende Verbindung ein oder mehrere Organosiloxanoligomere, von denen jedes je Molekül 2 oder mehr, vorzugsweise von 2 bis 8, bevorzugt von 2 bis 4 und besonders bevorzugt 2 monofunktionale Organosiloxaneinheiten der Strukturformel (III) enthält, wobei R^2 H oder ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest ist.

[0015] So wie hier verwendet beinhaltet die Terminologie „einwertige Kohlenwasserstoffreste“ einwertige acyclische Kohlenwasserstoffreste, einwertige alicyclische Kohlenwasserstoffreste und einwertige aromatische Kohlenwasserstoffreste.

[0016] So wie hier verwendet bedeutet die Terminologie „acyclischer Kohlenwasserstoffrest“ einen geradketigen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise enthaltend von 2 bis 20 Kohlenstoffatome je Rest, der gesättigt oder ungesättigt sein kann und der wahlweise substituiert sein kann oder unterbrochen mit einem oder mehreren Heteroatomen oder funktionellen Gruppen, wie z.B. Carboxyl, Cyano, Hydroxy, Halogen, Mercapto, Oxy. Geeignete einwertige acyclische Kohlenwasserstoffreste beinhalten z.B. Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxyalkyl, Hydroxyalkyl, Cyanoalkyl, Carboxyalkyl, Halogenalkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Cetyl, Stearyl, Ethenyl, Propenyl, Butynyl, Hydroxypropyl, Cyanoethyl, Carboxymethyl, Chlormethyl und 3,3,3-Fluorpropyl.

[0017] So wie hier verwendet bedeutet die Terminologie „alicyclischer Kohlenwasserstoffrest“ einen Rest, der ein oder mehr gesättigte Kohlenwasserstoffringe enthält, vorzugsweise enthaltend von 4 bis 10 Kohlenstoffatome je Ring je Rest, der wahlweise an einem oder mehreren Ringen mit einer oder mehr Alkyl- oder Alkylengruppen substituiert sein kann, jede vorzugsweise enthaltend von 2 bis 6 Kohlenstoffatome je Gruppe, oder mit anderen funktionellen Gruppen, und die im Fall von zwei oder mehr Ringen fusionierte Ringe sein können. Geeignete einwertige alicyclische Kohlenwasserstoffreste beinhalten z.B. Cyclohexyl oder Cyclooctyl.

[0018] So wie hier verwendet bedeutet die Terminologie „aromatischer Kohlenwasserstoffrest“ einen Kohlenwasserstoffrest, der ein oder mehr Ringe je Rest enthält, die wahlweise an dem einen oder mehreren aromatischen Ringen mit ein oder mehr Alkyl- oder Alkylengruppen substituiert sein können, jede vorzugsweise enthaltend von 2 bis 6 Kohlenstoffatome je Gruppe, oder mit anderen funktionellen Gruppen, und die im Fall von zwei oder mehr Ringen fusionierte Ringe sein können. Geeignete einwertige aromatische Kohlenwasserstoffreste beinhalten z.B. Phenyl, Toly, 2,4,6-Trimethylphenyl, 1,2-Isopropylmethylphenyl, 1-Pentalenyl, Naphtyl, Anthryl, Phenylethyl und 2-(1-Naphthyl)ethyl.

[0019] In einer bevorzugten Ausführungsform ist jedes R^2 unabhängig Alkyl, vorzugsweise ($\text{C}_1\text{-C}_6$)-Alkyl oder H.

[0020] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beinhaltet die zweite Silizium enthaltende Verbindung ein oder mehr Verbindungen, wie z.B. Polyorganosiloxanoligomere und Polyorganosiloxanpolymere mit „M^H“ Struktureinheiten, d.h. Struktureinheiten der Formel (IV):



wobei jedes R² unabhängig voneinander ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest ist.

[0021] Geeignete Organosiloxanoligomere beinhalten z.B. Hexamethyldisiloxan, Hexaethyldisiloxan, Octamethyltrisiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan, Tetramethyldisiloxan, Pentamethyldisiloxan, Heptamethyltrisiloxan, Divinyltetramethyldisiloxan.

[0022] In einer bevorzugten Ausführungsform beinhaltet die zweite Silizium enthaltende Verbindung 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan, vorzugsweise eine Mischung aus 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan und Hexamethyldisiloxan.

[0023] Verbindungen, die geeignet sind für die Verwendung als dritte Silizium enthaltende Verbindung beinhalten Verbindungen, wie z.B. Silane, Polyorganosiloxanoligomere und Polyorganosiloxanpolymere, die „T“ Struktureinheiten beinhalten, d.h. Struktureinheiten der Formel (V):



wobei R³ H oder ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest ist.

[0024] In einer bevorzugten Ausführungsform beinhaltet die dritte Silizium enthaltende Verbindung ein oder mehr Silane der Strukturformel (VI):



wobei R⁴ H oder ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest ist und jedes R⁵ unabhängig voneinander Hydroxy oder Alkoxy ist.

