



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 196 39 313 B4** 2007.08.16

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **196 39 313.2**
(22) Anmeldetag: **25.09.1996**
(43) Offenlegungstag: **03.04.1997**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **16.08.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C09B 69/10** (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
C08G 77/38 (2006.01)
C08G 77/14 (2006.01)
C08G 77/20 (2006.01)
C09D 183/06 (2006.01)
C09D 183/08 (2006.01)
C07F 7/08 (2006.01)
G03F 7/075 (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
536867 29.09.1995 US
(73) Patentinhaber:
General Electric Co., Schenectady, N.Y., US
(74) Vertreter:
TBK-Patent, 80336 München

(72) Erfinder:
Eckberg, Richard Paul, Saratoga Springs, N.Y., US
(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 689 12 024 T2

(54) Bezeichnung: **Photohärtbare Epoxysilicone, die Fluoreszenz- oder photosensibilisierende Markierungsfarbstoffe als funktionelle Gruppen aufweisen**

(57) Hauptanspruch: Photohärtbares Silicon der Formel:
 $MD_n D_m^E D_p^* M$, worin
M ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus $R_3SiO_{1/2}$
und $R_2ESiO_{1/2}$, wobei jedes R unabhängig ausgewählt ist
aus der Gruppe bestehend aus einwertigen Alkylkohlen-
wasserstoffresten mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, einwer-
tigen Alkenylkohlenwasserstoffresten mit 2 bis 30 Kohlen-
stoffatomen, einwertigen Alkynylkohlenwasserstoffresten
mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, einwertigen Arylkohlen-
wasserstoffresten mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, einwer-
tigen Alkylarylkohlenwasserstoffresten mit 7 bis 30 Kohlen-
stoffatomen, einwertigen, halogensubstituierten Alkylkoh-
lenwasserstoffresten mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, ein-
wertigen, halogensubstituierten Alkenylkohlenwasserstoff-
resten mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, einwertigen, halo-
gensubstituierten Alkynylkohlenwasserstoffresten mit 2 bis
30 Kohlenstoffatomen, einwertigen, halogensubstituierten
Arylkohlenwasserstoffresten mit 6 bis 30 Kohlenstoffato-
men, einwertigen, halogensubstituierten Alkylarylkohlen-
wasserstoffresten mit 7 bis 30 Kohlenstoffatomen, E ein mit
einer funktionellen Epoxygruppe versehener Substituent
ist, ausgewählt aus der Gruppe von Epoxyether-Substitu-
enten der Formel $C_6H_{11}O_2$ oder der Gruppe von Alkylcyclo-
hexenoxid-Substituenten der Formel $C_8H_{13}O$;
D die Formel $R_2SiO_{2/2}$ hat, worin jedes R wie vorher defi-
niert ist;
 D^E die Formel $RESiO_{2/2}$ hat, wobei...

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf funktionelle Gruppen aufweisende Siliconpolymere, bei denen die funktionellen Gruppen des Polymers sich auf die Anwesenheit UV-aktiver Absorptionszentren beziehen, die das Polymermolekül im UV-Bereich des elektromagnetischen Spektrums spektral aktivieren. Solche UV-funktionalisierten Siliconpolymere sind in einer Weise mit funktionellen Gruppen versehen, die die Möglichkeit ihrer Photohärtung über eine kationische Oniumsalz-Photokatalyse bewahrt.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Silicon-Trennüberzüge sind sehr dünn aufgetragene Überzüge aus Siliconpolymeren. Typischerweise werden diese Überzüge sehr dünn in Mengen von 1 g/m² bei sehr hohen Geschwindigkeiten aufgebracht, die häufig bei oder oberhalb von 300 m/min bei Papier- oder Film-Auskleidungen liegen, die bis zu 2 m breit sein können. Überzugsfehler, wie Löchelchen, Bereiche unvollständiger Abdeckung und Variationen im Überzugsgewicht, können bei einem solchen Aufbringen bei hoher Geschwindigkeit auftreten, selbst wenn komplizierte Offset-Walzenauftrags- und Mehrwalzen-Filmspalt-Techniken benutzt werden. Die hohe Geschwindigkeit vieler Überzugsverfahren kann so eine große Menge dünn überzogenen und daher unakzeptablen Produktes in einer sehr kurzen Zeit erzeugen. Selbst wenn der Siliconüberzug vollständig gehärtet ist, führen solche Fehler zu einem überzogenen Produkt, das nicht in der vorgesehenen Weise funktioniert.

[0003] Es ist daher erwünscht, in der Lage zu sein, die Qualität des aufgetragenen Siliconüberzuges so festzustellen, wie er aufgebracht wird, d.h., laufend. Ein mögliches Verfahren zum Feststellen der Überzugsqualität wäre, spektrophotometrisch aktive Fluoreszenzfarbstoffe in dem Silicon-Trennüberzug aufzulösen. Da dies möglich ist, kann ein Fluoreszenz-Detektor stromab der Überzugsvorrichtung das neu überzogene Produkt, wie es durch UV-Licht der geeigneten Frequenz angeregt wird, in einer Weise spektrophotometrisch abtasten, daß die Fluoreszenzstrahlung des Überzuges die Menge des pro Fläche des überzogenen Substrates aufgetragenen Überzuges anzeigt. UV-Laseranregung ist für eine solche Anwendung besonders gut geeignet.

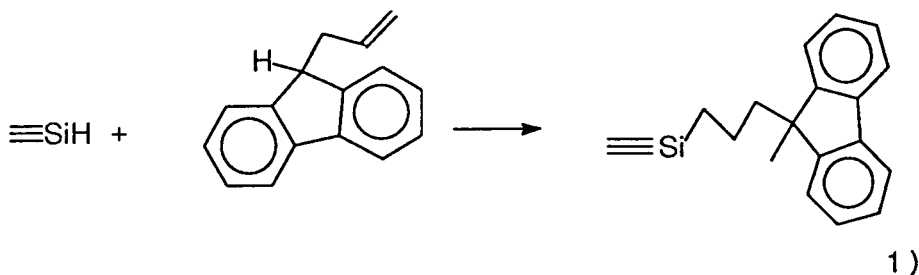
[0004] Da alle organischen Moleküle und insbesondere Silicone im IR-Bereich des Spektrums aktiv sind, wäre eine IR-Spektralanalyse eines Überzuges ein besonders kompliziertes Mittel, die Überzugsqualität festzustellen. Sichtbare Farbstoffe würden ästhetische Probleme verursachen, die für den Endverbraucher des Produktes gegebenenfalls unerwünscht sein können. Durch ein Eliminierungsverfahren wird daher der Fluoreszenz-Nachweis eines mit einem Farbstoff markierten Überzuges das Verfahren der Wahl, um die Überzugsqualität festzustellen.

[0005] Um als eine Fluoreszenzfarbstoff-Markierung brauchbar zu sein, muß eine organische Verbindung ein UV-Absorptionsspektrum mit einem recht hohen, molaren Extinktions- bzw. Auslöschungskoeffizienten haben, so daß es nicht erforderlich ist, große Mengen des Farbstoffmoleküls in die Formulierung einzubringen. Die Markierungs-Verbindung aus organischem Farbstoff muß auch bei Anregung der richtigen UV-Wellenlänge stark fluoreszieren. Dies ist aus zwei Gründen erwünscht: erstens können große Mengen eines Zusatzes der Formulierung unerwünschte Leistungscharakteristika verleihen, und zweitens sind die meisten W-Fluoreszenzfarbstoff-Markierungsverbindungen in Siliconen unlöslich. Solche Markierungs-Verbindungen sind typischerweise kristalline Feststoffe, die einen hohen Schmelzpunkt aufweisen. Diese Eigenschaften sind mit ausgedehnten Molekularstrukturen verbunden, die einen großen Teil konjugierter, olefinischer Bindungen aufweisen, einem Merkmal, das für eine UV-Fluoreszenzaktivität erforderlich ist. Die chemische Struktur, die diese Verbindungen im UV-Bereich des elektromagnetischen Spektrums spektrophotometrisch aktiv macht, macht sie auch polar. Diese Polarität führt im allgemeinen zu einer dünnflüssigen Löslichkeit in polymeren Silicon-Formulierungen.

[0006] Die dünnflüssige Löslichkeit von Markierungs-Verbindungen aus Fluoreszenzfarbstoff in Silicon-Zusammensetzungen wurde kürzlich durch Modifizieren des Silicon-Polymers verbessert, wie bei den Epoxysilicon-Polyether-Blockcopolymeren, die in den US-PSn 5,227,410 und 5,240,971 beschrieben sind. Dieses Herangehen war jedoch nicht vollständig befriedigend. Das Modifizieren des Silicon-Moleküls, um seine Verträglichkeit mit polaren Fluoreszenzfarbstoffen zu verbessern, ändert die Härtebarkeit des so modifizierten Silicons und verursacht üblicherweise eine Verschlechterung in den Trenneigenschaften des gehärteten Silicons.

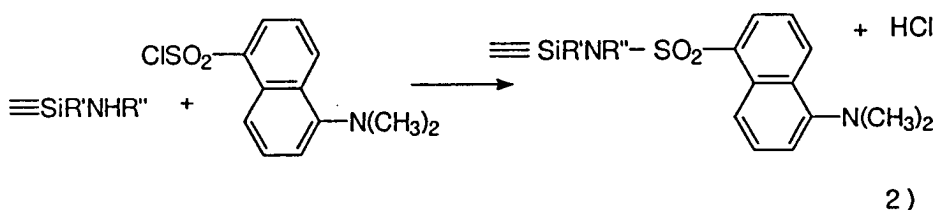
[0007] Fluoreszenzaktive, photohärtbare Silicone sind im Stande der Technik bekannt. Die US-PS 4,978,731 offenbart das Einbauen von UV-fluoreszierenden Substituenten über die Hydrosilylierung eines Silylhydrids mit

einem UV-fluoreszenzaktiven, olefinischen Molekül, das ein UV-fluoreszenzaktiver Substituent an einem Siliconpolymer wird:

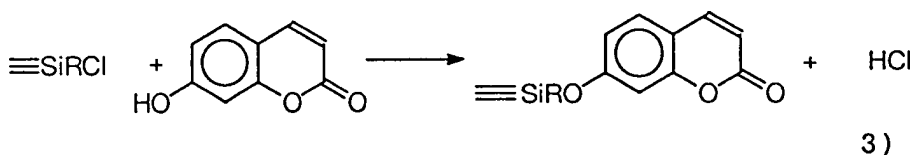


[0008] Das hinsichtlich UV-Fluoreszenz aktive, substituierte SiH-haltige Siliconpolymer wird dann anschließend mit einem Glycidylether umgesetzt. Weil dieser Glycidylether Epoxygruppen enthält, wird das fluoreszenzmäßig aktive Siliconpolymer ein UV-fluoreszierendes Silicon, das funktionelle Epoxygruppen aufweist und über kationische Photohärtungs-Verfahren photohärtbar ist.

[0009] Es ist bekannt, aminofunktionelle Siliconpolymere durch Umsetzen fluoreszierender Säurechlorid-Materialien, wie Dansylchlorid, mit der Aminogruppe des Siliconpolymers mit funktionellen Gruppen zu versehen:



[0010] Es ist auch bekannt, halogenalkyl-substituierte Siliconpolymere durch Umsetzen von Hydroxycumarinen nach folgender Gleichung mit funktionellen Gruppen zu versehen:



[0011] Diese Umsetzungen sind in den US-PSn 5,118,776; 5,176,906; 5,302,371 und 5,107,008 von Ziemelis et al. offenbart. Die Silicone von Ziemelis et al. schließen auch eine Vinyl/Silylhydrid-Funktionalität ein, die ihre Härtung über eine platin-katalysierte Hydrosilylierung gestattet, es ist jedoch besonders darauf hinzuweisen, daß keines dieser Materialien photohärtbar ist.

Zusammenfassung der Erfindung

[0012] Es wird nun offenbart, daß gewisse Verbindungen, die eine spektrophotometrische UV-Fluoreszenzaktivität aufweisen, chemisch in Siliconpolymere eingebaut werden können, um gleichzeitig als Photosensibilisatoren und Fluoreszenzfarbstoff-Markierungen für Siliconüberzüge zu funktionieren, was die Quanteneffizienz der Photokatalyse erhöht und die dürftige Löslichkeit von Fluoreszenzfarbstoff-Markierungsverbindungen in Siliconen überwindet. Diese mit fluoreszierenden, funktionellen Gruppen versehenen Silicone haben eine chemische Struktur, bei der der fluoreszierende Substituent über eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Kohlenstoff-Brücke mit dem polymern Silicon verbunden ist, im Gegensatz zu solchen Substituenten, die über eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Brücke mit dem polymeren Silicon verbunden sind.

[0013] Die vorliegende Erfindung schafft somit ein fluoreszierendes Silicon, ein photosensibilisiertes Silicon oder ein Silicon, das gleichzeitig fluoreszierend und photosensibilisiert ist und die Formel aufweist: $MD_n \cdot D_m^E \cdot D_p \cdot M$, worin

M ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus $R_3SiO_{1/2}$ und $R_2ESiO_{1/2}$, wobei jedes R unabhängig ausgewählt sein kann aus der Gruppe bestehend aus einwertigen Kohlenwasserstoffresten, E ein mit einer funktionellen Epoxygruppe versehener Substituent ist, ausgewählt aus der Gruppe von Epoxyether-Substituenten der Formel $C_8H_{13}O_2$ oder der Gruppe von Alkylcyclohexenoxid-Substituenten der Formel $C_9H_{15}O$;

D die Formel $R_2SiO_{2/2}$ hat, worin jedes R unabhängig ausgewählt sein kann aus der Gruppe bestehend aus einwertigen Kohlenwasserstoffresten;

D^E die Formel $RESiO_{2/2}$ hat, wobei R ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einwertigen Kohlenwasserstoffresten und E ein funktionelle Epoxygruppen aufweisender Substituent ist, ausgewählt aus der Gruppe der Epoxyether-Substituenten mit der Formel $C_8H_{13}O_2$ oder der Gruppe der Alkylcyclohexenoxid-Substituenten mit der Formel $C_9H_{15}O$;

D^* als das Reaktionsprodukt von D^E mit einer Verbindung definiert ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $R'COOH$, $(R'CO)_2O$, $R'COX$, $R'SO_3H$ und $R'SO_2X$, wobei R' ein fluoreszierender, photosensibilisierender oder gleichzeitig fluoreszierender und photosensibilisierender Substituent und X ein Halogen ist, und die tiefgestellten Buchstaben n, m und p ganze Zahlen sind, wobei die Summe von $n + m + p$ im Bereich von etwa 10 bis etwa 2.000 liegt.

[0014] Die vorliegende Erfindung schafft weiter ein fluoreszierendes Silicon der Formel: $MD_nD_m^E D_p^* M$ hergestellt aus einem Epoxysilicon der Formel: $MD_nD_m^E M$, worin

M ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus $R_3SiO_{1/2}$ und $R_2ESiO_{1/2}$, wobei jedes R unabhängig ausgewählt sein kann aus der Gruppe bestehend aus einwertigen Kohlenwasserstoffresten, E ein mit einer funktionellen Epoxygruppe versehener Substituent ist, ausgewählt aus der Gruppe von Epoxyether-Substituenten der Formel $C_8H_{13}O_2$ oder der Gruppe von Alkylcyclohexenoxid-Substituenten der Formel $C_9H_{15}O$;

D die Formel $R_2SiO_{2/2}$ hat, worin jedes R unabhängig ausgewählt sein kann aus der Gruppe bestehend aus einwertigen Kohlenwasserstoffresten;

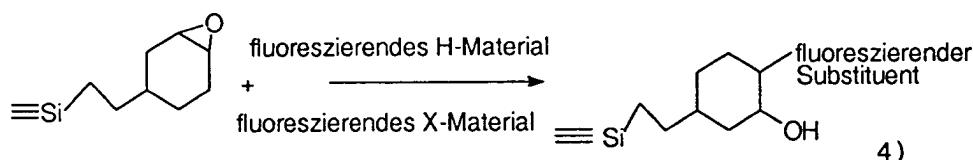
D^E die Formel $RESiO_{2/2}$ hat, wobei R ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einwertigen Kohlenwasserstoffresten und E ein funktionelle Epoxygruppen aufweisender Substituent ist, ausgewählt aus der Gruppe der Epoxyether-Substituenten mit der Formel $C_8H_{13}O_2$ oder der Gruppe der Alkylcyclohexenoxid-Substituenten mit der Formel $C_9H_{15}O$;

D^* als das Reaktionsprodukt von D^E mit einer Verbindung definiert ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $R'COOH$, $(R'CO)_2O$, $R'COX$, $R'SO_3H$ und $R'SO_2X$, wobei R' ein fluoreszierender, photosensibilisierender oder gleichzeitig fluoreszierender und photosensibilisierender Substituent und X ein Halogen ist, wobei das tiefgestellte m den Wert des tiefgestellten p hat, und wobei die Summe der tiefgestellten Buchstaben $n + m$ im Bereich von etwa 10 bis etwa 2.000 liegt.

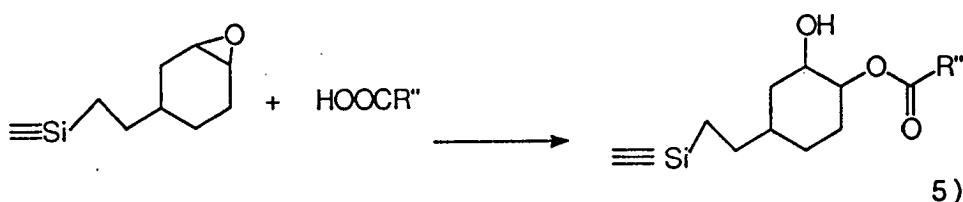
[0015] Zusätzlich zu den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung schafft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zum Herstellen von fluoreszierenden Siliconen der Formel: $MD_nD_m^E D_p^* M$ umfassend das Umsetzen eines Silicons der Formel $MD_nD_m^E M$ mit einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $R'COOH$, $(R'CO)_2O$, $R'COX$, $R'SO_3H$ und $R'SO_2X$, worin R' ein fluoreszierender Substituent und X Halogen ist, und die tiefgestellten Buchstaben m, n und p ganze Zahlen sind, wobei die Summe von $m + n$ im Bereich von etwa 10 bis etwa 2.000 liegt.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

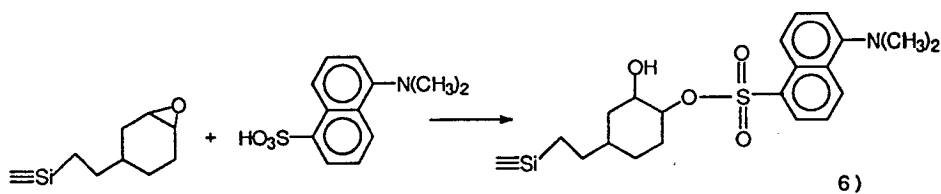
[0016] Mittels UV (oder Elektronenstrahl) photohärtbare Epoxysilicon-Trennüberzüge, die Fluoreszenzfarbstoff-Markierungen als funktionelle Gruppen aufweisen, können hergestellt werden über die Umsetzung eines fluoreszierenden Moleküls, das mindestens eine funktionelle Säuregruppe enthält oder eine funktionelle Gruppe, die in eine funktionelle Säuregruppe umwandelbar ist, z.B. ein Säurehalogenid, mit einem Epoxysilicon über eine durch Säure katalysierte, Oxiranring öffnende Reaktion. Im allgemeinen ist die Umsetzung:



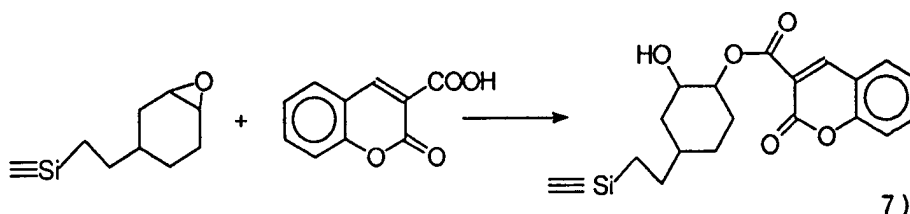
worin "fluoreszierendes H-Material" die Säureform einer fluoreszierenden, photosensibilisierenden oder gleichzeitig fluoreszierenden und photosensibilisierenden Art, oder als eine Alternative "fluoreszierendes X-Material" die Säurehalogenidform einer fluoreszierenden, photosensibilisierenden oder gleichzeitig fluoreszierenden und photosensibilisierenden Art anzeigt, wobei die Halogenide Fluorid, Chlorid, Bromid und Iodid einschließen, oder spezieller:



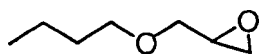
worin R", neben anderen, eine Dansyl-, Anthracenyl-, Phenyl- oder Vinylgruppe sein kann. Im Falle von Dansylsulfonsäure (5-Dimethylaminonaphthalin-1-sulfonsäure) ist die obige Umsetzung spezifisch:



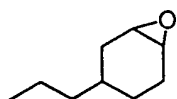
[0017] Ein besonders brauchbares, fluoreszierendes Material ist Cumarin-3-carbonsäure. Ein Epoxysilicon kann somit gemäß dem folgenden Reaktionsschema mit einer funktionellen Gruppe versehen werden:



[0018] Die Umsetzung mit Carbonsäurehalogeniden (Fluoriden, Chloriden, Bromiden oder Iodiden) oder mit Sulfonsäurehalogeniden ist gleichermaßen einfach. 100 Teile eines Epoxysilicons mit einem Epoxy-Äquivalentgewicht von 1.000 ergeben, wenn sie mit einem Teil von Cumarin-3-carbonsäure umgesetzt werden, Siliconpolymere mit etwa 95% intakten, d.h., nicht umgesetzten, cycloaliphatischen Epoxygruppen, und sie enthalten auch etwa 1 Gew.-% eines fluoreszierenden Substituenten. Die Reaktion kann auf irgendeinen fluoreszierenden, photosensibilisierenden oder gleichzeitig fluoreszierenden und photosensibilisierenden Rest, der über einen Säure-Substituenten mittels einer säure-katalysierten Oxyranring-Öffnungsreaktion an ein Epoxysilicon gebunden werden kann, verallgemeinert werden den fluoreszierenden Substituenten, die chemisch an ein Siliconpolymer gebunden werden können, gehören 5-Dimethylaminonaphthalin-1-sulfonat (oder Dansyl), Anthracenyl, Cumarinyl, Xanthenyl, Fluoreszeinyl, Anthrachinyl, Acridenyl und Perylenyl. Die epoxy-funktionellen, fluoreszierenden Polydimethylsiloxane der vorliegenden Erfindung haben die Formel: $MD_n D_{m-p}^E D_p^* M$ worin $M = R_3SiO_{1/2}$ oder $R_2ESiO_{1/2}$, $D = R_2SiO_{2/2}$, $D^E = RESiO_{2/2}$, wobei R ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einwertigen, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffresten, die allgemein von 1 bis etwa 30 Kohlenstoffatome für Alkylreste, 2 bis 30 Kohlenstoffatome für Alkenyl und Alkynylreste, 6 bis 30 Kohlenstoffatome für Arylreste und von 7 bis 30 Kohlenstoffatome für Alkylarylreste aufweisen, E ein Epoxyether-Substituent der Formel $C_6H_{11}O_2$, z.B.



oder ein Alkylcyclohexenepoxid der Formel $C_8H_{13}O$, z.B.



ist, und worin D^* das Reaktionsprodukt von D^E mit einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $R'COOH$, $(R'CO)_2O$, $R'COX$, $R'SO_3H$ und $R'SO_2X$, worin R' ein fluoreszierender, photosensibilisierender oder gleichzeitig fluoreszierender und photosensibilisierender Substituent und X ein Halogen ist, wobei das Halogen Fluorid, Chlorid, Bromid oder Iodid sein kann. Die Anmelderin stellt fest, daß der Begriff "fluoreszierend" aus Gründen der semantischen Vereinfachung im folgenden nicht nur für fluoreszierend, sondern auch für photosensibilisierend oder beides benutzt wird; "fluoreszierend" kann somit auch "photosensibilisiert" oder "fluoreszierend" oder "fluoreszierend und photosensibilisiert" bedeuten, wo dies paßt. Vorzugsweise ist R' ein fluoreszierender Substituent, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 5-Dimethylaminonaphthalin-1-sulfonat (Dansyl), Anthracenyl, Cumarinyl, Xanthonyl, Thioxanthonyl, Fluoreszeinyl, Anthrachinyl und Perylenyl. Die tiefgestellten Buchstaben n , m und p sind ganze Zahlen, wobei die Summe $n + m + p$ im Bereich von etwa 10 bis etwa 2.000, vorzugsweise von etwa 20 bis etwa 400 und am bevorzugtesten von etwa 50 bis etwa 150 liegt. Die bevorzugten Verbindungen der vorliegenden Erfindung haben einen tiefgestellten Buchstaben p , der kleiner ist als der tiefgestellte Buchstabe m . Zusätzlich können alle Epoxygruppen der Verbindung fluoreszierende Substituenten als funktionelle Gruppen tragen, in welchem Falle m null ist, und die resultierende Verbindung die Formel hat: $MD_n D_p^* M$ worin die Summe der tiefgestellten Buchstaben n und p im Bereich von etwa 10 bis

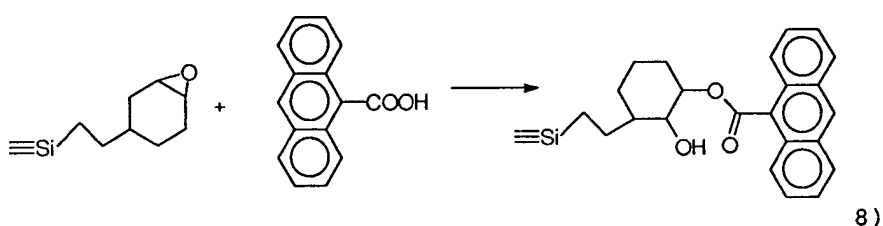
etwa 2.000, vorzugsweise von etwa 20 bis etwa 400 und am bevorzugtesten von etwa 50 bis etwa 150 liegt. Während die Verbindung $MD_nD_p^*M$ nicht notwendigerweise photohärtbar sein mag, kann sie als ein fluoreszierender Farbstoff für andere Silicon-Formulierungen eingesetzt werden.

[0019] Die Umsetzung, die zu den Verbindungen der vorliegenden Erfindung führt, ist eine andere Umsetzung als das Anlagern einer fluoreszierenden Gruppierung an eine Siliconkette über eine Hydrosilylierungs-Reaktion, gefolgt von der Anlagerung von Epoxidgruppen durch die Anlagerung eines Glycidylethers. Die vorliegende Synthese ist viel bequemer, und sie bindet die fluoreszierende Gruppierung über eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung, im Gegensatz zu einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung, an das Silicon.

[0020] Das vorliegende Reaktionsschema gestattet auch ein kontrollierbares Verhältnis der fluoreszierenden Substitution zu nicht umgesetzten Epoxygruppen. Dies erfolgt durch Messen des Epoxy-Äquivalentgewichtes des Epoxysilicons vor dem Umsetzen mit dem sauren, fluoreszierenden Material. Durch Kontrollieren des Verhältnisses der fluoreszierenden Verbindung zu den Epoxygruppen während der Reaktion kann die Menge der fluoreszierenden Substitution im Epoxysilicon kontrolliert werden. Wie in dem folgenden experimentellen Abschnitt gezeigt, ist die Umsetzung quantitativ. Da der größte Teil des fluoreszierenden Materials, der brauchbar wäre, in Epoxysiliconen als ein zu lösender Stoff unlöslich ist, macht das chemische Einbauen eines solchen Substituenten das Epoxysilicon aktiv für UV-Fluoreszenz und erreicht damit das gleiche Ziel wie das Auflösen einer Markierungs-Verbindung in der Epoxysilicon-Überzugs-Zusammensetzung durch chemisches Einbauen der fluoreszierenden Markierungs-Verbindung als ein Substituent in ein reaktionsfähiges Siliconpolymer.

[0021] Geeignete Photo-Katalysatoren, die zum Einsatz mit den Verbindungen der vorliegenden Erfindung bevorzugt sind, sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Diazoniumsalzen, Diaryliodoniumsalzen, Triarylsulfoniumsalzen, Diaryliodoniumsalzen, Triarylsulfoxoniumsalzen, Dialkylphenacylsulfoniumsalzen und Ferroceniumsalzen. Typischerweise sind diese kationisch photoinitierenden Salze Salze von hyperwertigen Perhalogensäuren, wie Tetrafluorborat, Hexafluorphosphat, Hexafluorarsenat, Hexafluorantimonat, Perchlorat, Trifluormethylsulfonat und ähnliche. Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung können auch mittels Elektronenstrahlen gehärtet werden, solange ein kationischer Photoinitiator vorhanden ist. Die für das mittels UV oder Elektronenstrahlen ausgeführte Härten erforderlichen Menge des kationischen Photoinitiators liegt im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des in der Zusammensetzung vorhandenen Silans oder Siloxans.

[0022] Einige der bevorzugten, fluoreszierenden Reste, die als Substituenten in den Verbindungen der vorliegenden Erfindung benutzt werden, wirken, wenn sie in einem chemischen System entweder gebunden als Substituenten an einem Wirts-Molekül oder als freie, molekulare Verbindung vorhanden ist, auch als Sensibilisatoren für den Photo-Katalysator. So führt, z.B., die aus der Umsetzung von Anthracen-9-carbonsäure mit Epoxysiliconen abgeleitete Hydroxylestergruppe zu einem fluoreszierenden, photosensibilisierenden Substituenten:



[0023] Das Verfahren der Photokatalysator-Sensibilisierung ist ein Verfahren, bei dem ein Sensibilisierungs-Molekül (oder Substituent) Licht bei einer anderen Frequenz mit Bezug auf die Absorptionsfrequenz des Photo-Katalysators absorbiert und die Energie des absorbierten Lichtes an den Photo-Katalysator überträgt, wodurch der Bereich des brauchbaren, einfallenden Lichtes wirksam auf Wellenlängen des Lichtes erstreckt wird, die üblicherweise nicht absorbiert werden. Die Menge des Photo-Katalysators kann daher unter Bezugnahme auf ein nicht sensibilisiertes, fluoreszierendes Material (Substituent oder Verbindung) verringert werden, wodurch geringere Mengen des Photo-Katalysators bei Erzielung gleicher Raten der Photohärtung beim gleichen Niveau des UV- oder Elektronenstrahl-Flusses beim Härtingsprozess erzielt werden, oder die Härtingsrate des sensibilisierten, photokatalysierten Überzuges kann mit Bezug auf die des nicht sensibilisierten Überzuges erhöht werden, ohne daß die vorhandene Menge des Photo-Katalysators erhöht wird. Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung, die den Photo-Katalysator sensibilisierende, fluoreszierende Substituenten aufweisen, können, falls dies erwünscht ist, geringere Mengen des Photo-Katalysators benutzen, um die gleiche wirksame Härtingsrate mit Bezug auf fluoreszierende Substituenten zu erzielen, bei denen die Sensibilisierung des Photo-Katalysators nicht stattfindet. Die Anmelderin definiert "Härtingszeit" als das Zeitintervall

zwischen dem anfänglichen Aussetzen gegenüber UV-Strahlung und der Zeit des Maximums der exothermen Photohärtung, gemessen durch Differential-Photokalorimetrie unter den Bedingungen und Probengrößen, wie sie im experimentellen Abschnitt angegeben sind, und sie definiert "Sensibilisierung des Photo-Katalysators" als vorhanden, wenn die Photohärtungs-Zeiten unter etwa 60 Sekunden, vorzugsweise unter etwa 50 Sekunden und am bevorzugtesten unter etwa 45 Sekunden liegen. Fluoreszierende Gruppierungen, die auch als Sensibilisatoren des Photo-Katalysators wirken, schließen Perylenyl, Acridenyl, Anthracenyl, Fluoreszeinyl, Xanthanyl und Thioxanthanyl ein.

[0024] Es ist somit der Sinn der Erfindung der Anmelderin, Epoxysilicone mit Säure- oder Säurehalogenid-Verbindungen umzusetzen, die eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindung erzeugen, die die Säure-Verbindung mit dem Silicon verbinden, wobei die Säure-Verbindung eine Art ist, die UV-Fluoreszenz-Aktivität, Photosensibilisierungs-Aktivität oder beides aufweist. Durch Einstellen des molaren Verhältnisses der fluoreszierenden Säureverbindung zum Epoxy-Äquivalent des Silicons, kann eine teilweise oder vollständige Umsetzung der Epoxygruppen erzielt werden.

Experimentelles

Beispiel 1:

[0025] 900 g eines funktionelle Silylhydrid-Gruppen aufweisenden, linearen Polydimethylsiloxanpolymers der allgemeinen Formel $M^H D_x D_y^H M^H$ mit 850 ppm vorhandenem, reaktionsfähigem Hydrid wurden mit 98 g von Vinylcyclohexenoxid (VCHO) in Gegenwart von genügend $RhCl_3[(C_4H_9)_2S]_3$, um 5 ppm Rh zu ergeben, und mit 0,1 g Methyldikokosamin umgesetzt, wie in der US-PS 5,258,480 gelehrt. Es resultierte ein Polymer mit cycloaliphatischen, funktionellen Epoxygruppen, das weiter umgesetzt wurde mit 2,0 g von 5-Dimethylamino-1-naphthalinsulfonsäure (DNS) und 2,0 g von Triethylamin bei 120°C für 16 Stunden. Die Reaktionsmischung wurde bei 160°C unter Stickstoff im Vakuum gestrippt und anschließend filtriert. Nach dem Filtrieren zum Entfernen suspendierter Feststoffe wurde eine klare Flüssigkeit mit einer Viskosität von 300 mm²/s (centistokes) bei 25°C erhalten, die eine starke, blaue Fluoreszenz bei Bestrahlung mit breitbandigem UV-Licht zeigte.

Beispiel 2:

[0026] Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt unter Einsatz von 200 g des Silylhydrid-polydimethylsiloxanpolymers, 0,1 g DNS und 0,1 g Triethylamin bei einer etwas geringeren Temperatur von 115°C. Es wurde ein ähnliches Polymer mit einer identischen Viskosität erhalten. Das Reaktionsprodukt zeigte ebenfalls eine blaue Fluoreszenz, wenn es mit Breitband-UV-Licht bestrahlt wurde.

Beispiel 3:

[0027] Beispiel 2 wurde mit der Ausnahme der Erhöhung der Menge von DNS auf 0,2 g (1.000 ppm) und von Triethylamin auf 0,2 g wiederholt. Es wurden identische Ergebnisse erhalten.

Beispiel 4:

[0028] Beispiel 2 wurde mit der Ausnahme der Erhöhung der Menge von DNS auf 0,4 g (2.000 ppm) und von Triethylamin auf 0,4 g wiederholt. Es wurden identische Ergebnisse erhalten.

Beispiel 5:

[0029] Beispiel 4 wurde wiederholt unter Verringerung der Reaktionszeit von 16 auf 4 Stunden für die von 115°C auf 120°C erhöhte Reaktionstemperatur. Es wurden identische Ergebnisse erhalten.

Beispiel 6:

[0030] Beispiel 5 wurde wiederholt und dabei die Umsetzung statt 4 Stunden 8 Stunden lang ausgeführt. Die Ergebnisse der ersten 6 Herstellungsverfahren sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Herstellung von Epoxysiliconen mit funktionellen DNS-Gruppen

Beispiel	DNS (ppm)	Reaktionszeit (h)	Viskosität mm ² /s (cstk) bei 25°C	Fluoreszenz
1	2.000	16	300	blau
2	500	16	300	blau
3	1.000	16	300	blau
4	2.000	16	300	blau
5	2.000	4	300	blau
6	2.000	8	300	blau

Beispiel 7:

[0031] Die Reaktionsprodukte der Beispiele 1 bis 6 wurden zusammen mit einem Epoxysilicon ohne funktionelle Gruppen in Methylenchlorid in einer Konzentration von 1,0 g/100 ml Lösungsmittel gelöst. Das UV-Absorptionsspektrum jeder Lösung wurde unter Einsatz eines Cary 1700 UV-VIS Spektrophotometers gemessen. Die Proben, die die funktionellen DNS-Gruppen aufwiesen, zeigten einen mittelstarken Absorptions-Peak, der bei 349 nm zentriert war. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Intensität des Fluoreszenz-Peaks in Abhängigkeit von den ppm DNS, die mit Epoxysilicon umgesetzt wurden

Beispiel	ppm DNS in der Reaktionsmischung	Absorption bei 349 nm willkürliche Einheiten
1	2.000	0,308
2	500	0,060
3	1.000	0,130
4	2.000	0,302
5	2.000	0,293
6	2.000	0,286
Vergleich	0	0,002

[0032] Es existiert eine lineare Beziehung zwischen der Ausgangsmenge von DNS, die in der Reaktionsmischung für die Einführung funktioneller Gruppen in Epoxysilicone vorhanden ist, und dem UV-Absorptionsspektrum des resultierenden, polymeren Produktes. Unter Annahme, daß das Beersche Gesetz in diesem Falle gilt, zeigt die UV-Absorption, daß der Einbau der Fluoreszenzfarbstoff-Markierungsverbindung DNS innerhalb einer Reaktionsperiode von 4 Stunden bei 115 bis 120°C quantitativ und vollständig ist.

Beispiel 8:

[0033] 100 Gewichtsteile des Polymers von Beispiel 1 wurden mit 2 Gewichtsteilen einer 50 gewichtsprozentigen Lösung von Bis(dodecylphenyl)iodoniumhexafluorantimonat in einem Alkylglycidylether, die mit 2 Gew.-% Isopropylthioxanthon sensibilisiert war, vermischt. Das katalysierte Überzugsbad wurde auf Polyethylen-Kraft PEK- und Kammerer AV100® Pergamineinlage-Substrate mit einer Bandgeschwindigkeit von etwa 15 m (50 feet)/min unter Anwendung einer Offset-Dreiwalzenauftragsvorrichtung von Dixon aufgebracht, um einen Bereich unterschiedlicher Überzugsgewichte zu schaffen. Die Härtung erfolgte in jedem Falle durch Aussetzen gegenüber zwei fokussierten UV-Lampen von Fusion Systems H lamp, was schmier- und wanderungsfreie Silicon-Trennüberzüge unmittelbar nach der Abnahme vom Band ergab.

[0034] Proben gehärteten Silicons wurden unter Einsatz eines Röntgenfluoreszenz (XRF)-Instruments von Oxford auf Überzugsgewicht analysiert. Die gleichen Proben wurden auch unter Einsatz eines Fluoreszenzdetektor-Instruments von Oriel auf Fluoreszenz untersucht, um festzustellen, ob der Fluoreszenzfarbstoff, der chemisch an das Epoxysiliconpolymer gebunden war, ein brauchbares Mittel der Bestimmung des Überzugsgewichtes ergab, wenn er mit den XRF-Messungen in Beziehung gesetzt wurde.

[0035] Die gehärteten Proben wurden mit einer Wellenlänge von 380 nm bestrahlt, um die fluoreszierenden Gruppen anzuregen, und es wurden Fluoreszenzintensitäten bei 537,5 nm für die PEK-Proben und bei 506 nm für die Pergamin-Proben gemessen. Die für die Proben erhaltenen Ergebnisse wurden hinsichtlich Fluoreszenz des nicht überzogenen Papiers (Vergleich) korrigiert. Jeder in Tabelle 3 berichtete Datenpunkt repräsentiert das Mittel von 100 Messungen, die an verschiedenen Positionen für jede bestrahlte Probe vorgenommen wurden.

Tabelle 3

Fluoreszenzemissions-Intensität in Abhängigkeit vom Überzugsgewicht für Epoxysilicon-Trennüberzüge mit funktionellen, fluoreszierenden Gruppen

Substrat	Überzugsgewicht gemäß XRF g/m ²	Fluoreszenzemission willkürliche Einheiten x 10 ⁴
PEK	0,69	2,05
PEK	0,92	2,87
PEK	1,79	5,90
Pergamin	0,70	9,00
Pergamin	0,90	12,00
Pergamin	1,80	22,50

[0036] Die Ergebnisse der Tabelle 3 zeigen eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Überzugsgewicht, bestimmt durch die konventionelle XRF-Technik und die Röntgenfluoreszenz-Technik unter Einsatz des Epoxysilicons mit fluoreszierenden, funktionellen Gruppen. Dieses Experiment zeigt, daß die Bestimmung des Überzugsgewichtes dieser Epoxysilicone mit funktionellen DNS-Gruppen durch Fluoreszenznachweis möglich ist und prinzipiell könnte ein solcher Nachweis auf dem Band erfolgen.

Beispiel 9:

[0037] 100 g des Epoxysiliconpolymers, wie im ersten Teil von Beispiel 1 hergestellt, wurden in einen 500 ml Kolben eingewogen und in Gegenwart von 0,1 g Anthracencarbonsäure (ACA) und 0,15 g Triethylamin 15 Stunden bei 115°C gerührt. Das Triethylamin wurde durch Vakuumstrippen aus der Reaktionsmischung entfernt. Das Produkt wurde filtriert und ergab eine klare Flüssigkeit mit einer Viskosität von 300 mm²/s (centistokes), die eine starke, violette Fluoreszenz abgab, wenn sie der UV-Strahlung schwarzen Lichtes ausgesetzt wurde.

Beispiel 10:

[0038] Das Verfahren des Beispiels 9 wurde mit der Ausnahme wiederholt, daß 0,2 g von ACA und 0,3 g von Triethylamin eingesetzt wurden. Das resultierende, klare Produkt hatte eine Viskosität von 300 mm²/s und eine starke, violette Fluoreszenz.

Beispiel 11:

[0039] Das Verfahren des Beispiels 9 wurde mit der Ausnahme wiederholt, daß 0,4 g von ACA und 0,5 g von Triethylamin eingesetzt wurden. Das resultierende, klare Produkt hatte eine Viskosität von 300 mm²/s und eine starke, violette Fluoreszenz.

[0040] Es ist zu bemerken, daß 9-Anthracencarbonsäure in Epoxysilicon-Flüssigkeiten vollständig unmischbar ist. Nach den Herstellungen der Beispiele 9 bis 11 wurde sehr wenig unumgesetzte, feste, kristalline 9-An-

thracencarbonsäure nachgewiesen, was als ein Anzeichen dafür genommen wurde, daß die Anthracencarbonsäure tatsächlich chemisch an das Siliconpolymer gebunden war.

[0041] Die in den Beispielen 9 bis 11 hergestellten drei fluoreszierenden Epoxysilicone wurden zur Herstellung von drei Überzugsbädern unter Vermischen von 100 Gewichtsteilen jedes der drei Epoxysilicone mit fluoreszierenden, funktionellen Gruppen mit 2 Gewichtsteilen der oben beschriebenen Iodonium-Photokatalysator-Lösung eingesetzt. Ein Vergleichsbad des keine fluoreszierenden Gruppen aufweisenden Epoxysilicons wurde auch hergestellt. Die Bäder wurden zum Überziehen von PEK-Einlageproben benutzt, dann zwei Quecksilberdampf-Entladungslampen mittleren Druckes von Hanovia, die über einem etwa 30 cm (12 inch) Band in einem Laboratoriums-Prozessor RPC Modell QC 1202 montiert waren, ausgesetzt, um die Härtung zu bewirken. Die Lampenleistung und die Bandgeschwindigkeit wurden variiert, um die Kombination minimaler Lampenleistung und maximaler Bandgeschwindigkeit zu bestimmen, bei der schmier- und wanderungsfreie Silicon-Trennüberzüge erhalten wurden. Die erhaltenen Ergebnisse zeigten, daß alle vier Bäder in akzeptabler Weise bei der gleichen UV-Lampenleistung von 400 Watt/2,5 cm bei einer Bandgeschwindigkeit von etwa 120 m (400 feet)/min härteten. Die chemische Modifikation des Epoxysilicons mit bis zu 4.000 ppm ACA (Beispiel 11) verlangsamte die Photohärtung somit nicht.

[0042] In einem separaten Experiment zeigten der Vergleich und das Material mit 1.000 ppm ACA (Beispiel 9) identisches Härungsverhalten auf einer PEK-Einlage unter Einsatz einer UV-Fusion H-Lampe von 450 Watt/2,5 cm als einer UV-Quelle bei einem Überziehen mit einer Bandgeschwindigkeit von etwa 240 m (800 feet)/min.

[0043] Das Produkt von Beispiel 9 wurde zum Herstellen von Überzügen auf drei verschiedenen Substraten eingesetzt. Die Maschinen-Einstellungen wurden variiert, um vier verschiedene Überzugsgewichte auf den Substraten zu erzeugen. Die Proben der gehärteten Überzüge wurden hinsichtlich der Fluoreszenz unter Einsatz des oben beschriebenen Oriel-Instruments analysiert. Bei diesen Auswertungen betrug die UV-Anregungsfrequenz 380 nm Wellenlänge und die Fluoreszenz bei 503 nm wurde auf dem superkalandrierten Kraft(SCK)-Substrat und dem Pergamin-Substrat festgestellt. Die Fluoreszenz bei 530 nm wurde für Proben festgestellt, die auf das PEK-Substrat aufgebracht waren.

Tabelle 4

Überzugsgewicht von Epoxysilicon-Trennüberzügen mit 1.000 ppm fluoreszierenden, funktionellen Gruppen auf SCK-Substrat

Mittels Röntgenstrahlen festgestelltes Überzugsgewicht in 454 g/Ries	Fluoreszenzintensität willkürliche Einheiten $\times 10^{-5}$
0,59	3,45
0,76	3,54
0,83	3,86
1,15	4,49
0 (ohne Überzug)	2,30

[0044] Die in Tabelle 4 gezeigten Daten können einer linearen Regression unterworfen werden, wobei man die folgende Beziehung erhält:

Fluoreszenzintensität = $1,905 \times 10^5$ (Überzugsgewicht) + $2,3 \times 10^5$, die einen Beziehungs-Koeffizienten von 0,999 hat.

Tabelle 5

Überzugsgewicht von Epoxysilicon-Trennüberzügen mit 1.000 ppm fluoreszierenden, funktionellen Gruppen auf PEK-Substrat

Mittels Röntgenstrahlen festgestelltes Überzugsgewicht in 454 g/Ries	Fluoreszenzintensität willkürliche Einheiten $\times 10^{-5}$
0,60	1,39
0,71	1,45
0,83	1,52
1,15	1,63
0 (ohne Überzug)	1,15

[0045] Die in Tabelle 5 gezeigten Daten können einer linearen Regression unterworfen werden, wobei man die folgende Beziehung erhält:

Fluoreszenzintensität = $1,15 \times 10^5$ (Überzugsgewicht) + $4,23 \times 10^4$, die einen Beziehungs-Koeffizienten von 0,988 hat.

Tabelle 6

Überzugsgewicht von Epoxysilicon-Trennüberzügen mit 1.000 ppm fluoreszierenden, funktionellen Gruppen auf Pergamin-Substrat

Mittels Röntgenstrahlen festgestelltes Überzugsgewicht in 454 g/Ries	Fluoreszenzintensität willkürliche Einheiten $\times 10^{-5}$
0,63	3,25
0,76	3,50
0,92	3,68
0,98	4,07
0 (ohne Überzug)	1,91

[0046] Die in Tabelle 5 gezeigten Daten können einer linearen Regression unterworfen werden, wobei man die folgende Beziehung erhält:

Fluoreszenzintensität = $2,07 \times 10^5$ (Überzugsgewicht) + $1,91 \times 10^5$, die einen Beziehungs-Koeffizienten von 0,94 hat.

[0047] Die in den Tabellen 4, 5 und 6 aufgeführten Daten zeigen, daß mittels 9-Anthracencarbonsäure mit fluoreszierenden, funktionellen Gruppen versehene Epoxysilicone für den unmittelbaren Nachweis des Überzugsgewichtes ebenso geeignet sind, wie die funktionelle Dansyl-Gruppen aufweisenden Epoxysilicone.

Beispiel 12:

[0048] Es wurden differential-photokalorimetrische Experimente ausgeführt unter Benutzung des Differential-Kalorimeters von Perkin-Elmer DSC7, ausgerüstet mit einem Photohärtungs-Zubehör, das eine UV-Hochdruck-Xenondampflampe von 200 Watt benutzte. 3 mg-Proben (100 Gewichtsteile), die mit 2 Gewichtsteilen einer nicht sensibilisierten, 50 gew.-%igen Lösung von Bis(dodecylphenyl)iodoniumhexafluorantimonat in Glycidylether katalysiert waren, wurden isotherm bei 35°C bestrahlt. Die Bestrahlung begann bei 0,5 min (t_0), und es wurde in jedem Falle die Zeit bis zur exothermen Spitze (t_{Spitze}) und die gesamte, integrierte, exotherme Reaktion (Δ_H) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7

Differential-Photokalorimetrie photohärtbarer, fluoreszierender Epoxysilicone, enthaltend von 9- Anthracencarbon-säure abgeleitete Fluoreszenz-Zentren

ppm ACA	Beispiel	(t _{Spitze}) min	(Δ _H) J/g	Härtungs- geschwin- digkeit t _{Spitze} -t ₀ sec	Proben- größe mg
0 (Vergleich)	--	1,816	17,12	78,96	2,919
1.000	9	1,263	16,88	45,78	2,802
2.000	10	1,223	16,70	43,38	2,807
4.000	11	1,143	17,81	38,58	3,013
10.000	Notiz 1	1,060	29,57	33,60	2,856

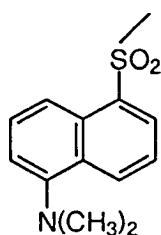
Bemerkung 1: Die Probe mit einer ACA-Konzentration von 10.000 ppm ACA wurde hergestellt durch Variieren des Verfahrens der Beispiele 9, 10 und 11 durch proportionales Erhöhen der Menge von 9-Anthracencarbon-säure und Triethylamin, um ein Produkt mit dem erwünschten Niveau funktioneller Gruppen, d.h. 10.000 ppm, zu erhalten.

[0049] Die in Tabelle 7 aufgeführten Ergebnisse zeigen, daß die Epoxysilicone mit funktionellen Anthracenylgruppen eine raschere Photohärtung zeigen, als ein standardgemäßes, photohärtbares Epoxysilicon. Da die Geschwindigkeit der Photohärtung erhöht worden ist, wirken die fluoreszierenden, funktionellen Gruppen sensibilisierend auf den Photo-Katalysator. Die Anmelderin definiert "Photo-Katalysator-Sensibilisierung" als irgendeine photohärtbare Epoxysilicon-Zusammensetzung, die eine Härtingszeit zeigt, wie sie durch die experimentellen Bedingungen des folgenden Beispiels 12 von unter etwa 60 Sekunden, vorzugsweise unter etwa 50 Sekunden und am bevorzugtesten unter etwa 45 Sekunden definiert ist.

Definitionen

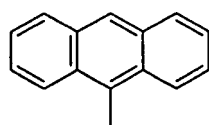
[0050] Der Klarheit halber definiert die Anmelderin die folgenden chemischen Strukturen, die weiter oben in der Beschreibung genannt wurden, als die folgenden:

Dansyl:

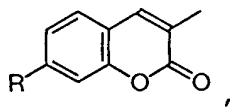


es ist zu bemerken, daß die Methylgruppen des Dimethylamino-Substituenten durch andere Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ersetzt werden können;

Anthracenyl:

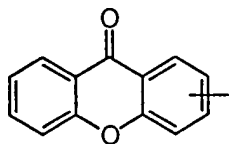


Cumarinyl:

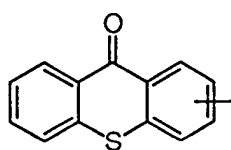


worin R ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Hydroxyl und Dialkylamino, worin die Alkylgruppen solche mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen sind;

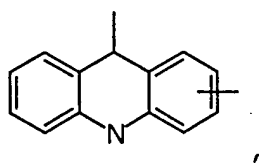
Xanthanyl:



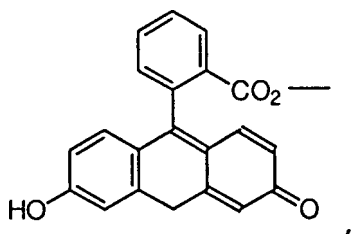
Thioxanthanyl:



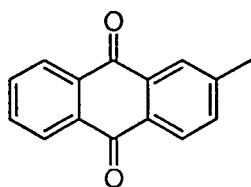
Acridinyl:



Fluoresceinyl:

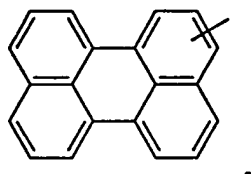


Anthrachinyl:



und

Perylenyl:



[0051] Die chemischen Strukturen der fluoreszierenden Substituentengruppen wurden mit einer ungesättigten, chemischen Bindung gezeigt. Diese nicht gesättigte, chemische Bindung ist das strukturelle Äquivalent der -yl-Nomenklatur und zeigt den Punkt der Verbindung mit der Carbonsäure, dem Carbonsäurehalogenid, der Sulfonsäure oder dem Sulfonylhalogenid oder ähnlichem, wie oben beschrieben, die mit der Epoxygruppe des funktionelle Epoxygruppen aufweisenden Silicons reagiert, die die Verbindungen der vorliegenden Erfindung bilden. Durch Bezugnahme auf Gleichung 4) ist die als fluoreszierendes H-Material oder fluoreszierendes X-Material bezeichnete Art die Art der obigen Liste mit einer Carboxylgruppe -COO-, einer Acylgruppe -CO-, einer -SO₂-Gruppe oder einer -SO₃-Gruppe (mit Ausnahme der Dansyl-Gruppierung, die bereits angegeben ist), die an dem Punkt der ungesättigten Bindung gebunden ist, und die andere ungesättigte Bindung der Carboxyl- und Acylgruppe ist durch Wasserstoff oder ein Halogenid abgesättigt; die schwefelhaltigen Gruppierungen sind durch ein Halogenid für die SO₂-Gruppe und durch Wasserstoff für die SO₃-Gruppe abgesättigt. Wo eine ungesättigte Bindung quer gezeichnet ist oder eine existierende, chemische Bindung schneidet, zeigt eine solche graphische Darstellung an, daß die Bindung zwischen dem fluoreszierenden Substituenten oder der fluoreszierenden Gruppierung an einem von mehreren Atomen in der fluoreszierenden Struktur stattfinden kann (in den vorliegenden Fällen Kohlenstoffatomen). Die Anmelderin bemerkt, daß diese fluoreszierenden, chemischen Gruppen weiter mit verschiedenen funktionellen Gruppen substituiert sein können, die die fluoreszierende Aktivität nicht beeinflussen, so daß vorhersagbare, strukturelle Homologe und Analoge, die routinemäßig durch bekannte Techniken der synthetischen, organischen Chemie erhältlich sind, funktionelle Äquivalente dieser fluoreszierenden Strukturen sind und daher durch die beigefügten Ansprüche mit umfaßt werden.

[0052] Alle hierin genannten US-PSn werden spezifisch durch Bezugnahme aufgenommen.

Patentansprüche

1. Photohärtbares Silicon der Formel: $MD_nD^E_{m-p}D^*{}_pM$, worin M ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus $R_3SiO_{1/2}$ und $R_2ESiO_{1/2}$, wobei jedes R unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einwertigen Alkylkohlenwasserstoffresten mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, einwertigen Alkenylkohlenwasserstoffresten mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, einwertigen Alkinylkohlenwasserstoffresten mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, einwertigen Arylkohlenwasserstoffresten mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, einwertigen Alkylarylkohlenwasserstoffresten mit 7 bis 30 Kohlenstoffatomen, einwertigen, halogensubstituierten Alkylkohlenwasserstoffresten mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, einwertigen, halogensubstituierten Alkenylkohlenwasserstoffresten mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, einwertigen, halogensubstituierten Alkinylkohlenwasserstoffresten mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, einwertigen, halogensubstituierten Arylkohlenwasserstoffresten mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, einwertigen, halogensubstituierten Alkylarylkohlenwasserstoffresten mit 7 bis 30 Kohlenstoffatomen, E ein mit einer funktionellen Epoxygruppe versehener Substituent ist, ausgewählt aus der Gruppe von Epoxyether-Substituenten der Formel $C_6H_{11}O_2$ oder der Gruppe von Alkylcyclohexenoxid-Substituenten der Formel $C_8H_{13}O$;
D die Formel $R_2SiO_{2/2}$ hat, worin jedes R wie vorher definiert ist;
 D^E die Formel $RESiO_{2/2}$ hat, wobei R wie vorher definiert ist und E eine funktionelle Epoxygruppen aufweisender Substituent ist, ausgewählt aus der Gruppe der Epoxyether-Substituenten mit der Formel $C_6H_{11}O_2$ oder der Gruppe der Alkylcyclohexenoxid-Substituenten mit der Formel $C_8H_{13}O$;
 D^* als das Reaktionsprodukt von D^E mit einer Verbindung definiert ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $R'COOH$, $(R'CO)_2O$, $R'COX$, $R'SO_3H$ und $R'SO_2X$, wobei R' ein fluoreszierender Substituent und X ein Halogen ist, und die tiefgestellten Buchstaben n, m und p ganze Zahlen sind, wobei die Summe von $n + m + p$ im Bereich von etwa 10 bis etwa 2.000 liegt und das Silicon fluoreszierend, photosensibilisierend oder beides ist.

2. Silicon der Formel: $MD_nD^*{}_pM$ hergestellt aus einem Epoxysilicon der Formel: $MD_nD^E{}_mM$, worin M ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus $R_3SiO_{1/2}$ und $R_2ESiO_{1/2}$, wobei jedes R unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einwertigen Alkylkohlenwasserstoffresten mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, einwertigen Alkenylkohlenwasserstoffresten mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, einwertigen Alkinylkohlenwasserstoffresten mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, einwertigen Arylkohlenwasserstoffresten mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, einwertigen Alkylarylkohlenwasserstoffresten mit 7 bis 30 Kohlenstoffatomen, einwertigen, halogensubstituierten Alkylkohlenwasserstoffresten mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, einwertigen, halogensubstituierten Alkenylkohlenwasserstoffresten mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, einwertigen, halogensubstituierten Alkinylkohlenwasserstoffresten mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, einwertigen, halogensubstituierten Arylkohlenwasserstoffresten mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, einwertigen, halogensubstituierten Alkylarylkohlenwasserstoffresten mit 7 bis 30 Kohlenstoffatomen, E ein mit einer funktionellen Epoxygruppe versehener Substituent ist, ausgewählt aus der Gruppe von Epoxyether-Substituenten der Formel $C_6H_{11}O_2$ oder der Gruppe von Alkylcyclohexenoxid-Substituenten der Formel $C_8H_{13}O$;
D die Formel $R_2SiO_{2/2}$ hat, worin jedes R wie vorher definiert ist;

D^E die Formel $RESiO_{2/2}$ hat, wobei R wie vorher definiert ist und E ein funktionelle Epoxygruppen aufweisender Substituent ist, ausgewählt aus der Gruppe der Epoxyether-Substituenten mit der Formel $C_6H_{11}O_2$ oder der Gruppe der Alkylcyclohexenoxid-Substituenten mit der Formel $C_8H_{13}O$;

D^* als das Reaktionsprodukt von D^E mit einer Verbindung definiert ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $R'COOH$, $(R'CO)_2O$, $R'COX$, $R'SO_3H$ und $R'SO_2X$, wobei R' ein fluoreszierender Substituent und X ein Halogen ist, wobei das tiefgestellte m den Wert des tiefgestellten p hat, und wobei die Summe der tiefgestellten Buchstaben n + m im Bereich von etwa 10 bis etwa 2.000 liegt, wobei das Silicon fluoreszierend, photosensibilisierend oder beides ist.

3. Silicon nach Anspruch 1, worin der fluoreszierende Substituent ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Dansyl, Anthracenyl, Cumarinyl, Xanthanyl, Thioxanthanyl, Fluoreszeinyl, Anthrachinyl, Acridenyl und Perylenyl.

4. Silicon nach Anspruch 2, worin der fluoreszierende Substituent ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Dansyl, Anthracenyl, Cumarinyl, Xanthanyl, Thioxanthanyl, Fluoreszeinyl, Anthrachinyl, Acridenyl und Perylenyl.

5. Verfahren zum Herstellen von Siliconen der Formel: $MD_nD_m^E D_p^* M$ umfassend das Umsetzen eines Silicons der Formel $MD_nD_m^E M$ mit einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $R'COOH$, $(R'CO)_2O$, $R'COX$, $R'SO_3H$ und $R'SO_2X$, worin R' ein fluoreszierender Substituent und X ein Halogen ist, und die tiefgestellten Buchstaben m, n und p positive ganze Zahlen sind, wobei die Summe von m + n im Bereich von etwa 10 bis etwa 2.000 liegt, wobei das Silicon fluoreszierend, photosensibilisierend oder beides ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, worin der tiefgestellte Buchstabe p gleich dem tiefgestellten Buchstaben m ist.

7. Verfahren nach Anspruch 5, worin der fluoreszierende Substituent R' ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Dansyl, Anthracenyl, Cumarinyl, Xanthanyl, Thioxanthanyl, Fluoreszeinyl, Anthrachinyl, Acridenyl und Perylenyl.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 1, die weiter einen Photo-Katalysator umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen