



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 37 067 T2** 2008.09.11

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 050 539 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 37 067.4**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 303 709.0**

(96) Europäischer Anmeldetag: **03.05.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **08.11.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **14.11.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **11.09.2008**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C07F 17/02** (2006.01)

**C08L 83/04** (2006.01)

**B05D 1/00** (2006.01)

**C09D 5/00** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**303407                      03.05.1999                      US**

(73) Patentinhaber:

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

(74) Vertreter:

**Rechts- und Patentanwälte Lorenz Seidler Gossel,  
80538 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB**

(72) Erfinder:

**Butts, Matthew David, Rexford, New York 12148,  
US**

(54) Bezeichnung: **Photoaktive Platinverbindungen enthaltende durch Bestrahlung vernetzbare Silikonenzusammensetzungen**

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 ist auf photoaktive Cyclopentadienylplatin(IV)-Verbindungen und auf durch Strahlung härtbare Silikonverbindungen, die diese Verbindungen enthalten, als photoaktive Platin(IV)-Katalysatoren gerichtet.

**[0002]** Drahnak, U.S. Patent 4 600 484, ist auf einen Hydrosilylierungsprozess gerichtet, der die Zugabe zwischen siliziumgebundenen Wasserstoffverbindungen und aliphatische Ungesättigtheit enthaltende Verbindungen umfasst. Drahnak lehrt, dass sein Prozess durch aktinische Bestrahlung aktiviert wird. Drahnak verwendet einen Platinkomplex, zum Beispiel  $\text{CpPt(R)}_3$ , als Katalysator, wobei R ein aliphatisches organisches  $\text{C}_{1-18}$ -Radikal ist. Der Drahnak-Katalysator weist eine Cyclopentadienyl-Gruppe Cp auf, die an einem Platin(IV)-Atom eta-gebunden ist, das mit drei sigma-gebundenen aliphatischen Radikalen substituiert ist, und wird als  $-\text{Pt}(\text{CH}_3)_3$  gezeigt. In dem U.S. Patent 4 600 484 wird auch beschrieben, dass die Cyclopentadienyl-Gruppe Cp in dem  $\text{CpPt(R)}_3$ -Katalysator mit Organosilyl-Gruppen weiter modifiziert werden kann.

**[0003]** Bei Clark, H. C. und Manzer, L. E. Organomet. Chem, 1973, 59, 411, wird beschrieben, dass  $(\text{COD})\text{Pt}[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]$  unter Verwendung eines 1,4-Cyclooctadienyl-Liganden synthetisiert werden kann, was als COD bezeichnet wird. Versuche, die COD-Gruppe zu eliminieren und sie mit einem Alkyl-Radikalen zu substituieren, um eine Mischalkyl-Organosilicon-Spezies wie eine Pt(IV)-Verbindung zu erzeugen, die mit einer Cp(M)-Verbindung reagieren kann, um eine wirksame photoaktive Verbindung zu bilden, waren aber nicht erfolgreich. Jüngst haben Boardman, L. D. und Newmark, R. A. Mag. Res. Chem. 1992, 30, 481 offenbart, dass  $\text{CpPt(IV)}$ -Komplexe mit großen organischen Gruppen mit Platin verbunden werden können.

**[0004]** US-A-4916169 offenbart einen Prozess für die Zugabe von Verbindungen, die silizium-gebundenen Wasserstoff enthalten, zu Verbindungen, die aliphatische Ungesättigtheit enthalten. Der Prozess wird durch sichtbare Strahlung aktiviert und wird bei Vorhandensein eines Platinkomplexes mit einer Cyclopentadienyl-Gruppe, die an dem Platinatom eta-gebunden ist, und drei aliphatischen Gruppen, die an dem Platinatom sigma-gebunden sind, sowie eines Sensibilisators durchgeführt, der sichtbares Licht absorbieren kann und Energie auf einen Platinkomplex übertragen kann, so dass die Hydrosilylierungsreaktion unter Einwirkung sichtbaren Lichts ausgelöst wird.

**[0005]** Daher wäre es wünschenswert, zusätzliche brauchbare photoaktive Platin(IV)-Verbindungen an die Hand zu geben, um das Härten von durch Strahlung härtbaren Silikonverbindungen zu bewirken, was die Zugabe zwischen silizium-gebundenen Wasserstoffverbindungen und Materialien, die aliphatische Ungesättigtheit enthalten, umfasst.

**[0006]** Weiterhin wäre es auch wünschenswert, photoaktive Platinverbindungen an die Hand zu geben, die eine mit einer Pt(IV)-Gruppe chemisch verbundene Cyclopentadienyl-Gruppe umfasst, wobei die Cyclopentadienyl-Gruppe frei von organischen Radikalen sein kann oder mit bis zu fünf organischen Radikalen, beispielsweise einem organischen  $\text{C}_{1-22}$ -Radikal, substituiert werden kann, die ein aromatisches Radikal, beispielsweise ein Phenanthryl-Radikal oder ein aliphatisches Radikal oder eine Mischung derselben, umfassen können; und die Pt(IV)-Gruppe kann durch eine Kohlenstoff-Pt-Bindung an Platin zum Beispiel mindestens ein siliziumorganisches Radikal, beispielsweise  $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ , angelagert haben und kann auch ein oder mehrere aliphatische oder aromatische Radikale an Platin angelagert haben.

## Kurzbeschreibung der Erfindung

**[0007]** In einer ihrer Ausführungen umfasst die vorliegende Erfindung photoaktive Cyclopentadienylplatin(IV)-Verbindungen mit einer an Platin durch eine Kohlenstoffplatin-Bindung angelagerten trisubstituierten aliphatischen Silyl-Gruppe.

**[0008]** Die photoaktiven Cyclopentadienylplatin(IV)-Verbindungen können die Formel



aufweisen, wobei  $\text{R}^1$  ein aromatisches  $\text{C}_{6-20}$ -Radikal ist,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  jeweils unabhängig ein aliphatisches organisches  $\text{C}_{1-22}$ -Radikal sind, Cp ein Cyclopentadienyl-Radikal ist, Q eine siliziumhaltige organische sensibilisierende Gruppe mit dem Aufbau  $-\text{R}^5\text{Si}(\text{R}^6)_3$  ist, wobei  $\text{R}^6$  ein organisches  $\text{C}_{1-12}$ -Radikal ist und  $\text{R}^5$  ein  $\text{C}_{1-4}$ -Alkylen- oder Alkyliden-Radikal ist, „a“ und „b“ ganze Zahlen sind, die unabhängig gleich 0 bis einschließlich 5 sind, und die Summe von „a + b“ gleich 0 bis einschließlich 5 ist.