[0025] In einer bevorzugten Ausführungsform ist R⁴ Alkyl, vorzugsweise (C₁-C₆)-Alkyl oder H. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist R⁴ (C₁-C₆)-Alkyl.

[0026] In einer bevorzugten Ausführungsform ist R⁵ Alkoxy, vorzugsweise (C₁-C₆)-Alkoxy, bevorzugt (C₂-C₆)-Alkoxy, besonders bevorzugt Ethoxy.

[0027] Geeignete Silane beinhalten z.B. Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan und Ethyltriethoxysilan.

[0028] Die ersten, zweiten und dritten Silizium enthaltenden Verbindungen können verschiedene Verbindungen sein oder alternativ kann eines oder mehr der monofunktionellen, trifunktionellen und vierfachfunktionellen Siliziumatome in einem einzelnen Molekül enthalten sein. Weiterhin können wahlweise difunktionelle Siliziumeinheiten, d.h. „D“-Einheiten der Strukturformel (VII):



wobei R⁶ unabhängig voneinander H oder ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest ist, in jeder der ersten, zweiten und dritten Silizium enthaltenden Verbindungen enthalten sein. Zum Beispiel können die ersten und zweiten Silizium enthaltenden Verbindungen die gleiche Verbindung sein, wie z.B. ein MQ-Polyorganosiloxanoligomer oder die zweiten und dritten Silizium enthaltenden Verbindungen können die gleiche Verbindung sein, wie z.B. ein MT- oder ein MDT-Polyorganosiloxanoligomer.

[0029] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beinhaltet die dritte Silizium enthaltende Verbindung Methyltrimethoxysilan oder Methyltriethoxysilan.

[0030] Geeignete Sulfonsäure enthaltende Verbindungen beinhalten z.B. Schwefelsäure, schweflige Säure, rauchende Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure, sauren Ton, Trifluormethansulfonsäure, Natriumhydrogensulfid, Sulfonsäuregruppen enthaltende feste Säurekatalysatoren, wie z.B. NAFIONTM-Harze, erhältlich von E. I.

du Pont de Nemours & Co. und AMBERLYST™-Harze, erhältlich von Rohm und Haas Company. Geeignete Phosphonitrilverbindungen beinhalten z.B. lineares Phosphonitrilchlorid.

[0031] In einer bevorzugten Ausführungsform beinhaltet der Katalysator Sulfonsäure enthaltende Verbindungen, ausgewählt aus p-Toluolsulfonsäure und Trifluormethansulfonsäure.

[0032] In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Reaktanten und der Katalysator in einer Mischung aus Wasser und einer oder mehr organischen Flüssigkeiten miteinander in Kontakt gebracht. Geeignete organische Flüssigkeiten beinhalten z.B. Alkane, wie z.B. Hexan, Isodecan, Dodecan, aromatische Lösungsmittel, wie z.B. Toluol, Alkohole wie z.B. Methanol, Ethanol, Isopropanol, Ketone wie z.B. Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon und halogenierte Lösungsmittel, wie z.B. Methylenchlorid. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Reaktion in einer Mischung aus Wasser und einem oder mehreren Alkanen ausgeführt.

[0033] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Reaktionsmischung zumindest die stöchiometrische Menge an Wasser, die erforderlich ist, um die SiOH- und SiOC-Bindungen der verschiedenen Silizium enthaltenden Reaktantverbindungen in der Reaktionsmischung zu hydrolysieren und vorzugsweise eine Menge an Wasser im Überschuss zur stöchiometrischen Menge, die für die Hydrolyse solcher Bindungen erforderlich ist.

[0034] In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Reaktion bei einer Temperatur in dem Bereich von 0°C bis 100°C, vorzugsweise von 10°C bis 70°C durchgeführt.

[0035] In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Reaktion ausgeführt in der Gegenwart von 0,1 Gewichtsteilen („pbw“) bis 2,0 pbw Katalysator je 100 pbw der Gesamtmenge der Silizium enthaltenden Verbindungen.

[0036] Die molaren Verhältnisse von M-, D-, T- und Q-Einheiten in dem verzweigten Polyorganosiloxan korrespondieren zu jenen in der Reaktantenmischung und die relativen Mengen an Organosilikat, Organopolysiloxanologomer und Organosilaziumverbindung werden ausgewählt, um das gewünschte molare Verhältnis von M-, D-, T- und Q-Einheiten in dem verzweigten Polyorganosiloxanprodukt zur Verfügung zu stellen. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das molare Verhältnis der kombinierten Mengen von M-Einheiten und M^H-Einheiten zu den kombinierten Mengen von Q-Einheiten und T-Einheiten („(M + M^H):(Q + T)“) von 0,5 : 1,0 bis 2,0 : 1,0, vorzugsweise von 0,8 : 1,0 bis 1,5 : 1,0, das molare Verhältnis von T-Einheiten zu Q-Einheiten („Q : T“) ist von 0,1 : 1,0 bis 2,0 : 1,0, vorzugsweise von 0,8 : 1,0 bis 1,2 : 1,0 und das molare Verhältnis der M^H-Einheiten zu M-Einheiten („M^H: M“) ist von 0,05 : 1,0 bis 1,0 : 0, vorzugsweise von 0,1 : 1,0 bis 0,5 : 1,0.

[0037] In einer bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße verzweigte epoxy-funktionale Organopolysiloxanpolymer gemäß einem Verfahren hergestellt, das analog ist zu jenem, das in dem mitangemeldeten US-Patent Nr. 5 360 833 ausgeführt ist, d.h. durch Hydrosilylierung des erfindungsgemäßen silylhydrid-funktionellen Organopolysiloxans mit der ungesättigten epoxy-funktionellen Verbindung, ausgeführt in der Gegenwart eines Hydrosilylierungskatalysators, vorzugsweise einem Rhodiumhydrosilylierungskatalysator, wie z.B. RhCl₃(Bu₂S)₃. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird das verzweigte silylhydrid-funktionelle Siloxanpolymer mit einem reaktiven Verdünnungsmittel verdünnt, wie z.B. einem linearen silylhydrid-funktionellen Siloxanpolymer.

[0038] In einer bevorzugten Ausführungsform wird die epoxy-funktionelle Verbindung ausgewählt aus Allylglycidylether, Limonenmonoxid, Dicyclopentadienmonoxid und 4-Vinylcyclohexenoxid. Bevorzugt ist die epoxy-funktionelle Verbindung 4-Vinylcyclohexenoxid.

[0039] In einer bevorzugten Ausführungsform beinhaltet die erfindungsgemäße strahlungshärtbare Epoxysilikonzusammensetzung ein verzweigtes epoxyfunktionelles Organopolysiloxanpolymer, hergestellt gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren, sowie eine Menge eines Photokatalysators, die wirksam ist, um die Zusammensetzung durch Bestrahlung mit Strahlung zu härten.

[0040] Photokatalysatoren, die für die Verwendung als Photokatalysator der erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren Epoxysilikonzusammensetzung geeignet sind, sind allgemein bekannt. Vorzugsweise beinhaltet der Photokatalysator ein oder mehr Jodoniumsalze, die mit den anderen Komponenten der strahlungshärtbaren Epoxysilikonzusammensetzung kompatibel sind, wie z.B. die Diaryljodoniumsalze, die in US 4 279 717 offenbart sind, dessen Offenbarung hiermit durch Bezugnahme mit eingeschlossen ist. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beinhaltet der Photokatalysatorbestandteil der erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren Epoxysilikonzusammensetzung ein oder mehr der Bis(4-dodecylphenyl)jodoniumsalze von BPF₆⁻, SbF₆⁻ oder B(C₆F₅)₄⁻.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beinhaltet die strahlungshärtbare Epoxysilikonzusammensetzung basierend auf dem Gesamtgewicht der strahlungshärtbaren Epoxysilikonzusammensetzung von etwa 200 Teilen je Million bis zu etwa 2 Gew.-% von einem oder mehr der bevorzugten Bis(dodecylphenyl)jodoniumsalze.

[0041] Die erfindungsgemäße strahlungshärtbare Epoxysilikon-Beschichtungszusammensetzung ist geeignet z.B. als Papierbeschichtung, insbesondere als Ablösebeschichtung für ein kontrolliertes Ablöseträgermaterial für Klebstoffprodukte, wie z.B. für Klebstoffetiketten.

[0042] Ein erfindungsgemäßes Laminat kann hergestellt werden durch Ausbringen einer Schicht der erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren Epoxysilikonzusammensetzung auf das Substrat und Härten der Schicht durch Bestrahlung mit Strahlung, um eine gehärtete Überzugsschicht, die von dem Substrat getragen wird, zu bilden. Das Laminat ist geeignet als kontrolliertes Ablöseträgermaterial für Klebeprodukte. In einer bevorzugten Ausführungsform beinhaltet das Laminat weiterhin ein zweites Substrat und eine Schicht einer Klebezusammensetzung, die auf dem zweiten Substrat getragen wird, wobei die Schicht des Klebstoffes in Kontakt ist mit der gehärteten Schicht aus der strahlungshärtbaren Epoxysilikonzusammensetzung, wobei das erste Substrat und die gehärtete Überzugsschicht des Laminats als Ablöseträgermaterial für das zweite Substrat und die Klebeschicht des Laminats wirkt. Geeignete Substrate wie z.B. Papiersubstrate und geeignete Klebezusammensetzungen, wie z.B. Klebezusammensetzung basierend auf Acrylpolymeren; sowie geeignete Verfahren zur Herstellung und Verwendung solcher Lamine, sind im Stand der Technik wohl bekannt.

Beispiel 1

[0043] Wasser (431 Gramm (g)) wird zu einer Mischung aus Tetramethyldisiloxan (80 g), Hexamethyldisiloxan (390 g), Methyltrimethoxysilan (545 g), teilweise hydrolysiertem Ethylorthosilikat (600 g, ES 40, Ashland Chemical Co.), gemischten Alkanen (159 g, Siedepunktsbereich 120–140°C, Isopar G, Exxon) und p-Toluolsulfonsäure (20 g) über 50 Minuten hinweg zugegeben. Die Mischung wird zwei Stunden lang zum Rückfluss (76°C) erhitzt, abgekühlt und in zwei Phasen trennen lassen. Die organische Phase wird dann auf eine Topftemperatur von 95°C erwärmt, gefolgt von Vakuumabziehen bei 95°C und 220 Torr, um ein flüssiges Produkt zu isolieren, das eine Viskosität von 47 cStk und 1201 Teile je Million („ppm“) Hydrid hat.

Beispiele 2–4 und Vergleichsbeispiel C1

[0044] Die Zusammensetzung aus Beispiel 2 wird wie folgt hergestellt. Die folgenden Materialien werden in einen 2 Liter Harzkolben eingebracht: Tetramethyldisiloxan (33,5 g, 0,25 Mol), Hexamethyldisiloxan (162 g, 1,0 Mol), Methyltrimethoxysilan (340 g, 2,5 Mol), teilweise hydrolysiertes Ethylorthosilikat (360 g, 2,5 Mol). Para-Toluolsulfonsäure (10 g) wird zu der gerührten Mischung aus Silanen zusammen mit gemischten Alkanen (80 g, Siedepunktsbereich 120–140°C, Isopar G, Exxon) zugegeben. Wasser (228 g, 12,7 Mol) wird dann langsam über einen Zeitraum von 40 Minuten zu der Silanmischung zugegeben, wobei die exotherme Hydrolyse die Reaktionsmischungstemperatur von 24°C auf 57°C erhöht. Die Reaktionsmischung wird dann zwei Stunden lang bei 70–80°C zum Rückfluss erhitzt, dann in einen Scheidetrichter überführt und mehrere Stunden absetzen lassen. Die Mischung trennt sich in zwei Phasen. Die untere organische Phase wird zurückbehalten, in einen 1 Liter Kolben eingebracht, der mit einem Dean-Stark-Kolben ausgerüstet ist, und dann bis zu 105°C zum Rückfluss erhitzt, wobei Wasser und Ethanol und andere leichte Inhaltsstoffe aus dem Azeotrop über die Falle entfernt werden. Das Produkt ist eine bewegliche Lösung aus M^HMTQ-Polymer in Alkanen, die 74,2% Polymerfeststoff enthält und eine Viskosität von 30,9 cStk zeigt. Analyse dieser Lösung zeigt, dass 796 ppm Wasserstoff (als SiH) vorhanden sind, was angepasst an den Feststoffgehalt zeigt, dass das Polymer selbst ~ 1 070 ppm H (als M^H) enthält. Basierend auf den relativen Mengen der Silan- und Siloxanreaktanten ist die Zielpolymerformel M^HM₄T₅Q₅, der theoretische H Gehalt 975 ppm H. ²⁹Si-Analyse der Polymerlösung zeigt, dass die Zusammensetzung des Polymeren zu der Stöchiometrie von M^HMa_{4,6}T_{5,5}Q_{5,5} korrespondiert.

[0045] Die Zusammensetzung aus Beispiel 3 wird hergestellt durch Einbringen der folgenden Materialien in einen 2 Liter Harzkolben in gleicher Art und Weise wie in Beispiel 2 oben: Tetramethyldisiloxan (33,5 g, 0,25 Mol), Hexamethyldisiloxan (141,8 g, 0,875 Mol), Methyltrimethoxysilan (340 g, 2,5 Mol), teilweise hydrolysiertes Ethylorthosilikat (360 g, 2,5 Mol), p-Toluolsulfonsäure (10 g) und gemischte Alkane (80 g, Siedepunktsbereich 120–140°C, Isopar G-Lösungsmittel, Exxon). Zugabe von 228 g Wasser, Hydrolyse und Aufarbeitung wie oben beschrieben ergibt 79,4% Lösung von Polymer in dem Lösungsmittel. Die Viskosität des Produktes ist 626 cStk und der H-Gehalt und Si-NMR-Analysen bestätigen, dass die Zielstöchiometrie von M^HM_{3,5}T₅Q₅ erreicht wurde.

[0046] Die Zusammensetzung aus Beispiel 4, korrespondierend zu der Formel M^HM₃T₅Q₅, wird in der gleichen

Art und Weise wie oben beschrieben hergestellt. Das Endprodukt ist eine 71,5%-tige Polymer-Feststofflösung mit 157 cStk Viskosität.

[0047] Die Zusammensetzung von Vergleichsbeispiel C1 wird wie folgt hergestellt. Die folgenden Materialien werden in einen 2 Liter Harzkolben wie oben angegeben eingebracht: Dimethylchlorsilan (46,7 g, 0,5 Mol), Trimethylethoxysilan (236 g, 2,0 Mol), Methyltrimethoxysilan (340 g, 2,5 Mol), Tetraethoxysilan (360 g, 2,5 Mol), gemischte Alkane (80 g, Siedepunktsbereich 120-140°C, Isopar G-Lösungsmittel, Exxon). Wasser (228 g, 12,7 Mol) wird dann zu der gerührten Silanmischung über einen Zeitraum von 80 Minuten zugegeben und die Reaktionstemperatur steigt exotherm von 20°C auf 60°C. Die Reaktionsmischung wird dann bei 80°C zwei Stunden lang zum Rückfluss erhitzt, dann in einen Scheidetrichter überführt und einige Stunden in zwei Schichten trennen lassen. Die untere organische Phase wird zurückbehalten und wie oben beschrieben aufgearbeitet, was eine 73%-tige Feststofflösung mit einer 65 cStk viskosen Polymerlösung ergibt, die 390 ppm H vorliegen hat und bei der ^{29}Si -NMR-Analyse zeigt, dass sie eine Stöchiometrie von $\text{M}_{0,5}^{\text{H}}\text{M}_{4,4}\text{D}_{0,2}\text{T}_{5,3}\text{Q}_{5,5}$ hat. Spaltung von SiH-Gruppen von M-Einheiten führt zur Bildung von D-Einheiten, was offensichtlich hier der Fall ist.

Beispiele 5–7 und Vergleichsbeispiel 2

[0048] Die Zusammensetzung aus Beispiel 5 wird wie folgt hergestellt. 75 g der Zusammensetzung aus Beispiel 2 (55,7 g, als Polymer-Feststoff) werden mit einem $\text{M}^{\text{H}}\text{D}_{25}\text{M}^{\text{H}}$ -Silikonfluid, enthaltend 1 040 ppm H als SiH (50 g), vermischt. Die Mischung enthält etwa 53% verzweigte Polymer-Feststoffe und 47% lineare Polymer-Feststoffe. 14,5 g 4-Vinylcyclohexenoxid (VCHO) werden tropfenweise bei 90°C in der Gegenwart von 2 ppm Rh als $\text{RhCl}_3(\text{Bu}_2\text{S})_3$ -Katalysator zu dieser Mischung zugegeben. Der Fortschritt der Reaktion wird durch Infrarot („IR“)-Spektroskopie beobachtet und wenn der IR-Beweis zeigt, dass alles SiH mit dem VCHO reagiert hat, wird die Reaktionsmischung vom Lösungsmittel, überschüssigem VCHO und anderen leichten Bestandteilen im Vakuum bei 165°C befreit, um eine 234 cStk viskose Flüssigkeit zu ergeben, Epoxy-Äquivalentgewicht = 1 030.

[0049] Die Zusammensetzung aus Beispiel 6 wird wie folgt hergestellt. 59 g der Zusammensetzung aus Beispiel 3 werden mit einem $\text{M}^{\text{H}}\text{D}_{25}\text{M}^{\text{H}}$ -Silikonfluid, enthaltend 1 040 ppm H als SiH (50 g), vermischt. Diese Mischung enthält 48% verzweigte Polymer-Feststoffe und 52% lineare Siloxan-Feststoffe. Hydrolysierung mit 16,2 g VCHO wie oben beschrieben ergibt eine 1 153 cStk viskose epoxy-funktionale Silikonpolymer/Fluidmischung als Produkt, Epoxy-Äquivalentgewicht = 1 292.

[0050] Die Zusammensetzung aus Beispiel 7 wird hergestellt wie folgt. 69,9 g der Zusammensetzung aus Beispiel 4 werden mit einem $\text{M}^{\text{H}}\text{D}_{25}\text{M}^{\text{H}}$ -Silikonfluid, enthaltend 1 040 ppm H als SiH (50 g), vermischt. Die Mischung enthält 50% verzweigte Siloxanpolymer-Feststoffe und 50% lineare Siloxanpolymer-Feststoffe. Die Reaktion dieser Mischung mit VCHO in der Art und Weise analog zur Zusammensetzung aus Beispiel 6 ergibt ein sehr viskoses Fluidprodukt (> 50 000 cStk), Epoxy-Äquivalentgewicht 1 440. Das viskose Polymerprodukt (80 pbw) wird mit dem Divinylether von 1,4-Cyclohexandimethanol (20 pbw) kombiniert, um eine Zusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die eine Viskosität von 2 000 cStk hat.

[0051] Die Zusammensetzung aus Vergleichsbeispiel 2 wird wie folgt hergestellt. 68,5 g der Zusammensetzung aus Vergleichsbeispiel C 1 werden mit einem $\text{M}^{\text{H}}\text{D}_{25}\text{M}^{\text{H}}$ -Silikonfluid, enthaltend 1 040 ppm H als SiH (50 g), und einer 50/50 Mischung aus verzweigten Siloxanpolymer-Feststoffen und linearen Siloxanpolymer-Feststoffen vermischt, dann mit ausreichend VCHO zur Reaktion gebracht, um alle SiH-Gruppen zu Si-Epoxyden umzusetzen. Aufarbeitung des Produkts ergibt eine 110 cStk-Mischung von Epoxysilikonpolymer und Epoxy-silikonfluid mit einem Epoxy-Äquivalentgewicht von 2 120. Es soll bemerkt werden, dass Verlust von SiH in der Zusammensetzung aus Vergleichsbeispiel C1 zu sehr viel höherem Epoxy-Äquivalentgewicht im End-CRA-Produkt führt, als in den Fällen der anderen Produkte, die aus den p-Toluolsulfonsäure katalysierten Polymerausgangsstoffen hergestellt wurden.

Beispiele 8–10 und Vergleichsbeispiel C3

[0052] 100 Gewichtsteile jedes der epoxy-funktionalisierten Produkte aus den Beispielen 5–7 und Vergleichsbeispiel 2 werden mit 2 Teilen einer Photokatalysatorlösung (Lösung aus 50 pbw Bis(4-dodecylphenyl)jodoniumhexafluorantimonat und 2 pbw Isopropylthioanthron in 48 pbw eines Alkylglycidalethers) vermischt, dann manuell auf ein Polykraft-Substrat als dünner Film mit einem Beschichtungsgewicht von etwa 1,2 g aufgebracht und durch einen RPC-Lab UV-Prozessor hindurchgeleitet und mit UV-Strahlung aus 2 Bänken Hanovia Mitteldruck-Quecksilber-Dampfquellen bestrahlt, um die Beschichtungen bis zu einer verschmierungsfreien und oberflächendifusionsfreien Oberfläche zu härten. Wir haben gefunden, dass alle Beschichtungen zu ver-

netzten Oberflächen aushärten, die stark auf Scotch™ 610 Cellophanband (3M) mit gutem Hinweis auf kontrollierte Ablösewirkung kleben. Die Kombination von minimaler Gesamtlampenleistung und maximaler Prozessorförderband-Geschwindigkeit, die erforderlich ist, um die gut qualitative Härtung zur Verfügung zu stellen, wird dann abgeschätzt, mit den Ergebnissen, wie sie in Tabelle I als Lampenleistung, ausgedrückt in Watt je Inch (Watts/in) und Maschinengeschwindigkeit, ausgedrückt in Fuß je Minute (ft/min), ausgeführt sind:

TABELLE I

	Ex 8	Ex 9	Ex 10	C Ex C3
Epoxysilikon-Polymer	Ex 5	Ex 6	Ex 7	C Ex C2
Lampenleistung (Watts/inch)	200	300	200	600
Maschinengeschwindigkeit (ft/min)	400	400	500	300

[0053] Es ist klar, dass die reduzierte Menge an reaktivem Epoxyd in der Zusammensetzung aus Vergleichsbeispiel C2 aufgrund der SiH-Spaltung in der Zusammensetzung aus Vergleichsbeispiel C1 zu sehr viel langsamerer UV-Härtung in der Zusammensetzung aus Vergleichsbeispiel C3 führt, als in den Zusammensetzungen aus Beispielen 8, 9 und 10.

Beispiele 11–13 und Vergleichsbeispiel C4 und C5

[0054] Die Zusammensetzungen der Beispiele 11–13 und Vergleichsbeispiele C4 und C5 werden hergestellt durch Kombination von zwei oder mehr der folgenden Bestandteile: Einem der verzweigten epoxy-funktionalen Silikonpolymere aus Beispielen 5–7 und Vergleichsbeispiel C2, einem linearen Epoxysilikon-Polymer (UV9315, GE Silicones) und einem Jodonium-Photokatalysator (kommerziell erhältlich, eingestuft als UV9380C, GE Silicones) in den relativen Mengen, die unten in Tabelle II ausgeführt sind, um Beschichtungsbäder herzustellen.

TABELLE II

	C Ex C4	C Ex C5	Ex 11	Ex 12	Ex 13
C Ex C2	--	50	--	--	--
Ex 5	--	--	50	--	--
Ex 6	--	--	--	50	--
Ex 7	--	--	--	--	50
UV9315	100	50	50	50	50
UV9380C	2	2	2	2	2

[0055] Die Zusammensetzungen aus Beispielen 11–13 und Vergleichsbeispielen C4 und 5 werden manuell auf Otis UV350™ SCK-Ablöseträgersubstrat mit einem Rakel zu einem mittleren Beschichtungsgewicht von 1,2 Gramm je Quadratmeter beschichtet, dann durch Bestrahlung mit 600 Watt/in Gesamt-UV-Leistung aus zwei Quecksilber-Dampflampen, eingebaut in einen RPC-Lab UV-Prozessor (wie oben beschrieben) bei einer Förderbandgeschwindigkeit von 200 fpm gehärtet, um einen Ablöseträger zu bilden. Die beschichteten und gehärteten Ablöseträgerproben werden dann mit 8 inch Streifen von TESA™ 7 475 Acrylklebeband laminiert. Die Hälfte dieser Lamine wird 24 Stunden bei Umgebungstemperatur (25°C) gealtert, die andere Hälfte wird in

einem Ofen bei erhöhter Temperatur (70°C) 24 Stunden gealtert. Nachdem die ofen-gealterten Lamine auf Raumtemperatur eine Stunde lang abkühlen lassen wurden, wird die Kraft, die erforderlich ist, um die Ablöseträger von dem Klebeband bei einem 180°-Winkel und 0,05 Meter je Sekunde Zuggeschwindigkeit zu delaminieren, unter Verwendung eines ZPE1000-Ablösetesters (Instrumentors, Inc) aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle III unten aufgeführt als Ablösewerte nach Altern bei 25°C oder bei 75°C, ausgedrückt in Gramm je Inch (g/in) und als Unterschied im Ablösewert als ein Ergebnis des erhöhten Temperaturalters, ausgedrückt als Prozentanteil (%), berechnet als $100 \times (\text{Ablösung nach Altern bei } 75^\circ\text{C} / \text{Ablösung nach Altern bei } 25^\circ\text{C})$.

TABELLE III

	C Ex C4	C Ex C5	Ex 11	Ex 12	Ex 13
Ablösung, 25°C gealtert (g/in)	22	55	50	44	91
Ablösung, 75°C gealtert (g/in)	61	118	87	86	181
$\Delta 75^\circ\text{C} / 25^\circ\text{C}$ (%)	177	115	74	95	99

[0056] Die Lamine, die auf den Ablöseträgern basieren, die hergestellt wurden unter Verwendung der Zusammensetzungen aus den Beispielen 11–13 und Vergleichsbeispiel C5 zeigen alle geeignete kontrollierte Ablösedifferenzen, ergeben letztendlich eine doppelte Ablösekraft verglichen zu jener, die von den Laminaten gezeigt werden, die auf den Ablöseträger basieren, der unter Verwendung der Zusammensetzung aus Vergleichsbeispiel C4 hergestellt wurde.

[0057] Die Ablösestabilität (angegeben als Anstieg beim Ablösen als eine Funktion der Ofenalterung der Lamine) der Lamine, die auf den Ablöseträgern basieren, die hergestellt wurden unter Verwendung der Zusammensetzungen aus den Beispielen 11–13, ist überragend gegenüber jenen, die von den Laminaten gezeigt werden, die auf den Ablöseträgern basieren, die hergestellt wurden unter Verwendung der jeweiligen Zusammensetzungen aus Vergleichsbeispielen C4, sowie jenen Laminaten, die auf den Ablöseträgern basieren, die hergestellt wurden unter Verwendung der jeweiligen Zusammensetzungen aus Vergleichsbeispielen C5. Die verbesserte Stabilität scheint das Ergebnis aus der höheren Reaktivität der Beschichtungen der Beispiele 11–13 im Vergleich zu denen der Beschichtungszusammensetzung aus Vergleichsbeispiel C5 zu sein. Es wird angenommen, dass dies das Ergebnis des erhöhten Epoxygehaltes der Epoxysilikon-Polymerzusammensetzungen aus den Beispielen 5–7 im Vergleich zu jener des Epoxypolymeren aus Vergleichsbeispiel C2 ist, was wiederum aus besserer Erhaltung der silylhydrid-funktionellen Gruppen während der Synthese der Silikonpolymer-Zusammensetzungen der Beispiele 2–4 im Vergleich zu Vergleichsbeispiel C1 resultiert. Erhöhter Epoxygehalt stellt schnellere und vollständigere Härtung zur Verfügung, sowie verbesserte Mischbarkeit mit Jodonium-Photokatalysator.

[0058] Das vorliegende Verfahren stellt verbesserte Kontrolle der Menge der SiH-Gruppen im verzweigten silylhydrid-funktionellen Siloxanpolymer zur Verfügung und somit ein Mittel für die verbesserte Kontrolle der Menge an Epoxy-Funktionalität des erfindungsgemäßen verzweigten epoxy-funktionalen Organopolysiloxanpolymer. Die verbesserte Kontrolle über die Epoxy-Funktionalität des verzweigten epoxy-funktionellen Organopolysiloxanpolymeren stellt verbesserte Leistungseigenschaften, wie z.B. verbesserte Härtungsgeschwindigkeit, zur Verfügung, wie durch die erfindungsgemäße strahlungshärtbare Epoxy-Silikon-Zusammensetzung gezeigt wird.

[0059] Im Vergleich dazu erzeugt eine herkömmliche reverse Hydrolyseroute, d.h. eine, die Halogensilanreaktanten verwendet, zu einem analogen silylhydridfunktionellen Polymer während der Hydrolyse der Halogensilanreaktanten Säure, was wiederum die Spaltung der SiH-Bindungen katalysiert. Die Menge an säurekatalysierter SiH-Spaltung ist schwierig vorherzusagen oder kontrollieren, was zu einer Variation im Silylhydridgehalt von solchen Polymeren führt und zu Variation im Epoxygehalt von verzweigtem epoxy-funktionalem Organopolysiloxanpolymer, das daraus hergestellt wird.

[0060] Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Verwendung von Siloxanreaktanten anstelle von Halogensilanen, wobei die ungewünschte säure-katalysierte SiH-Spaltungsnebenreaktion vermieden wird, die in ei-

ner reversen Hydrolyseroute wahrgenommen wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines verzweigten Silylhydrid funktionellen Organopolysiloxans, bei welchem man in Gegenwart von Wasser und eines Katalysators ausgewählt aus Sulfonsäure enthaltenden Verbindungen und Phosphornitrilverbindungen in Berührung bringt:

(i) eine erste Silizium enthaltende Verbindung, umfassend wenigstens ein vierfach funktionelles Siliziumatom pro Molekül;

(ii) eine zweite Silizium enthaltende Verbindung umfassend wenigstens ein monofunktionelles Siliziumatom pro Molekül;

(iii) eine dritte Silizium enthaltende Verbindung, umfassend wenigstens ein trifunktionelles Siliziumatom pro Molekül,

wobei wenigstens eine von der zweiten Silizium enthaltenden Verbindung und der dritten Silizium enthaltenden Verbindung weiterhin ein Wasserstoffatom umfassen, das covalent an das entsprechende monofunktionelle Siliziumatom oder trifunktionelles Siliziumatom der Verbindung gebunden ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Silizium enthaltende Verbindung ein oder mehrere Organosilikate der Formel R^1_4Si umfasst, wobei jedes R^1 unabhängig Alkoxy ist, und partielle Hydrolysate davon.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Silizium enthaltende Verbindung ein oder mehrere Struktureinheiten der Formel $R^2_3SiO_{1/2}$ umfasst, worin jedes R^2 unabhängig H oder ein monovalenter Kohlenwasserstoffrest ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die dritte Silizium enthaltende Verbindung ein oder mehrere Struktureinheiten der Formel $R^3SiO_{3/2}$ umfasst, worin R^3 H oder ein monovalenter Kohlenwasserstoffrest ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass partiell hydrolysiertes Ethylorthosilikat, Tetramethyldisiloxan und Methyltrimethoxysilan in einem wässrigen Medium in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure zur Bildung des verzweigten Silylhydrid funktionellen Organopolysiloxans in Berührung gebracht werden.

6. Ein verzweigtes Silylhydrid funktionelles Organopolysiloxan hergestellt nach dem Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das verzweigte Silylhydrid funktionelle Organopolysiloxan aufweist: eine oder mehrere Struktureinheiten Q der Formel $SiO_{4/2}$, eine oder mehrere Struktureinheiten M^H der Formel $HR^2_2SiO_{1/2}$, wobei jedes R^2 unabhängig ein monovalenter Kohlenwasserstoffrest ist, ein oder mehrere Struktureinheiten 7 der Formel $R^3SiO_{3/2}$, worin R^3 ein monovalenter Kohlenwasserstoffrest ist, und, gegebenenfalls, ein oder mehrere Struktureinheiten M der Formel $R^2_3SiO_{1/2}$, worin jedes R^2 unabhängig ein monovalenter Kohlenwasserstoffrest ist, wobei das molare Verhältnis der kombinierten Menge der M Einheiten und M^H Einheiten zur kombinierten Menge von Q Einheiten und T Einheiten zwischen 0,5 : 1,0 bis 2,0 : 1,0 ist, das molare Verhältnis von T Einheiten zu Q Einheiten zwischen 0,1 : 1,0 bis 5,0 : 1,0 und das molare Verhältnis von M^H Einheiten zu M Einheiten zwischen 0,05 : 1,0 bis 1,0 : 0 ist.

7. Verfahren zur Herstellung eines verzweigten Epoxy funktionellen Organopolysiloxanpolymers, bei welchem man das verzweigte Silylhydrid funktionelle Organopolysiloxanpolymer aus Anspruch 6 mit einer Epoxy funktionellen Verbindung umsetzt, die wenigstens eine ungesättigte Stelle pro Molekül enthält zur Bildung des verzweigten Epoxy funktionellen Organopolysiloxanpolymers.

8. Eine strahlungshärtbare Epoxysilikonzusammensetzung aufweisend das verzweigte Epoxy funktionelle Organopolysiloxanpolymer erhältlich nach einem Verfahren nach Anspruch 7 und eine wirksame Menge eines Photokatalysators.

9. Ein Laminat aufweisend ein Substrat und eine gehärtete Schicht der strahlungshärtbaren Epoxysilikonzusammensetzung nach Anspruch 8 geträgert auf dem Substrat.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen