

(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
1. Juli 2010 (01.07.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/072541 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08J 3/24 (2006.01) **D21H 17/59** (2006.01)
C09D 183/08 (2006.01) **D21H 19/32** (2006.01)
D06M 15/643 (2006.01) **C08G 77/388** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/066373

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. Dezember 2009 (03.12.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 054 679.8
15. Dezember 2008 (15.12.2008) 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): **HAGEMEISTER,**
Timo [DE/DE]; Glückstraße 1, 80333 München (DE).
SCHATTENMANN, Wolfgang [DE/DE]; Burgfrieden
21, 84489 Burghausen (DE).

(74) Anwälte: **FRITZ, Helmut** 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:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: CROSSLINKING OF ORGANOPOLYSILOXANE COMPOUND PRESENT ON A SUBSTRATE WITH GASEOUS
ALDEHYDE REAGENT

(54) Bezeichnung : VERNETZUNG VON AUF EINEM SUBSTRAT VORLIEGENDER ORGANOPOLYSILOXANVERBIN-
DUNG MIT GASFÖRMIGEM ALDEHYDREAGENS

(57) Abstract: The invention provides a process for crosslinking organopolysiloxane compound (S) which is present on a substra-
te and has at least one group of the general formula (1): $-R^1-NHR^2$, in which the organopolysiloxane compound (S) is contacted
with gaseous aldehyde reagent (A) of the general formula (2): $O=CH-R^3$, where R^1 , R^2 and R^3 are each as defined in claim 1, and
the substrate comprising the organopolysiloxane compound (S) crosslinked with gaseous aldehyde reagent (A) by the process ac-
cording to claims 1 to 6.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Vernetzung von auf einem Substrat vorliegender Orga-
nopolysiloxanverbindung (S), die mindestens eine Gruppe der allgemeinen Formel (1): $-R^1-NHR^2$ aufweist, bei dem die Organo-
polysiloxanverbindung (S) mit gasförmigem Aldehydreagens (A) der allgemeinen Formel (2): $O=CH-R^3$, in Kontakt gebracht
wird, wobei R^1 , R^2 und R^3 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen, und das Substrat, enthaltend die durch das
Verfahren gemäss Anspruch 1 bis 6 mit gasförmigem Aldehydreagens (A) vernetzte Organopolysiloxanverbindung (S).



WO 2010/072541 A1

**Vernetzung von auf einem Substrat vorliegender
Organopolysiloxanverbindung mit gasförmigem Aldehydreagens**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vernetzung
5 von auf einem Substrat vorliegender Organopolysiloxanverbindung,
welche Aminogruppen aufweisen, mit gasförmigem Aldehydreagens.

Silicone respektive siliconhaltige Formulierungen und Komposite
sind bekannt und werden in Form von Filmen, Überzügen und
10 Beschichtungen in großen Mengen zur Modifizierung und
Ausstattung verschiedenster Werkstoffe und Fasern eingesetzt. In
ihrem Eigenschaftsspektrum sind Silicone bzw. siliconhaltige
Formulierungen rein organischen Filmen, Überzügen und
Beschichtungen in vielen Belangen überlegen. So führt der
15 Einsatz von Siliconprodukten zu einer weitgehenden Verbesserung
anderweitig nicht erhältlicher aber in aller Regel erwünschter
Eigenschaften wie zum Beispiel Fließverhalten,
Gasdurchlässigkeit, Abriebfestigkeit, Hydrophobie, Glätte,
Haptik oder Glanz des behandelten Substrates.

20 Ein großes Problem aller Beschichtungen, insbesondere jedoch von
in ihrer Chemie limitierten Siliconbeschichtungen, ist die
oftmals mangelnde Haftung auf dem jeweiligen, behandelten
Substrat (sog. Permanenz der Beschichtung). Dies führt dazu, daß
25 die Beschichtung entweder einfach mechanisch entfernt werden
kann, etwa durch Reiben oder Scheuern, oder sich durch chemische
Beanspruchung, etwa dem Kontakt mit verschiedenen Solventien
und/oder dem Aussetzen bestimmter pH-Milieus (wie sie z.B. in
Waschvorgängen auftreten), wieder vom Substrat lösen kann.

Ein Ansatz, das Problem der mangelnden Permanenz zu lösen, besteht darin, die einzelnen Siliconpolymerketten sowohl untereinander als auch mit dem zu behandelnden Substrat zu vernetzen und auf diese Weise die mechanische und chemische Widerstandsfähigkeit und damit die Permanenz des Gesamtsystems zu erhöhen.

Die Vernetzung untereinander sowie die Bindung an das Substrat können dabei sowohl durch nicht kovalente Wechselwirkungen als auch durch kovalente Bindungen erfolgen.

Unter den nicht kovalenten Wechselwirkungen haben sich dabei vor allem Wasserstoffbrückenbindungen etabliert. Diese sorgen beispielsweise ausgebildet in Form von Urethan- oder Harnstoffgruppierungen innerhalb der Gruppe der thermoplastischen Siliconelastomere untereinander für eine erhöhte Netzwerkdichte und durch Wechselwirkung mit ebenfalls wasserstoffbrückenbildenden Gruppen des Substrates (z.B. Hydroxyeinheiten bei Celluloseoberflächen) auch für eine gewisse Fixierung. Die Herstellung und Verwendung solcher thermoplastischen Siliconelastomere sind unter anderem in EP 0 606 532 A1 und EP 0 342 826 A2 ausführlich beschrieben.

Ein anderer nicht kovalenter Vernetzungsmechanismus beruht auf Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen Lewis-basischen/Lewis-aciden Gruppen des Siliconpolymers mit Lewis-aciden/Lewis-basischen Gruppen des Substrats oder des Polymers. Beispiele hierfür sind aminofunktionelle Siliconöle, welche bekanntermaßen insbesondere Hydrophobie und Weichgriff von Textilien positiv beeinflussen und aufgrund ihrer Lewis-basischen Aminofunktionalitäten die Eigenschaft haben, auf die Lewis-aciden Fasern 'aufzuziehen'. Solche Siliconaminöle sowie ihre Anwendungen sind beispielsweise in EP 1555011 A beschrieben.

Beiden Mechanismen ist gemein, daß ihre erzeugte Permanenz nur vorübergehend und unzureichend ist und die Beschichtung sowohl mechanisch als auch chemisch leicht wieder entfernt werden kann.

- 5 Erheblich bessere Permanenzen erzielt man dann, wenn die Fixierung von Polymer und Substrat oder Vernetzung von Polymer untereinander durch das Ausbilden kovalenter Bindungen erfolgt.

Eine kovalente Vernetzung kann beispielsweise dadurch erfolgen,
10 daß die Siliconpolymere bereits in der Herstellung durch Verwendung von z.B. trifunktionellen Bausteinen vernetzt werden. Die so erhaltenen Polymere werden dadurch jedoch in ihren Verarbeitungseigenschaften (z.B. Schmelzviskositäten, Verformbarkeit, Löslichkeit in einem Applikationshilfsmittel)
15 negativ beeinflusst. Auch ist eine Fixierung an das Substrat in der Regel nicht mehr möglich. Eine nachträgliche Fixierung/Vernetzung im Anschluß an eine erfolgte Applikation ist deshalb immer sinnvoller.

- 20 Eine solche nachträgliche Fixierung/Vernetzung kann beispielsweise durch die Anwesenheit von Alkoxysilylgruppen im Siliconpolymer erfolgen, welche durch Hydrolyse und Kondensation mit Hydroxygruppen des Substrats oder Hydroxygruppen anderer Siliconpolymere für eine bessere Permanenz sorgen. Solche
25 Alkoxysilylgruppen-haltigen Siliconpolymere sind beispielsweise in EP 1544223 A1 beschrieben. Die bei der Anbindung an das Substrat entstehenden Si-O-C oder Si-O-E-Bindungen (E = Element des Substrates) sind jedoch in aller Regel hydrolyselabil und daher leicht wieder zu öffnen, wodurch eine gute Permanenz
30 insbesondere im wäßrigen Milieu üblicherweise nicht gegeben ist. Ein Ausbilden von vergleichsweise stabilen Siloxanbindungen Si-

O-Si bedarf hingegen in aller Regel wieder einer vorherigen Behandlung des Substrates mit entsprechenden Silanen.

In der Papier- und Folienbeschichtung haben sich industriell
5 zwei Systeme etabliert, die auf thermisch härtbaren Vernetzungsmechanismen beruhen.

Die historisch bevorzugte Form basiert mechanistisch auf einer Kondensationsvernetzung. Diese Vernetzungsart erfolgt durch
10 Reaktion von SiOH-Gruppen entsprechender Siliconpolymere, die mit SiH-haltigen Vernetzern unter Wasserstoffentwicklung, in der Regel Zinn-katalysiert, vernetzt werden.

Nachteilig bei diesen Systemen ist neben der unerwünschten
15 Bildung von Wasserstoff die langsame Reaktionszeit, so daß üblicherweise beim Aufrollen der beschichteten Waren die Siliconsysteme noch nicht ausgehärtet sind, was beispielsweise zu einem Rückseitenübertrag des Silikons führt kann. Dieser wiederum hat aufgrund von Folgeprozessen eine schlechte
20 Bedruckbarkeit zur Folge.

Vor allem aufgrund dessen haben sich in den letzten Jahren Systeme durchgesetzt, die mittels einer Edelmetall-katalysierten Hydrosilylierungsreaktion vernetzen. Dabei werden
25 alkylenfunktionalisierte Siliconpolymere eingesetzt, die mittels Edelmetall (üblicherweise Platin) mit einem SiH-haltigen Vernetzer ohne Nebenproduktbildung vulkanisieren. Die Reaktion führt in Sekundenfrist zu einem nach industriellem Maßstab sehr gut ausgehärtetem Material. Exemplarisch sei hier
30 auf die Schrift US 4772515 verwiesen. Primär bedingt durch die in den letzten Jahren rapide angestiegenen Edelmetallpreise ist die Wirtschaftlichkeit dieser Technologie erheblich in Frage gestellt, was zu einer intensiven Suche nach Alternativen führt.

Alle verwendeten Beschichtungssysteme sind mehrkomponentig, bestehend im Minimum aus einem Siliconpolymer, einem Vernetzer und einem Katalysator. Bei Edelmetall-katalysierten Systemen wird auch noch ein Inhibitor benötigt, der eine akzeptable
5 Verarbeitungszeit generiert. Vor allem die Balance der Inhibierung bei Raumtemperatur mit gleichzeitig hoher Reaktivität bei erhöhter Temperatur lässt derartige Systeme generell nachteilig erscheinen.

- 10 Die Systeme können lösungsmittelbasiert, lösungsmittelfrei oder wasserbasierend sein. Aufgrund der verbesserten umwelt- und sicherheitsrelevanten Verarbeitung sind lösungsmittelfreie Systeme zu bevorzugen. Wasserbasierende Systeme sind alternativlos bei der Direktsilikonisierung während der
15 Papierherstellung, da der wässrige Herstellprozeß ein analoges wasserbasierendes Silikonsystem bedingt. Industriell werden Emulsionen verwendet.

- Ein anderer Vernetzungsmechanismus, der im Bereich der rein
20 organischen Polymere bereits bekannt ist, betrifft die sogenannte *N*-Methylolvernetzung. Dabei werden durch Copolymerisation mit geeigneten Monomeren Polymere erzeugt, welche *N*-Methylolamidgruppen tragen. Von diesen ist bekannt, daß sie bei Abwesenheit von Wasser unter erhöhter Temperatur oder
25 bei Anwesenheit saurer Katalysatoren bereits bei niedrigeren Temperaturen kovalent an alkoholische Gruppen binden. Ebenso können sie untereinander reagieren und so eine Vernetzung des Polymers bewirken. Dabei entstehen in beiden Fällen kovalente Etherbindungen, welche bekanntermaßen sehr stark sind und nur
30 unter extremen physikalischen oder chemischen Belastungen wieder gebrochen werden. Diesen Effekt macht sich beispielsweise EP 0 143 175 A zunutze, welche über radikalische Emulsionspolymerisation Polymerdispersionen erzeugt, welche über

den obenstehend diskutierten Methylol-Mechanismus nachvernetzbar sind.

Zwar lassen sich *N*-Methylol-Gruppen prinzipiell durch Umsetzung von Aminen-Einheiten mit Formaldehyd herstellen, in aller Regel führt die Reaktion jedoch zu polymeren Kondensationsprodukten, so daß über Iminzwischenstufen letztlich polymere Netzwerke resultieren. Diese Umsetzung von Aminen mit Formaldehyd ist bereits beschrieben: US 3461100 beschreibt Kondensationsprodukte aus Aldehyden und primären Di- und Monoaminen. Die entstehenden hochpolymeren Kondensationsprodukte werden als Schutzüberzüge diskutiert. DE 10047643 A1 beschreibt polymere Kondensationsprodukte aus Aldehyden und Siliconaminen, die jedoch ausschließlich hochpolymer und hochvernetzt vorliegen.

In beiden Schriften liegt das Produkt bereits unmittelbar nach Umsetzung hochpolymer vor. Es handelt sich damit nicht mehr um eine reaktive Form, wie sie das Monoadditionsprodukt eines Formaldehydmoleküls an ein Amin darstellt, und steht damit auch für Folgereaktionen an Substraten oder nachvernetzende Reaktionen untereinander nicht mehr zur Verfügung.

Im Gegensatz dazu sind stabilisierte Silicon-Emulsionen oder stabilisierte Silicon-Lösungen, die *N*-methylolierte Struktureinheiten beinhalten, grundsätzlich zu einer Nachvernetzung im oben beschriebenen Sinne befähigt.

So beschreibt US 3432536 A die *N*-Methylolierung von terminalen sowie lateralen Amidoalkyl-Polysiloxanen durch deren Behandlung mit wässriger Formaldehyd-Lösung in Gegenwart von Methanol, wodurch sowohl die entsprechenden *N*-Methylolamidoalkyl-Polysiloxane als auch die korrespondierenden *N*-Methylol-Methylether erhalten werden. Allgemein zeigen derartige Amid-

basierte *N*-Methylol- und insbesondere deren Ether jedoch oftmals
signifikant geminderte Reaktivitäten in der darauffolgenden
Vernetzung und/oder Substratfixierung im Vergleich mit *N*-
Methylolen, die von entsprechenden Aminen, Carbamaten oder
5 Ureaten abgeleitet sind.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Vernetzung von
auf einem Substrat vorliegender Organopolysiloxanverbindung (S),
10 die mindestens eine Gruppe der allgemeinen Formel (1)



aufweist, bei dem die Organopolysiloxanverbindung (S) mit
15 gasförmigem Aldehydreagens (A) der allgemeinen Formel (2)



in Kontakt gebracht wird, wobei

20 R^1 ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen
ist, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte -
(CO)-, -O-, -S- oder $-\text{NR}^7$ -Gruppen unterbrochen und mit -CN
oder -Halogen substituiert sein kann;

R^2 ein Wasserstoffatom, ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20
25 C-Atomen, eine $-(\text{CO})-\text{OR}^4$ -Gruppe oder eine $-(\text{CO})-\text{NR}^5\text{R}^6$ -Gruppe
ist, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte -
(CO)-, -O-, -S- oder $-\text{NR}^7$ -Gruppen unterbrochen und mit -CN
oder -Halogen substituiert sein kann;

R³ ein Wasserstoffatom, ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen ist, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte -(CO)-, -O-, -S- oder -**NR**⁸-Gruppen unterbrochen und mit -CN oder -Halogen substituiert sein kann;

5 **R**⁴ ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen ist, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte -(CO)-, -O-, -S- oder -**NR**⁷-Gruppen unterbrochen und mit -CN oder -Halogen substituiert sein kann;

10 **R**⁵ ein Wasserstoffatom, ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen ist, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte -(CO)-, -O-, -S- oder -**NR**⁷-Gruppen unterbrochen und mit -CN oder -Halogen substituiert sein kann sowie mit **R**⁶ kovalent verbunden sein kann;

15 **R**⁶ ein Wasserstoffatom, ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen ist, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte -(CO)-, -O-, -S- oder -**NR**⁷-Gruppen unterbrochen und mit -CN oder -Halogen substituiert sein kann sowie mit **R**⁵ kovalent verbunden sein kann;

20 **R**⁷ ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen ist, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte -(CO)-, -O-, -S- oder -**NR**⁸-Gruppen unterbrochen und mit -CN oder -Halogen substituiert sein kann; und

R⁸ ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen ist;
mit der Maßgabe, daß entweder **R**² ein Wasserstoffatom ist oder
25 mindestens einer der Reste **R**¹ oder **R**² in direkter Nachbarschaft zu ihrem gemeinsam gebundenen Stickstoffatom eine -(C=O)-Gruppe trägt.

Das Verfahren eignet sich sowohl für mit Organopolysiloxanverbindung (S) beschichtete als auch für imprägnierte Substrate. Da die Organopolysiloxanverbindung (S) erst auf dem Substrat mit dem gasförmigem Aldehydreagens (A) in Kontakt gebracht wird, erfolgt die Vernetzungsreaktion unmittelbar auf dem zu beschichtenden oder imprägnierenden Substrat. Durch die räumliche Separation von Organopolysiloxanverbindung (S) als Reaktivpolymerkomponente und gasförmigem Aldehydreagens (A) als Vernetzerkomponente ist eine unbegrenzte Lagerstabilität der Organopolysiloxanverbindung (S) gewährleistet. Die bei anderen Verfahren kritischen Topfzeiten für die Beschichtung oder Imprägnierung mit Organopolysiloxanverbindung (S) werden ebenfalls vollständig umgangen.

Als gasförmige Aldehydreagenzien (A) einsetzbar sind z.B. bei 20°C oder erhöhten Temperaturen monomer vorliegende Formen von Aldehyden, wie beispielsweise Formaldehydgas, beispielsweise entwickelt aus wässriger oder organischer Lösung oder anderen latenten Formaldehydquellen wie Paraformaldehyd, Trioxan oder anderen Formaldehydkondensaten. Ebenfalls kann ein Aldehydderivat wie beispielsweise Glyoxal eingesetzt werden.

Bevorzugt handelt es sich bei R^3 um ein Wasserstoffatom oder um Alkyl- oder Arylreste mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen, besonders bevorzugt um einen Methylrest oder ein Wasserstoffatom.

Vorzugsweise handelt es sich bei R^1 um einen zweiwertigen Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Arylalkylrest, insbesondere Alkylrest mit jeweils 1 bis 6 C-Atomen, besonders bevorzugt um -CH₂- und -(CH₂)₃-.

Bevorzugt handelt es sich bei R^2 um ein Wasserstoffatom oder um einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Arylalkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen, eine $-(CO)-OR^4$ -Gruppe oder eine $-(CO)-NR^5R^6$ -Gruppe, besonders bevorzugt um das Wasserstoffatom.

- 5 Bevorzugt handelt es sich bei R^4 um einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Arylalkylrest, insbesondere Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, besonders bevorzugt um den Methylrest.

Bevorzugt handelt es sich bei R^5 und/oder R^6 um Wasserstoffatome oder Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Arylalkylreste, 10 insbesondere Alkylreste mit jeweils 1 bis 6 C-Atomen, besonders bevorzugt um das Wasserstoffatom.

Bevorzugt handelt es sich bei R^7 um Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Arylalkylreste, insbesondere Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, besonders bevorzugt um den Methylrest.

- 15 R^8 ist vorzugsweise Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Arylalkylrest, insbesondere ein Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, besonders bevorzugt ein Methylrest.

Die eingesetzte Organopolysiloxanverbindung (S) enthält 20 vorzugsweise Einheiten der allgemeinen Formel (3)



wobei

- 25 R^9 ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen ist, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte $-(CO)-$, $-O-$, $-S-$ oder $-NR^7$ -Gruppen unterbrochen und gegebenenfalls mit $-CN$ oder -Halogen substituiert sein kann;

R⁷ die vorstehenden Bedeutungen aufweist,

a 0, 1, 2 oder 3 ist,

b 0, 1, 2 oder 3 ist und

A eine Gruppe der allgemeinen Formel (1) bedeutet,

- 5 mit der Maßgabe, daß die Summe **a+b** kleiner oder gleich 3 ist und die Organopolysiloxanverbindung (S) mindestens eine Einheit der allgemeinen Formel (3) mit **b** verschieden Null aufweist.

Bevorzugt handelt es sich bei **R**⁹ um Alkyl-, Cycloalkyl-,

- 10 Alkenyl-, Aryl- oder Arylalkylreste, vorzugsweise Alkyl- oder Arylreste mit jeweils 1 bis 6 C-Atomen, besonders bevorzugt um den Methyl-, Ethyl-, Vinyl- oder Phenylrest.

a ist bevorzugt 2 oder 1 und **b** ist bevorzugt 0 oder 1.

- 15 Halogenreste sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise Fluor, Chlor, Brom.

Die Organopolysiloxanverbindung (S) umfasst sowohl polymere, oligomere wie auch dimere Organopolysiloxanverbindungen.

20

Die Viskosität der Organopolysiloxanverbindungen (S) beträgt bevorzugt mindestens 50, besonders bevorzugt mindestens 100 mPa's und bevorzugt höchstens 5000, besonders bevorzugt höchstens 1500 mPa's, jeweils bei 25°C.

25

Bei den eingesetzten Organopolysiloxanverbindungen (S) handelt es sich bevorzugt um im Wesentlichen lineare Polysiloxane mit endständigen und/oder seitenständigen einwertigen Resten **A** und/oder kettenständigen zweiwertigen Resten **A**, wobei **A** die

obengenannte Bedeutung hat. Bei den im Wesentlichen linearen Polysiloxanen sind vorzugsweise höchstens 5 %, insbesondere höchstens 1 % der Siloxaneinheiten Verzweigungseinheiten.

- 5 Besonders bevorzugt handelt es sich bei den aufweisenden Organopolysiloxanverbindungen (S) um solche der allgemeinen Formel (4)



10

wobei

A und **R**⁹ die oben dafür angegebenen Bedeutungen haben;

e 0 oder 1 bedeutet;

m gleich 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist;

- 15 **n** gleich 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist und

m+n gleich 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 400 ist;

mit der Maßgabe, daß pro Molekül mindestens ein Rest **A** anwesend ist.

- 20 Vorzugsweise sind in der allgemeinen Formel (4) die einzelnen Einheiten $(\text{SiR}^9_2\text{O})_m$ und $(\text{SiAR}^9\text{O})_n$ im Molekül statistisch verteilt.

m+n ist bevorzugt mindestens 5, besonders bevorzugt mindestens 8 und bevorzugt höchstens 500, besonders bevorzugt höchstens 250.

25

Vorzugsweise beträgt das Verhältnis der Gruppen **A** : **R**⁹ mindestens 1 : 10000, insbesondere mindestens 1 : 1000 und vorzugsweise höchstens 1 : 5 insbesondere höchstens 1 : 30.

Durch die Vernetzung der Organopolysiloxanverbindung (S) mit dem gasförmigem Aldehydreagens (A) werden Vernetzungseinheiten der allgemeinen Formel $-R^1-NR^2-CHR^3-NR^2-R^1-$ erhalten.

5

Die Vernetzung kann beispielsweise nach Auftrag der Organopolysiloxanverbindung (S) nach dem Fachmann gängigen Auftragsmethoden durch Begasung mit dem Aldehydreagens (A) vorgenommen werden. Diese Kontaktierung kann bei beliebiger
10 Temperatur erfolgen, bevorzugt bei 20°C oder höheren Temperaturen, besonders bevorzugt bei Temperaturen von mindestens 80°C, insbesondere mindestens 100°C und bevorzugt bei höchstens 180°C.

15 Die Kontaktierung mit dem Aldehydreagens (A) dauert vorzugsweise höchstens 200 sec, besonders bevorzugt höchstens 10 sec.

Die Kontaktierung wie auch die Vernetzung kann ebenso unter
20 statischer wie unter mobiler Atmosphäre von gasförmigem Aldehydreagens (A) erfolgen. Die Kontaktierung wie auch die Vernetzung kann unter beliebigen Drücken der Atmosphäre von gasförmigem Aldehydreagens (A) vorgenommen werden, bevorzugt bei Drücken von 0,01 bis 1 MPa, insbesondere unter Normaldruck
25 (0,10 MPa).

Die Aldehydreagens (A) haltige Atmosphäre kann aus gasförmigem Aldehyd in Reinform bestehen wie auch weitere gasförmige Bestandteile enthalten. Als weitere gasförmige Bestandteile
30 können beispielsweise Luft, Stickstoff, Argon oder Wasserdampf zum Einsatz kommen.

Abhängig von der Geschwindigkeit der Vernetzungsreaktion, im Wesentlichen bedingt durch die Reaktivität der
35 Organopolysiloxanverbindung (S), kann es auch vorteilhaft sein,

der Organopolysiloxanverbindung (S) einen Katalysator für die Vernetzungsreaktion zuzusetzen. Als Katalysator eignen sich prinzipiell alle Lewis- und Brönstedt-Säuren. Diese können dem Silicon direkt beigemischt werden oder als separate Komponente appliziert werden.

Die mit der vernetzten Organopolysiloxanverbindung (S) imprägnierten oder beschichteten Substrate, bevorzugt Papiere und Folien, können beispielsweise für alle klassischen Releaseanwendungen verwendet werden. Beispielfhaft, sollen Labelanwendungen, Backpapier, medizinischer Bereich, Klebebänder, Hygiene und graphischer Bereich genannt werden.

Bei den mit der vernetzten Organopolysiloxanverbindung (S) imprägnierten oder beschichteten Substraten kann es sich beispielsweise auch um Textilien und Leder handeln.

Die mit der Organopolysiloxanverbindung (S) imprägnierten oder beschichteten Substrate können auch feinteilig, z.B. Pulver oder Granulate sein, und durch die Organopolysiloxanverbindung (S) als Bindemittel zu einem Formkörper verbunden werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch das Substrat enthaltend die durch das Verfahren mit gasförmigem Aldehydreagens (A) vernetzte Organopolysiloxanverbindung (S).

Beispiele

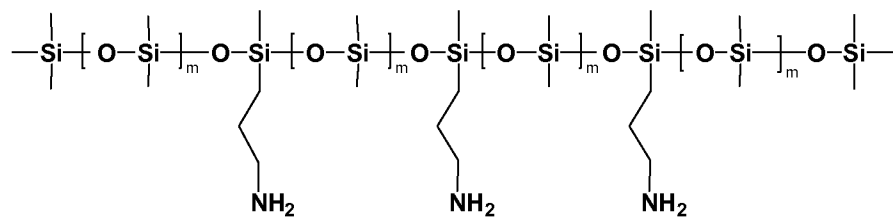
Soweit nicht anders angegeben sind alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen, alle Drücke 0,10 MPa (abs.) und alle Temperaturen 20°C.

1. Papier-Beschichtung

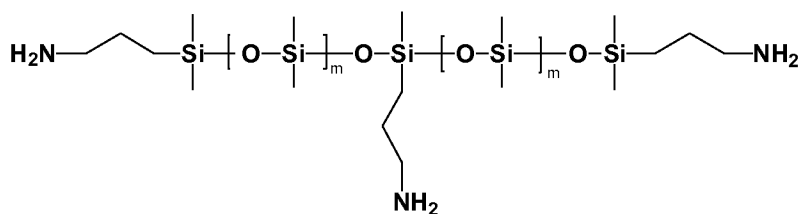
Das jeweilige (Aminoalkyl)polydimethylsiloxan (siehe Abbildung 1 & Tabelle 1) wird mit einem 20 µm Rakel auf einem Glassine-Papiersubstrat (siehe Tabelle 2) aufgetragen. Anschliessend wird das beschichtete Papier 30 s bei 140°C in einer

5 Begasungskammer mit einem kontinuierlichen Strom aus
gasförmigem Formaldehyd und Argon, generiert aus einer
wässrigen Lösung von Formaldehyd (37 %) mit Hilfe eines
durchgeleiteten Argonstroms, kontaktiert. Der Formaldehyd-
Massenstrom beträgt 200 mg/min. Die Aushärtung erfolgt
10 umgehend. Die resultierenden siliconisierten Papiere werden
entsprechend Standard-FINAT Methoden getestet (siehe Tabelle
2).

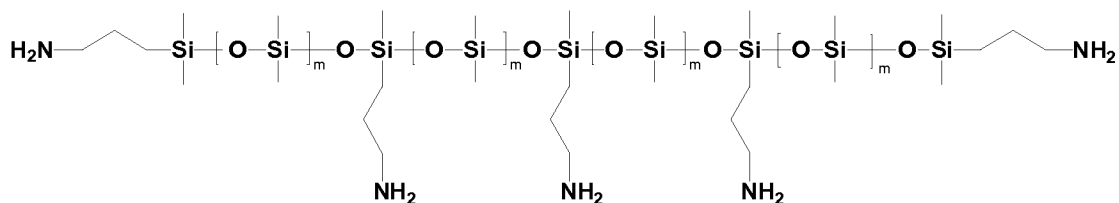
Abbildung 1: (Aminoalkyl)polydimethylsiloxane 1 - 3



(Aminoalkyl)polydimethylsiloxan 1: $m \sim 35$



(Aminoalkyl)polydimethylsiloxan 2: $m \sim 65$

(Aminoalkyl)polydimethylsiloxan 3: $m \sim 45$

5

Tabelle 1: (Aminoalkyl)polydimethylsiloxane

(Aminoalkyl)- polydimethylsiloxan	Aminäquivalente [mmol/g]	Viskosität [mm ² /s]
1	0.27	513
2	0.30	558
3	0.41	849

10

**Tabelle 2: Anwendungstest nach FINAT auf Glassine-Papier
Silca Classic (Firma Ahlstrom)**

(Amino- alkyl)- polydi- methyl- siloxan	Rub-off (Schul- noten- Skala)	Migration (Schul- noten- Skala)	Smear (Schul- noten- Skala)	Trenn- kraft [Nm] Adhesiv A7475	Trenn- kraft [Nm] Adhesiv K7476
1	1	1	1	5.1	19
2	1	1	1	20	95
3	1	1	1	12	76

15

2. Folien-Beschichtung

Das jeweilige (Aminoalkyl)polydimethylsiloxan (siehe Abbildung 1) wird mit einem 20 µm Rakel auf dem jeweiligen Corona-
 5 vorbehandelten Foliensubstrat (siehe Tabellen 3 - 5) aufgetragen. Anschliessend wird die beschichtete Folie 30 s bei 90, 105 bzw. 130°C (siehe Tabellen 3 -5) in einer Begasungskammer mit einem kontinuierlichen Strom aus gasförmigem Formaldehyd und Argon, generiert aus einer
 10 wässrigen Lösung von Formaldehyd (37 %) mit Hilfe eines durchgeleiteten Argonstroms, kontaktiert. Der Formaldehyd-Massenstrom beträgt 200 mg/min. Die Aushärtung erfolgt umgehend. Die resultierenden siliconisierten Folien werden entsprechend Standard-FINAT Methoden getestet (siehe Tabellen 3
 15 - 5) .

**Tabelle 3: Anwendungstest nach FINAT auf HDPE-Folie
 (Firma Orbita) bei 90 °C**

(Amino-alkyl)-polydimethylsiloxan	Rub-off (Schulnoten-Skala)	Migration (Schulnoten-Skala)	Smear (Schulnoten-Skala)	Trennkraft [Nm] Adhesiv A7475	Trennkraft [Nm] Adhesiv K7476
1	1	1	1	6.7	16
2	1	1	1	29	82
3	1	1	1	27	44

20

25

**Tabelle 4: Anwendungstest nach FINAT auf BOPP-Folie CR 50
(Firma Innovia) bei 105 °C**

(Amino-alkyl)-polydi-methyl-siloxan	Rub-off (Schulnoten-Skala)	Migration (Schulnoten-Skala)	Smear (Schulnoten-Skala)	Trennkraft [Nm] Adhesiv A7475	Trennkraft [Nm] Adhesiv K7476
1	1	1	1	6.6	19
2	1	1	1	28	82
3	1	1	1	30	52

5

Tabelle 5: Anwendungstest nach FINAT auf PET-Folie RN 36 (Firma Mitsubishi) bei 130 °C

(Amino-alkyl)-polydi-methyl-siloxan	Rub-off (Schulnoten-Skala)	Migration (Schulnoten-Skala)	Smear (Schulnoten-Skala)	Trennkraft [Nm] Adhesiv A7475	Trennkraft [Nm] Adhesiv K7476
1	1	1	1	6.7	19
2	1	1	1	43	72
3	1	1	1	20	57

Patentansprüche

1. Verfahren zur Vernetzung von auf einem Substrat vorliegender Organopolysiloxanverbindung (S), die mindestens eine Gruppe
 5 der allgemeinen Formel (1)



aufweist, bei dem die Organopolysiloxanverbindung (S) mit
 10 gasförmigem Aldehydreagens (A) der allgemeinen Formel (2)



in Kontakt gebracht wird, wobei

- 15 R^1 ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen ist, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte - (CO)-, -O-, -S- oder $-\text{NR}^7$ -Gruppen unterbrochen und mit -CN oder -Halogen substituiert sein kann;

- R^2 ein Wasserstoffatom, ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20
 20 C-Atomen, eine $-(\text{CO})-\text{OR}^4$ -Gruppe oder eine $-(\text{CO})-\text{NR}^5\text{R}^6$ -Gruppe ist, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte - (CO)-, -O-, -S- oder $-\text{NR}^7$ -Gruppen unterbrochen und mit -CN oder -Halogen substituiert sein kann;

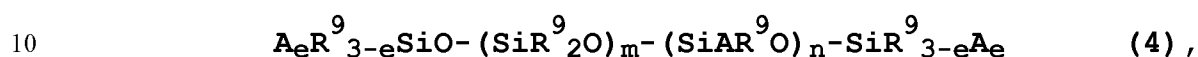
- R^3 ein Wasserstoffatom, ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20
 25 C-Atomen ist, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte $-(\text{CO})-$, -O-, -S- oder $-\text{NR}^8$ -Gruppen unterbrochen und mit -CN oder -Halogen substituiert sein kann;

- R^4 ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen ist, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte $-(CO)-$, $-O-$, $-S-$ oder $-NR^7$ -Gruppen unterbrochen und mit $-CN$ oder $-Halogen$ substituiert sein kann;
- 5 R^5 ein Wasserstoffatom, ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen ist, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte $-(CO)-$, $-O-$, $-S-$ oder $-NR^7$ -Gruppen unterbrochen und mit $-CN$ oder $-Halogen$ substituiert sein kann sowie mit R^6 kovalent verbunden sein kann;
- 10 R^6 ein Wasserstoffatom, ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen ist, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte $-(CO)-$, $-O-$, $-S-$ oder $-NR^7$ -Gruppen unterbrochen und mit $-CN$ oder $-Halogen$ substituiert sein kann sowie mit R^5 kovalent verbunden sein kann;
- 15 R^7 ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen ist, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte $-(CO)-$, $-O-$, $-S-$ oder $-NR^8$ -Gruppen unterbrochen und mit $-CN$ oder $-Halogen$ substituiert sein kann; und
- R^8 ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen ist;
- 20 mit der Maßgabe, daß entweder R^2 ein Wasserstoffatom ist oder mindestens einer der Reste R^1 oder R^2 in direkter Nachbarschaft zu ihrem gemeinsam gebundenen Stickstoffatom eine $-(C=O)-$ Gruppe trägt.
- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als gasförmiges Aldehydreagenz (A) Formaldehydgas eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem $\mathbf{R}^1$ -CH₂- oder
- (CH₂)₃- bedeutet.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, bei dem $\mathbf{R}^2$ ein
5 Wasserstoffatom bedeutet.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, bei dem die
Organopolysiloxanverbindungen (S) der allgemeinen Formel (4)



entsprechen, wobei

$\mathbf{A}$ und $\mathbf{R}^9$ die in Anspruch 1 dafür angegebenen Bedeutungen haben;

e 0 oder 1 bedeutet;

15 m gleich 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist;

n gleich 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist und

$m+n$ gleich 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 400 ist;

mit der Maßgabe, daß pro Molekül mindestens ein Rest $\mathbf{A}$
anwesend ist.

20

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, bei dem die Kontaktierung
von Organopolysiloxanverbindung (S) mit gasförmigem
Aldehydreagens (A) bei 20°C bis 180°C erfolgt.

25 7. Substrat, enthaltend die durch das Verfahren gemäß
Anspruch 1 bis 6 mit gasförmigem Aldehydreagens (A)
vernetzte Organopolysiloxanverbindung (S).

8. Substrate nach Anspruch 7, die ausgewählt werden aus Papieren und Folien.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/066373

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08J3/24 C09D183/08 D06M15/643 D21H17/59 D21H19/32
C08G77/388

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J C09D D06M D21H C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, IBM-TDB

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 07 034381 A (KANEBO LTD) 3 February 1995 (1995-02-03) abstract paragraph [0011]	1-8
A	US 3 432 536 A (SIMONEAU EDWARD T) 11 March 1969 (1969-03-11)	1-4, 6
X	examples 6-9	7, 8
A	DE 10 2007 016990 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 16 October 2008 (2008-10-16)	1-4, 6
X	paragraphs [0035], [0039], [0045], [0046]; claims; example 4	7, 8
A	GB 1 076 259 A (PFERSEE CHEM FAB) 19 July 1967 (1967-07-19)	1-4, 6
X	page 1, lines 36-42 page 3, lines 23-51; examples 1-5	7, 8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 Januar 2010

Date of mailing of the international search report

23/02/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5318 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hein, Friedrich

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/066373

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 7034381	A	03-02-1995	NONE	
US 3432536	A	11-03-1969	DE 1595745 A1 GB 1127129 A	02-01-1970 11-09-1968
DE 102007016990 A1		16-10-2008	EP 2134727 A1 WO 2008125379 A1	23-12-2009 23-10-2008
GB 1076259	A	19-07-1967	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/066373

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08J3/24 C09D183/08 D06M15/643 D21H17/59 D21H19/32 C08G77/388		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08J C09D D06M D21H C08G		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, IBM-TDB		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	JP 07 034381 A (KANEBO LTD) 3. Februar 1995 (1995-02-03) Zusammenfassung Absatz [0011]	1-8
A	US 3 432 536 A (SIMONEAU EDWARD T) 11. März 1969 (1969-03-11) Beispiele 6-9	1-4, 6
X		7, 8
A	DE 10 2007 016990 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 16. Oktober 2008 (2008-10-16) Absätze [0035], [0039], [0045], [0046]; Ansprüche; Beispiel 4	1-4, 6
X		7, 8
A	GB 1 076 259 A (PFERSEE CHEM FAB) 19. Juli 1967 (1967-07-19) Seite 1, Zeilen 36-42 Seite 3, Zeilen 23-51; Beispiele 1-5	1-4, 6
X		7, 8
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 20. Januar 2010		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 23/02/2010
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Hein, Friedrich

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/066373

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 7034381 A	03-02-1995	KEINE	
US 3432536 A	11-03-1969	DE 1595745 A1 GB 1127129 A	02-01-1970 11-09-1968
DE 102007016990 A1	16-10-2008	EP 2134727 A1 WO 2008125379 A1	23-12-2009 23-10-2008
GB 1076259 A	19-07-1967	KEINE	