**[0009]** In einer anderen ihrer Ausführungen umfasst die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Herstellen von in der Formel  $[(R^1)_a(R^2)_bCp]Pt(R^3R^4)Q$  enthaltenen Platin(IV)-Verbindungen, wobei  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , Cp, Q, „a“ und „b“ wie vorstehend festgelegt sind, welches das Bewirken einer Reaktion zwischen einer Cyclopentadienid-Verbindung der Formel  $(R^1)_a(R^2)_bCpM$  und einer Platin(IV)-Verbindung der Formel  $XPt(R^3R^4)Q$  umfasst, wobei M ein Metallanion ist und X eine anionische Austrittsgruppe ist.

**[0010]** In einer noch anderen ihrer Ausführungen umfasst die vorliegende Erfindung Platin(IV)-Verbindungen mit der Formel



wobei Q eine siliziumhaltige Gruppe mit der Formel  $-R^5Si(R^6)_3$  ist, X eine anionische Austrittsgruppe ist,  $R^3$  und  $R^4$  jeweils unabhängig ein aliphatisches organisches  $C_{1-22}$ -Radikal sind,  $R^6$  ein organisches  $C_{1-12}$ -Radikal ist und  $R^5$  ein Alkyl- oder Alkyliden- $C_{1-4}$ -Radikal ist.

**[0011]** In einer anderen ihrer Ausführungen umfasst die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Herstellen von in der Formel  $XPt(R^3R^4)Q$  enthaltenen Platin(IV)-Verbindungen, welches (a) das Bewirken einer Reaktion zwischen einer Platin(II)-Verbindung  $ZPt(R^3)X$  und einer Organosiliziumverbindung MQ zum Bilden einer Platin(IV)-Verbindung mit der Formel  $ZPt(R^3)Q$  und (b) das Bewirken einer Reaktion zwischen der Platin(II)-Verbindung von (a) und einer haloaliphatischen Verbindung  $XR^4$  umfasst, wobei Z eine  $C_{7-10}$ -Cyclodienyl-Gruppe ist und  $R^3$ ,  $R^4$ , Q, M und X wie vorstehend festgelegt sind.

**[0012]** In einer noch anderen ihrer Ausführungen umfasst die vorliegende Erfindung eine durch Strahlung härtbare Silikonzusammensetzung mit:

- (a) einem Polydiorganosiloxan mit mindestens zwei Alkenyl-Radikalen, die durch Kohlenstoffsilizium-Bindungen an Silizium angelagert sind, wobei die Alkenyl-Radikale in der Endstellung oder in der Polymerhauptkette oder einer Kombination davon sein können,
- (b) einem Siliziumhydrid-Vernetzer und
- (c) einer Menge einer photoaktiven Cyclopentadienylplatin(IV)-Verbindung mit einer trisubstituierten aliphatischen Silylgruppe, die durch Kohlenstoffplatin-Bindungen an Platin angelagert ist, die zum Bewirken des Härtens der durch Strahlung härtbaren Silikonzusammensetzung ausreichend ist.

**[0013]** In einer noch anderen ihrer Ausführungen umfasst die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Beschichten eines Substrats mit einer gehärteten klebfreien Silikonschicht, welches umfasst:

- (1) Aufbringen auf die Oberfläche des Substrats auf eine Dicke von etwa 0,5 bis etwa 5 mil einer durch Strahlung härtbaren Silikonzusammensetzung, welche umfasst
  - (a) ein Polydiorganosiloxan mit mindestens zwei Alkenyl-Radikalen, die durch Kohlenstoffsilizium-Bindungen an Silizium angelagert sind, wobei die Alkenyl-Radikale in der Endstellung oder in der Polymerhauptkette oder einer Kombination davon sein können,
  - (b) einen Siliziumhydrid-Vernetzer und
  - (c) eine Menge einer photoaktiven Cyclopentadienylplatin(IV)-Verbindung mit einer durch Kohlenstoffplatin-Bindungen an Platin angelagerten trisubstituierten aliphatischen Silylgruppe, die zum Bewirken des Härtens der durch Strahlung härtbaren Silikonzusammensetzung ausreichend ist, und
- (2) Bestrahlen der Oberfläche der aufgetragenen, durch Strahlung härtbaren Silikonzusammensetzung mit Licht in dem Bereich von 240–400 nm.

**[0014]** In einer noch anderen ihrer Ausführungen umfasst die vorliegende Erfindung Substrate, die mit einer durch Strahlung härtbaren Silikonzusammensetzung beschichtet sind, und die entsprechenden Substrate, die mit der anschließend gehärteten Silikonschicht beschichtet sind, die in Formel (1) enthaltene Platin(IV)-Verbindungen umfassen, sowie alle Reaktionsprodukte derselben, die sich zum Beispiel während des Verarbeitens und des Härtens durch Strahlung gebildet haben können.

**[0015]** Die vorliegende Erfindung beruht auf der Entdeckung, dass Cyclopentadienylplatin(IV)-Verbindungen mit einer siliziumhaltigen organischen sensibilisierenden Gruppe, die durch eine Pt-C-Bindung an Platin gebunden ist, wie in Formel (1) gezeigt wird



hoch wirksame Katalysatoren für durch Strahlung härtbare Zusammensetzungen sind.

**[0016]** Photoaktive Cyclopentadienylplatin(IV)-Verbindungen der Formel (1) können durch Bewirken einer Reaktion zwischen einer Cyclopentadienyl-Spezies mit der Formel



und einer Platin(IV)-Verbindung der Formel



synthetisiert werden, wobei  $R^1$  ein aromatisches organisches  $C_{6-20}$ -Radikal ist,  $R^2$  ein aliphatisches organisches  $C_{1-22}$ -Radikal ist,  $R^3$  und  $R^4$  jeweils unabhängig ein aliphatisches organisches  $C_{1-22}$ -Radikal oder ein aromatisches organisches  $C_{6-20}$ -Radikal sind, Cp ein Cyclopentadienyl-Radikal ist, M ein Metallanion wie Lithium ist, X eine anionische Austrittsgruppe wie Triflat, Borat, Phosphat oder Halogen ist, ohne hierauf beschränkt zu sein, Q eine trisubstituierte aliphatisches Silylgruppe der Formel  $-R^5Si(R^6)_3$  ist,  $R^6$  ein organisches  $C_{1-12}$ -Radikal ist und  $R^5$  ein  $C_{1-4}$ -Alkylen- oder Alkyliden-Radikal ist, „a“ und „b“ ganze Zahlen sind, die unabhängig gleich 0 bis einschließlich 5 sind, und die Summe von „a + b“ gleich 0 bis einschließlich 5 ist.

**[0017]** In der Formel (3) enthaltene Platin(IV)-Verbindungen können schrittweise aus einer Pt(II)-Verbindung mit der Formel

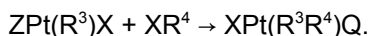


und einer silizium-sensibilisierenden Gruppe MQ hergestellt werden, um eine siliziumhaltige Pt(II)-Verbindung zu bilden, die wie durch folgende Gleichung gezeigt eine silizium-sensibilisierende Gruppe enthält.



wobei  $R^3$ , X, Q und M wie vorstehend festgelegt sind und Z eine  $C_{7-10}$ -Cyclodienyl-Gruppe ist. Cyclodienyl-Gruppen im Kontext der vorliegenden Erfindung umfassen sowohl einfache Cyclodienyl-Gruppen als auch überbrückte Cyclodienyl-Gruppen, einschließlich aber nicht ausschließlich zum Beispiel Cyclooctadienyl und Norbornadienyl.

**[0018]** Das Produkt der Formel (5) kann in eine in der Formel (3) enthaltene Platin(IV)-Verbindung umgewandelt werden, wenn es mit einer Verbindung  $XR^4$  reagiert wird, wobei X eine anionische Austrittsgruppe ist, einschließlich aber nicht ausschließlich zum Beispiel Triflat, Borat, Phosphat oder Halogen, und  $R^4$  wie vorstehend festgelegt ist:



**[0019]** Auch wenn beim Bewirken einer Ersetzung der Z-Gruppe in  $ZPt(R^3)Q$  verschiedene  $XR^4$ -Verbindungen und Reaktionsbedingungen verwendet werden können, wird bevorzugt ein unverdünntes  $C_{1-3}$ -Alkyljodid, beispielsweise Methyljodid, bei einer Temperatur von in etwa 50°C bis in etwa 100°C über etwa 10 bis etwa 48 Stunden eingesetzt.

**[0020]** Unter den photoaktiven Cyclopentadienylplatin(IV)-Verbindungen der Formel (1) sind enthalten: (Cyclopentadienyl)dimethyltrimethylsilylmethylplatin; (Cyclopentadienyl)diethyltrimethylsilylmethylplatin; (Cyclopentadienyl)dipropyltrimethylsilylmethylplatin; (Cyclopentadienyl)isopropyltrimethylsilylmethylplatin; (Cyclopentadienyl)diallyltrimethylsilylmethylplatin; (Cyclopentadienyl)dibenzyltrimethylsilylmethylplatin; (Cyclopentadienyl)dimethyltriethylsilylmethylplatin; (Cyclopentadienyl)dimethyltripropylsilylmethylplatin; (Cyclopentadienyl)dimethyltriisopropylsilylmethylplatin; (Cyclopentadienyl)dimethyltriphenylsilylmethylplatin; (Cyclopentadienyl)dimethyldimethylphenylsilylmethylplatin; (Cyclopentadienyl)dimethylmethyldiphenylsilylmethylplatin; (Cyclopentadienyl)dimethyldimethyl(trimethylsiloxy)silylmethylplatin; (Cyclopentadienyl)dimethyldimethyl(dimethylvinylsiloxy)silylmethylplatin; [(1'-Naphthyl)cyclopentadienyl]trimethylsilylmethylplatin; [(2'-Naphthyl)cyclopentadienyl]trimethylsilylmethylplatin; [1-Methyl-3-(1'-naphthyl)cyclopentadienyl]trimethylsilylmethylplatin; [1-Methyl-3-(2'-naphthyl)cyclopentadienyl]trimethylsilylmethylplatin; [(4'-biphenyl)cyclopentadienyl]trimethylsilylmethylplatin; [1-(4'-Biphenyl)-3-methylcyclopentadienyl]trimethylsilylmethylplatin; [(9'-phenanthryl)cyclopentadienyl]trimethylsilylmethylplatin; [1-Methyl-3-(9'-phenanthryl)cyclopentadienyl]trimethylsilylmethylplatin; [1-(2'-Anthracenyl)-3-methylcyclopentadienyl]trimethylsilylmethylplatin; [(2'-Anthracenyl)cyclopentadienyl]trimethylsilylmethylplatin; [(1'-Pyrenyl)cyclopentadienyl]trimethylsilylmethylplatin; [1-Methyl-3-(1'-Pyrenyl)cyclopentadienyl]trimethylsilylmethylplatin.

**[0021]** Der in den vorstehenden Verbindungen gezeigte Cyclopentadienylring kann durch einen Cyclopentadienylring substituiert mit einem oder mehreren Radikalen gewählt aus Methyl, Chloro, Fluoro, Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Dimethylphenylsilyl, Methyldiphenylsilyl, Triphenylsilyl, Phenyl, Fluorphenyl, Chlorphenyl, Methoxy, Naphthyl, Biphenyl, Anthracenyl, Pyrenyl, 2-Benzoylnaphthalen, Thioxanthon, 2-Chlorthioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, Anthrachinon, 1-Chloranthrachinon, Acetophenon, Benzophenon, 9,10-Dimethylantracen, 9,10-Dichloranthracen und Mischungen derselben ersetzt werden. Ferner kann der Cyclopentadienylring mit einer  $\eta^5$ -Fluorenyl-Gruppe substituiert werden.

**[0022]** Bevorzugt ist die Cyclopentadienylgruppe nicht substituiert oder ist mit mindestens einem aromatischen organischen Radikal substituiert oder ist mit mindestens einem aliphatischen organischen Radikal oder einer Mischung aus mindestens einem aromatischen organischen Radikal und mindestens einem aliphatischen organischen Radikal substituiert. Bevorzugte aromatische organische Radikale sind Naphthyl, Biphenyl, Anthracenyl, Phenanthryl und Pyrenyl.

**[0023]** In den  $R^2$ -,  $R^3$ - und  $R^4$ -Gruppen enthaltene aliphatische organische Radikale sind aliphatische  $C_{1-22}$ -Anteile, die unabhängig gleich oder verschieden sein können, und umfassen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Allyl, arylsubstituierte aliphatische Anteile, einschließlich aber nicht ausschließlich zum Beispiel Benzyl und substituiertes Benzyl, und cycloaliphatische Gruppen, einschließlich aber nicht ausschließlich zum Beispiel Cyclopentyl und Cyclohexyl. In den  $R^3$ - und  $R^4$ -Gruppen enthaltene aromatische organische Radikale sind aromatische  $C_{6-20}$ -Anteile, die unabhängig gleich oder verschieden sein können, und umfassen Phenyl und substituiertes Phenyl, insbesondere alkylsubstituiertes Phenyl, sind aber nicht hierauf beschränkt. Mischungen von aliphatischen  $C_{1-22}$ -Anteilen und aromatischen  $C_{6-20}$ -Anteilen für  $R^3$  und  $R^4$  fallen ebenfalls in den Schutzzumfang der Erfindung.

**[0024]** In bevorzugten Ausführungen sind die  $R^2$ -,  $R^3$ - und  $R^4$ -Gruppen unabhängig aliphatische  $C_{1-22}$ -Anteile, bevorzugter unabhängig aliphatische  $C_{1-12}$ -Anteile und am bevorzugtesten unabhängig aliphatische  $C_{1-6}$ -Anteile. In besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungen sind  $R^2$ -,  $R^3$ - und  $R^4$ -Gruppen Methyl.

**[0025]** Die durch Strahlung härtbaren erfindungsgemäßen Silikonzusammensetzungen können durch Aufnehmen einer wirksamen Menge einer in der Formel (1) enthaltenen photoaktiven Platin(IV)-Verbindung in eine durch Strahlung härtbare Silikonmischung hergestellt werden, die Polydiorganosiloxan mit mindestens zwei an Silizium durch Kohlenstoffsiliziumbindungen angelagerten Alkenylradikalen und einen Siliziumhydridvernetzer umfasst. Eine wirksame Menge der photoaktiven Platin(IV)-Verbindung ist eine Menge, die ausreicht, um beruhend auf dem Gewicht einer durch Strahlung härtbaren Silikonmischung in etwa 5 ppm bis in etwa 500 ppm Platin und bevorzugt in etwa 10 bis 200 ppm vorzusehen.

**[0026]** Wenn einer der Bestandteile der durch Strahlung härtbaren Silikonzusammensetzung ein Feststoff ist oder äußerst zähflüssig ist, kann in die Zusammensetzung ein Lösungsmittel eingebracht werden, um ein gleichmäßiges Mischen der Bestandteile der Zusammensetzung zu erleichtern. Geeignete Lösungsmittel umfassen aromatische Kohlenwasserstoffe, einschließlich aber nicht ausschließlich zum Beispiel Xylen und Toluol, aliphatische Kohlenwasserstoffe, einschließlich aber nicht ausschließlich zum Beispiel Hexan und Lösungsbenzin, halogenierte Kohlenwasserstoffe, einschließlich aber nicht ausschließlich zum Beispiel Dichlormethan, Chlorbenzen und Trichlorbenzen und Ether, einschließlich aber nicht ausschließlich zum Beispiel Tetrahydrofuran, Methyltetrahydrofuran und Dioxan. Es können in etwa 0,1 bis in etwa 10 Teile Lösungsmittel pro Gewichtsteil der durch Strahlung härtbaren Silikonzusammensetzung verwendet werden. Die sich ergebende Zusammensetzung ist für ihren geplanten Einsatz im Allgemeinen ausreichend rein. Es kann aber wünschenswert sein, durch ein beliebiges herkömmliches vorbekanntes Mittel das Lösungsmittel zu entfernen, sofern ein solches verwendet wurde.

**[0027]** Der Ausdruck „durch Strahlung härtbar“, wie er nachstehend verwendet wird, bezeichnet die Fähigkeit, eine durch Strahlung härtbare Silikonzusammensetzung in eine nicht schmierende, klebfreie Schicht zu verwandeln, nachdem sie in kontinuierlicher, semikontinuierlicher oder diskontinuierlicher Weise auf ein Substrat, beispielsweise ein Papiersubstrat, ein Kunststoffsubstrat oder ein Metallsubstrat mit einer Dicke von in etwa 0,5 bis in etwa 5 mil aufgebracht wurde. Geeignete Leuchten, die zur Bewirkung einer Strahlungshärtung verwendet werden können, können in dem Bereich von in etwa 240 Nanometer (nm) bis in etwa 400 nm und bevorzugt von in etwa 240 nm bis in etwa 350 nm arbeiten. Abhängig von der Leuchtstärke der Lampe, die um in etwa 200 Watt (W) bis in etwa 600 W variieren kann, kann eine kontinuierliche Einsatzrate über einer Bandgeschwindigkeit von in etwa 50 Fuß pro Minute (ft/min) bis in etwa 1.500 ft/min. variieren.

**[0028]** Während im Schutzzumfang der vorliegenden Erfindung eine Vielzahl von Zusammensetzungen mit

durch Strahlung härtpbarer Beschichtung enthalten sind, ist in dem Gebiet der Papierbeschichtung eine bevorzugte Art von Beschichtungszusammensetzungen brauchbar. Demgemäß kann das alkenylhaltige Polydiorganosiloxan, das bevorzugt im Wesentlichen aus chemisch verbundenen Dimethylsiloxyl-Einheiten besteht, ein Polydimethylsiloxan mit an Silizium angelagerten Vinylradikalen sein. Während Vinylradikale in der Hauptkette oder der Endstellung sein können, wird Polydimethylsiloxan mit Vinyl in der Endstellung besonders bevorzugt. Der Anteil der Vinylsiloxyl-Einheit kann beruhend auf den Siloxyl-Einheiten insgesamt bei etwa 0,05 bis etwa 3,5 Molprozent und bevorzugt bei in etwa 0,14 bis in etwa 1,7 Molprozent liegen.

**[0029]** Während Dimethylsiloxyl-Einheiten bevorzugt sind, umfassen andere Diorganosiloxyl-Einheiten, die in der Hauptkette sein können, zum Beispiel Methylphenylsiloxyl-Einheiten, Methyltrifluorpropylsiloxyl-Einheiten und Diphenylsiloxyl-Einheiten.

**[0030]** Das alkenylhaltige Polydiorganosiloxan kann eine Viskosität von in etwa 200 Centipoise bis in etwa 10.000 Centipoise bei 25°C und bevorzugt von in etwa 150 Centipoise bis in etwa 600 Centipoise aufweisen. Der Siliziumhydrid-Vernetzer kann in der Zusammensetzung mit durch Strahlung härtpbarer Beschichtung bei in etwa 0,1 Gewichtsteilen bis in etwa 10 Gewichtsteilen beruhend auf 100 Gewichtsteilen des alkenylhaltigen Polydiorganosiloxans vorhanden sein. Der Siliziumhydrid-Vernetzer kann eine Viskosität von in etwa 20 bis in etwa 1.000 Centipoise und bevorzugt in etwa 30 bis in etwa 40 Centipoise haben und kann in etwa 0,04 bis in etwa 1,4 Gewichtsprozent von an Silizium angelagertem Wasserstoff aufweisen.

**[0031]** In einer noch anderen ihrer Ausführungen umfasst die vorliegende Erfindung ein Verfahren der Beschichtung eines Substrats mit einer gehärteten klebfreien Silikonschicht, welches umfasst:

- (1) Aufbringen auf die Oberfläche des Substrats auf eine Dicke von etwa 0,5 bis etwa 5 mil einer durch Strahlung härtpbaren Silikonzusammensetzung, welche umfasst
  - (a) ein Polydiorganosiloxan mit mindestens zwei Alkenyl-Radikalen, die durch Kohlenstoffsilizium-Bindungen an Silizium angelagert sind, wobei die Alkenyl-Radikale in der Endstellung oder in der Polymerhauptkette oder einer Kombination davon sein können,
  - (b) einen Siliziumhydrid-Vernetzer und
  - (c) eine Menge einer photoaktiven Cyclopentadienylplatin(IV)-Verbindung mit einer durch Kohlenstoffplatin-Bindungen an Platin angelagerten trisubstituierten aliphatischen Silylgruppe, die zum Bewirken des Härtens der durch Strahlung härtpbaren Silikonzusammensetzung ausreichend ist, und
- (2) Bestrahlen der Oberfläche der aufgetragenen, durch Strahlung härtpbaren Silikonzusammensetzung mit Licht in dem Bereich von 240–400 nm.

**[0032]** In einer noch anderen ihrer Ausführungen umfasst die vorliegende Erfindung Substrate, die mit einer durch Strahlung härtpbaren Silikonzusammensetzung beschichtet sind, und die entsprechenden Substrate, die mit der anschließend gehärteten Silikonschicht beschichtet sind, die in Formel (1) enthaltene Platin(IV)-Verbindungen umfasst, sowie alle Reaktionsprodukte derselben, die sich zum Beispiel während des Verarbeitens und des Härtens durch Strahlung gebildet haben können. Geeignete Substrate, die mit einer härtpbaren Silikonzusammensetzung und einer anschließend gehärteten Silikonschicht beschichtet werden können, umfassen zellulose-basierte Substrate wie Papier, bevorzugt Glassin oder supersatiniertes Kraft-Papier sowie Schichtsubstrate wie Polyethylen, Polypropylen und Polyester wie Mylar und Hybridsubstrate wie solche, die Polyethylen-Kraftpapier oder Polypropylen-Kraftpapier umfassen, sind aber nicht hierauf beschränkt. Geeignete Substrate umfassen auch solche, die im Wesentlichen nicht porös sind, beispielsweise Glas oder Metall.

**[0033]** Damit der Fachmann die Erfindung besser umsetzen kann, werden die folgenden Beispiele zur Veranschaulichung und nicht als Einschränkung gegeben. Alle Teile sind Gewichtsteile, sofern nichts Gegenteiliges angegeben wird.

#### Beispiel 1

**[0034]** Die Synthese von  $\text{IPt}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  beruhte auf der Verwendung von (1,4-Cyclooctadienyl) $\text{Pt}(\text{CH}_3)\text{Cl}$  als Ausgangsmaterial. Das letztere wurde gemäß dem von Clark, H. C. und Manzer, L. E., J. Organomet. Chem. 1973, 59, 411 gezeigten Vorgehen erzeugt, welches hierin durch Erwähnung übernommen wird.

**[0035]** Unter Argon wurden einem flammengetrockneten Kolben, der 398,9 Milligramm (mg) (1,128 Millimol [mmol]) von (1,4-Cyclooctadienyl) $\text{Pt}(\text{CH}_3)\text{Cl}$  enthielt, 10 Milliliter (mL) wasserfreies Tetrahydrofuran zugegeben. Es wurde eine farblose Lösung erhalten, die auf 0°C gekühlt wurde.

**[0036]** Der Lösung wurde unter Rühren tropfenweise 1,70 mL einer 0,67 M Lösung in Pentan von Trimethylsilylmethylithium zugegeben. Die sich ergebende Lösung verfärbte sich gelb. Man ließ die Mischung weitere 45 Minuten bei 0°C rühren.

**[0037]** Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt, um ein dunkles zähflüssiges Öl zu bilden. Es wurden 25 mL Hexan zugegeben, um eine Ausfällung eines hellbraunen Produkts zu bewirken, das durch Zentrifugieren abgeschieden wurde. Nach einer zweiten Hexanwaschung wurden die kombinierten Hexanlösungen mit destilliertem Wasser gewaschen, um eine dunkelgelbe organische Schicht zu bilden. Das gewaschene Produkt wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und zentrifugiert. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt, um 417,0 mg (1,071 mmol oder eine Ausbeute von 95%) von (1,4-Cyclooctadienyl)Pt(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> als zähflüssiges Öl zu erhalten.

**[0038]** Das (1,4-Cyclooctadienyl)Pt(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> wurde in 5 mL reinem Iodmethan aufgelöst, und die Lösung wurde in ein Teflon® Gefäß mit Harzstöpsel umgesetzt. Der Kolben wurde luftleer gemacht und dreimal mit Argon gespült und zwei Tage bei 60°C im Dunklen erwärmt. Das Produkt wurde unter Vakuum gestrippt. Es wurde eine Ausbeute zähflüssigen Öls von 89% erhalten. Beruhend auf dem Herstellungsverfahren und NMR-Spektren war das Produkt die Platinverbindung IPt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Die Verbindung kann bei niedriger Temperatur aus Hexan rekristallisiert werden.

**[0039]** Die Platinverbindung wurde als Hydrosilylierungskatalysator beurteilt. Es wurde eine ausreichende Menge der Platinverbindung verwendet, um beruhend auf dem Gewicht der Silikonmischung 100 ppm Platin bereitzustellen. Die Silikonmischung bestand aus 95,2 Teilen eines Polydimethylsiloxans mit Vinyl in der Endstellung, mit einer Viskosität von 200 Centipoise bei 25°C, und aus 4,8 Teilen eines Polysiloxans mit Trimethylsiloxo in der Endstellung, das im Wesentlichen aus einer Mischung von Methylwasserstoffsiloxy-Einheiten und Dimethylsiloxo-Einheiten bestand. Es zeigte sich, dass nach acht Minuten bei 115°C ein vollständiges Härten der Silikonmischung erhalten wurde.

#### Beispiel 2

**[0040]** Es wurden eine Reihe von R<sup>1</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>c</sub>CpPt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Q-Verbindungen durch Bewirken einer Reaktion zwischen IPt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und einer Cyclopentadienid-Verbindung gewählt aus verschiedenen R<sup>1</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>c</sub>CpM-Verbindungen erzeugt, wobei R<sup>1</sup>, Cp und Q wie zuvor festgelegt sind und c eine ganze Zahl gleich 0 oder 1 ist.

**[0041]** Die jeweiligen R<sup>1</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>c</sub>CpPt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Q-Verbindungen wurden dann einzeln sowohl unter Umgebungslicht als auch Bedingungen von Dunkelheit als Katalysatoren in einer durch Strahlung härtbaren Silikonmischung beurteilt. Die Beurteilung erfolgte durch Photo-Differenz-Scan-Kalorimetrie mit Hilfe einer Perkin-Elmer-Photo-DSC-Anlage (DSC7 + DPA7) unter Verwendung einer EPM500® Multileistungsversorgung.

**[0042]** In eine Rührlösung von 401 mg von IPt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) in 5 mL Tetrahydrofuran wurde langsam tropfenweise unter Argon bei 0°C eine 7 mL Tetrahydrofuranlösung aus 240 mg Lithium 1-Methyl-3-(9'-phenanthryl)cyclopentadienid zugegeben. Am Ende der Zugabe wurde eine Lösung mit einer tieforange Farbe gebildet.

**[0043]** Die Lösung wurde 30 Minuten lang bei 0°C gerührt, und dann ließ man sie auf Raumtemperatur erwärmen. Nach einer Stunde wurde die Lösung unter Vakuum gestrippt, um ein zähflüssiges oranges Öl zu bilden. Das Öl wurde dreimal mit Hexan extrahiert und die Extrakte wurden durch Celite® gefiltert. Die Hexanlösung des Rohprodukts wurde dann dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Hexanlösung wurde unter Vakuum gestrippt, um 405 mg (78% Ausbeute) eines klebrigen orangefarbenen Feststoffs zu erzeugen. Basierend auf dem Herstellungsverfahren und Massenspektrometrie war der Feststoff C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>(CH<sub>3</sub>)CpPt[CH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> oder [1-Methyl-3-(9-phenanthryl)cyclopentadienyl]dimethyltrimethylsilyl-methylplatin (IV).

#### Beispiel 3

**[0044]** Weitere R<sup>1</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>c</sub>CpPt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Q-Verbindungen unter Befolgen des gleichen Verfahrens wie in Beispiel 2 erzeugt, wobei R<sup>1</sup>, Cp, Q und „c“ wie vorstehend festgelegt sind.

**[0045]** Es wurde auch eine platinkatalysierte, durch Strahlung härtbare Silikonmischung mit Hilfe von handelsüblichem CH<sub>3</sub>CpPT(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> erzeugt.

**[0046]** Die jeweiligen Platinverbindungen wurden abgewogen und jeweils kräftig mit etwa 20 Tropfen Toluol gemischt und als Lösung in eine Silikonmischung eingebracht. Es wurde eine ausreichende Platinverbindung verwendet, um 100 ppm Platin basierend auf dem Gewicht der Silikonmischung vorzusehen. Die Silikonmischung bestand aus 95,2 Teilen eines Polydimethylsiloxans mit Vinyl in der Endstellung, mit einer Viskosität von 200 Centipoise bei 25°C, und aus 4,8 Teilen eines Polysiloxans mit Trimethylsiloxyl in der Endstellung, das im Wesentlichen aus einer Mischung von Methylwasserstoffsiloxy-Einheiten und Dimethylsiloxy-Einheiten bestand und eine Viskosität von 35 Centipoise bei 25°C hatte.

**[0047]** In der folgenden Tabelle wurde „Bad-Lebensdauer“ bei Fehlen von Licht gemessen. Bad-Lebensdauer ist die erforderliche Zeit, damit eine härtbare Silikonformulierung einen ausreichenden Anstieg der Viskosität zeigen kann, um bei Schütteln ein freies Fließen zu beeinträchtigen. Wie in der folgenden Tabelle gezeigt wird, ist C<sub>10</sub>H<sub>7</sub> eine Naphthylgruppe und C<sub>14</sub>H<sub>9</sub> ist eine Phenanthrylgruppe.

| Katalysator*                                                                                                                           | Bad-Lebensdauer |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| CH <sub>3</sub> CpPt(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> **                                                                                 | 24–48 Stunden   |
| C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> (CH <sub>3</sub> )CpPt(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                                   | 96 Stunden      |
| C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> (CH <sub>3</sub> )CpPt[CH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 96 Stunden      |
| C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> (CH <sub>3</sub> )CpPt(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                                   | 120 Stunden     |
| C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> (CH <sub>3</sub> )CpPt[CH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 96 Stunden      |

\* Formeln bezeichnen die in den obigen Beispielen genannten Verbindungen

\*\* wie von Strem Chemical, Inc., Newburyport, MA erhalten verwendet.

**[0048]** Die „Bad-Lebensdauer“-Werte zeigen, dass die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eine geeignete Lagerdauerstabilität bei Fehlen von Licht haben.

#### Beispiel 4

**[0049]** Zusätzliche härtbare Silikonformulierungen wurden unter Befolgen des vorstehenden Verfahrens erzeugt und wurden zum Behandeln von Kraftpapier bei Fehlen von Licht unter Verwendung einer Meyer-Stange verwendet. Dann wurden die jeweiligen behandelten Papiere der gleichen Fluoreszenzlichtquelle ausgesetzt. Die folgenden Ergebnisse wurden erhalten:

| Katalysator*                                                                                                                           | Bad-Lebensdauer |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| CH <sub>3</sub> CpPt(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                                                                    | > 24 Stunden    |
| CpPt(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                                  | 1 Stunde        |
| C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> (CH <sub>3</sub> )CpPt[CH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 26 Minuten      |

\* Formeln bezeichnen die in den obigen Beispielen genannten Verbindungen

#### Beispiel 5

**[0050]** Gemäß den Vorgehensweisen von Beispiel 3 wurden andere härtbare Silikonformulierungen bei Fehlen von Licht erzeugt. Die Proben, die aus 2–3 mg Formulierungen bestanden, wurden Aluminiumschalen zugegeben. Die Härtingsprofile der jeweiligen Mischungen wurden mit Hilfe einer Perkin-Elmer-DSC-Anlage (DSC7 + DPA7) mit einer PEM500-Multileistungsversorgung gemessen. Die Lichtquelle war eine 200 Watt Hg/Xe-Lampe. Eine Temperatur von 30°C wurde während des Testablaufs gehalten. Die folgenden Ergebnisse wurden erhalten:

| Katalysator*                                                                                        | Bad-Lebensdauer | Spitzenzeit (min) |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-------------------|
| $\text{CH}_3\text{CpPt}(\text{CH}_3)_3$                                                             | -16,7           | 0,39              |
| $\text{CpPt}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$                                     | -32,2           | 0,33              |
| $\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{CH}_3)\text{CpPt}[\text{CH}_3]_3$                                    | -34,0           | 0,16              |
| $\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{CH}_3)\text{CpPt}[\text{CH}_3]_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ | -37,8           | 0,19              |
| $\text{C}_{14}\text{H}_9(\text{CH}_3)\text{CpPt}(\text{CH}_3)_3$                                    | -39,2           | 0,19              |
| $\text{C}_{14}\text{H}_9(\text{CH}_3)\text{CpPt}[\text{CH}_3]_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ | -36,6           | 0,16              |

\* Formeln bezeichnen die vorstehend genannten Verbindungen

**[0051]** Die vorstehenden Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemäßen siliziumhaltigen Platinkatalysatoren verwendet werden können, um verbesserte Zusammensetzungen mit durch Strahlung härthbarer Silikonbeschichtung vorzusehen.

**[0052]** Auch wenn die vorstehenden Beispiele nur auf einige wenige der sehr vielen Variablen gerichtet sind, die bei Umsetzen der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, versteht sich, dass die vorliegende Erfindung auf die Verwendung einer viel größeren Vielzahl an Cyclopentadienylplatin(IV)-Verbindungen und die Verwendung dieser Verbindungen als Katalysatoren in einer großen Vielzahl von durch Strahlung härthbaren Siliziummischungen gerichtet ist, wie in der Beschreibung vor diesen Beispielen dargelegt wurde.

### Patentansprüche

1. Photoaktive Cyclopentadienylplatin(IV)-Verbindung mit einer an Platin durch eine Kohlenstoffplatin-Bindung angelagerten trisubstituierten aliphatischen Silyl-Gruppe.

2. Photoaktive Cyclopentadienylplatin(IV)-Verbindung nach Anspruch 1, wobei das Cyclopentadienyl mit mindestens einem aromatischen organischen Radikal, mindestens einem aliphatischen organischen Radikal oder mit einer Mischung von mindestens einem aromatischen organischen Radikal und mindestens einem aliphatischen organischen Radikal substituiert ist.

3. Photoaktive Cyclopentadienylplatin(IV)-Verbindungen nach Anspruch 1 mit der Formel



wobei  $\text{R}^1$  ein aromatisches  $\text{C}_{6-20}$ -Radikal ist,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  jeweils unabhängig ein aliphatisches organisches  $\text{C}_{1-22}$ -Radikal sind, Cp ein Cyclopentadienyl-Radikal ist, Q eine Silizium enthaltende organische sensibilisierende Gruppe mit der Struktur  $-\text{R}^5\text{Si}(\text{R}^6)_3$  ist, wobei  $\text{R}^6$  ein organisches  $\text{C}_{1-12}$ -Radikal ist und  $\text{R}^5$  ein  $\text{C}_{1-4}$ -Alkylen- oder Alkyliden-Radikal ist, „a“ und „b“ ganze Zahlen sind, die unabhängig gleich 0 bis einschließlich 5 sind, und die Summe von „a + b“ gleich 0 bis einschließlich 5 ist.

4. Photoaktive Cyclopentadienylplatin(IV)-Verbindung nach Anspruch 3, wobei  $\text{R}^1$  Phenanthryl oder Naphthyl ist.

5. Photoaktive Cyclopentadienylplatin(IV)-Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung (Cyclopentadienyl)dimethyltrimethylsilylmethyl-Platin ist.

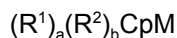
6. Photoaktive Cyclopentadienylplatin(IV)-Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung [1-Methyl-3-(2'-naphthyl)cyclopentadienyl]dimethyltrimethylsilylmethyl-Platin ist.

7. Photoaktive Cyclopentadienylplatin(IV)-Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung [1-Methyl-3-(9'-phenanthryl)cyclopentadienyl]dimethyltrimethylsilylmethyl-Platin ist.

8. Verfahren zum Herstellen von Platin(IV)-Verbindungen der Formel



wobei  $R^1$  ein aromatisches  $C_{6-20}$ -Radikal ist,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  jeweils unabhängig ein aliphatisches organisches  $C_{1-22}$ -Radikal sind, Cp ein Cyclopentadienyl-Radikal ist, Q eine Silizium enthaltende organische sensibilisierende Gruppe mit der Struktur  $-R^5Si(R^6)_3$  ist, wobei  $R^6$  ein organisches  $C_{1-12}$ -Radikal ist und  $R^5$  ein  $C_{1-4}$ -Alkylen- oder Alkyliden-Radikal ist, „a“ und „b“ ganze Zahlen sind, die unabhängig gleich 0 bis einschließlich 5 sind, und die Summe von „a + b“ gleich 0 bis einschließlich 5 ist, welches das Bewirken einer Reaktion zwischen einer Cyclopentadienid-Verbindung der Formel



und einer Platin(IV)-Verbindung der Formel



umfasst, wobei M ein Metallanion ist und X eine anionische Austrittsgruppe ist.

9. Durch Bestrahlung härtbare Silikonzusammensetzung, welche umfasst:

- (a) ein Polydiorganosiloxan mit mindestens zwei Alkenyl-Radikalen, die durch Kohlenstoffsilizium-Bindungen an Silizium angelagert sind, wobei die Alkenyl-Radikalen in der Endstellung oder in der Hauptkette oder einer Kombination davon sein können,
- (b) einen Siliziumhydrid-Quervernetzer und
- (c) eine wirksame Menge einer photoaktiven Cyclopentadienylplatin(IV)-Verbindung mit einer trisubstituierten aliphatischen Silylgruppe, die durch Kohlenstoffplatin-Bindungen an Platin angelagert ist, die zum Bewirken des Härtens der durch Strahlung härtbaren Silikonzusammensetzung ausreichend ist.

10. Durch Strahlung härtbare Silikonzusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die photoaktive Platin(IV)-Verbindung die Formel



hat, die zum Bewirken des Härtens der durch Strahlung härtbaren Silikonzusammensetzung ausreichend ist, wobei  $R^1$  ein aromatisches  $C_{6-20}$ -Radikal ist,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  jeweils unabhängig ein aliphatisches organisches  $C_{1-22}$ -Radikal sind, Cp ein Cyclopentadienyl-Radikal ist, Q eine Silizium enthaltende organische sensibilisierende Gruppe mit der Struktur  $-R^5Si(R^6)_3$  ist, wobei  $R^6$  ein organisches  $C_{1-12}$ -Radikal ist und  $R^5$  ein  $C_{1-4}$ -Alkylen- oder Alkyliden-Radikal ist, „a“ und „b“ ganze Zahlen sind, die unabhängig gleich 0 bis einschließlich 5 sind, und die Summe von „a + b“ gleich 0 bis einschließlich 5 ist.

11. Durch Strahlung härtbare Silikonzusammensetzung nach Anspruch 9, die im Wesentlichen aus Folgendem besteht:

- (g) einem Polydiorganosiloxan mit mindestens zwei Alkenyl-Radikalen, die durch Kohlenstoffsilizium-Bindungen an Silizium angelagert sind, wobei die Alkenyl-Radikalen in der Endstellung oder in der Hauptkette oder einer Kombination davon sein können,
- (h) einem Siliziumhydrid-Quervernetzer und
- (i) einer photoaktiven Platin(IV)-Verbindung gewählt aus der Gruppe bestehend aus (Cyclopentadienyl)dime-thyltrimethylsilyl-m-ethylplatin, [1-Methyl-3-(2'-naphthyl)cyclopentadienyl]dimethyltrimethylsilylmethylplatin und [1-methyl-3-(9'-phananthryl)-cyclopentadienyl]dimethyltrimethylsilylmethylplatin, in einer zum Bewirken des Härtens der durch Strahlung härtbaren Silikonzusammensetzung ausreichenden wirksamen Menge.

12. Verfahren zum Beschichten eines Substrats mit einer gehärteten klebfreien Silikonschicht, welches umfasst:

- (1) Aufbringen auf die Oberfläche des Substrats auf eine Dicke von etwa 0,5 bis etwa 5 mil einer durch Strahlung härtbaren Silikonzusammensetzung, welche umfasst
  - (a) ein Polydiorganosiloxan mit mindestens zwei Alkenyl-Radikalen, die durch Kohlenstoffsilizium-Bindungen an Silizium angelagert sind, wobei die Alkenyl-Radikalen in der Endstellung oder in der Hauptkette oder einer Kombination davon sein können,
  - (b) einen Siliziumhydrid-Quervernetzer und
  - (c) eine Menge einer photoaktiven Cyclopentadienylplatin(IV)-Verbindung mit einer durch Kohlenstoffplatin-Bindungen an Platin angelagerten trisubstituierten aliphatischen Silylgruppe, die zum Bewirken des Härtens der durch Strahlung härtbaren Silikonzusammensetzung ausreichend ist, und
- (2) Bestrahlen der Oberfläche der aufgetragenen, durch Strahlung härtbaren Silikonzusammensetzung mit

Licht in dem Bereich von 240–400 nm.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die photoaktive Cyclopentadienylplatin(IV)-Verbindung [1-Methyl-3(9'-phenanthryl)cyclopentadienyl]trimethylplatin ist.

14. Substrat, das mit einer durch Strahlung härtbaren Silikonzusammensetzung beschichtet ist, die eine Platin(IV)-Verbindung mit der Formel



und alle Reaktionsprodukte davon umfasst, wobei  $R^1$  ein aromatisches organisches  $5_{7-20}$ -Radikal ist,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  jeweils unabhängig ein aliphatisches organisches  $C_{1-22}$ -Radikal sind, Cp ein Cyclopentadienyl-Radikal ist, Q eine Silizium enthaltende organische sensibilisierende Gruppe mit der Struktur  $-R^5Si(R^6)_3$  ist, wobei  $R^6$  ein organisches  $C_{1-12}$ -Radikal ist und  $R^5$  ein  $C_{1-4}$ -Alkylen- oder Alkyliden-Radikal ist, „a“ und „b“ ganze Zahlen sind, die unabhängig gleich 0 bis einschließlich 5 sind, und die Summe von „a + b“ gleich 0 bis einschließlich 5 ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen