

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

4. August 2016 (04.08.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2016/120294 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08L 83/06 (2006.01) C08G 77/38 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/051627

(22) Internationales Anmeldedatum:

27. Januar 2016 (27.01.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2015 201 579.3

29. Januar 2015 (29.01.2015)

DE

(71) Anmelder: WACKER CHEMIE AG [DE/DE]; Hamns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder: GIGLER, Peter; Erich-Hubmann-Str. 24a, 85221 Dachau (DE). DAISS, Jürgen Oliver; Schöffbergweg 4, 84533 Haiming (DE). STOHRER, Jürgen; Michl-Lang-Weg 9, 82049 Pullach (DE).

(74) Anwälte: FRITZ, Helmut et al.; Wacker Chemie AG, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: ALKYNYL-DIALKYL-CARBINOXY-ORGANOPOLYSILOXANE-CONTAINING ORGANOPOLYSILOXANE MASSES

(54) Bezeichnung : ALKINYLDIALKYL CARBINOXY-ORGANOPOLYSILOXAN HALTIGE ORGANOPOLYSILOXANMASSEN

(57) Abstract: The invention relates to addition-crosslinking organopolysiloxane masses (X), containing (1) 100 parts by weight of alkynyl-dialkyl-carbinoy-functionalized organopolysiloxane (A), which contains units of general formula (I), $R^1aR^2bSiO_{(4-a-b)/2}$ (I), wherein R^1 has the meanings defined in claim 1, R^2 means an alkynyl dialkyl carbinoy unit of general formula (II), $R^3R^4_2CO_{1/2}$ (II), R^3 means a monovalent, substituted or unsubstituted organic residue having at least one carbon-carbon triple bond, R^4 means a monovalent C_1 - C_{18} hydrocarbon residue, which is bonded by means of SiC and which is free of aliphatic carbon-carbon multiple bonds, a means 0, 1, 2, or 3, and b means 0, 1, or 2, with the stipulation that the sum $a + b$ is less than or equal to 3 and at least 2 residues R^2 are present per molecule, (2) 0.1 to 50 parts by weight of organopolysiloxane (B) having Si-bonded hydrogen atoms, with the stipulation that at least 2 Si-bonded hydrogen atoms are present per molecule, and (3) at least one hydrosilylation catalyst (C) or one radical former (D).

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind additionsvernetzende Organopolysiloxanmassen (X) enthaltend (1) 100 Gewichtsteile Alkinyldialkylcarbinoy-funktionalisiertes Organopolysiloxan (A), das Einheiten der allgemeinen Formel (I) $R^1aR^2bSiO_{(4-a-b)/2}$ (I), enthält, wobei R^1 die in Anspruch 1 definierten Bedeutungen hat, R^2 eine Alkinyldialkylcarbinoy-Einheit der allgemeinen Formel (II), $R^3R^4_2CO_{1/2}$ (II), R^3 einen einwertigen, substituierten oder nicht substituierten organischen Rest mit mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung, R^4 einen einwertigen, über SiC-gebundenen C_1 - C_{18} -Kohlenwasserstoffrest, der frei ist von aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff Mehrfachbindungen, a 0, 1, 2 oder 3 und b 0, 1 oder 2 bedeuten, mit der Maßgabe, dass die Summe $a + b$ kleiner oder gleich 3 ist und mindestens 2 Reste R^2 je Molekül vorliegen, (2) 0,1 bis 50 Gewichtsteile Organopolysiloxan (B) mit Si-gebundenen Wasserstoffatomen, mit der Maßgabe, dass mindestens 2 Si gebundene Wasserstoffatome je Molekül vorliegen, und (3) mindestens einen Hydrosilylierungskatalysator (C) oder einen Radikalbildner (D).

WO 2016/120294 A1

**Alkinyldialkylcarbinoxy-Organopolysiloxan haltige
Organopolysiloxanmassen**

Die Erfindung betrifft additionsvernetzende

5 Organopolysiloxanmassen, die Alkinyldialkylcarbinoxy-funktionalisiertes Organopolysiloxan enthalten.

Additionsvernetzende Siliconmassen härten durch Reaktion

10 aliphatisch ungesättigter Gruppen mit Si-gebundenem Wasserstoff (Hydrosilylierung) in Gegenwart eines Katalysators, typischerweise einer Platin-Verbindung. Um die Topfzeit solcher härtbaren Organosiliciummassen zu erhöhen, werden oft Alkinylfunktionalisierte Silane und Siloxane, insbesondere Alkinyldimethylcarbinoxy-funktionalisierte Silane und Siloxane, 15 zugegeben, wie beispielsweise aus der EP 1006145 B1 oder der EP 0845511 A2 hervorgeht. Sie gelten als Inhibitor für den eingesetzten Platin-Katalysator.

Wie dem Fachmann vielfach bekannt ist, wird die aliphatisch ungesättigte Gruppe dabei in der Regel über Alkenyl-

20 funktionalisierte Polyorganosiloxane eingebracht. Meist handelt es sich dabei um Vinyl-Gruppen, die direkt an Si-Atome des Polyorganosiloxans gebunden sind. Ferner ist dem Fachmann bekannt, dass solche Alkenyl-funktionalisierten Silyl-Endgruppen im Gegensatz zu Hydroxy- oder Alkoxy-terminierten 25 Polyorganosiloxanen vergleichsweise teuer sind.

Es bestand daher die Aufgabe, eine kostengünstige Alternative zu härtbaren Organosiliciummassen mit siliciumgebundenen Alkenyl-Endgruppen zu finden.

30

Gegenstand der Erfindung sind additionsvernetzende Organopolysiloxanmassen (X) enthaltend

- (1) 100 Gewichtsteile Alkinyldialkylcarbinoxy-funktionalisiertes Organopolysiloxan (A), das Einheiten der allgemeinen Formel (I)



enthält, wobei

- R^1 einen einwertigen, über SiC-gebundenen C_1 - C_{18} -Kohlenwasserstoffrest, der frei ist von aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff Mehrfachbindungen,
 10 R^2 eine Alkinyldialkylcarbinoxy-Einheit der allgemeinen Formel (II),



15

- R^3 einen einwertigen, substituierten oder nicht substituierten organischen Rest mit mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung,

- R^4 einen einwertigen, über SiC-gebundenen C_1 - C_{18} -Kohlenwasserstoffrest, der frei ist von aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff Mehrfachbindungen,
 20

a 0, 1, 2 oder 3 und

b 0, 1 oder 2 bedeuten,

mit der Maßgabe, dass die Summe **a** + **b** kleiner oder gleich 3

- 25 ist und mindestens 2 Reste R^2 je Molekül vorliegen,

- (2) 0,1 bis 50 Gewichtsteile Organopolysiloxan (B) mit Si-gebundenen Wasserstoffatomen,

mit der Maßgabe, dass mindestens 2 Si gebundene Wasserstoffatome je Molekül vorliegen, und

- 30 (3) mindestens einen Hydrosilylierungskatalysator (C) oder einen Radikalbildner (D).

Überraschend wurde gefunden, dass die üblicherweise als Inhibitoren eingesetzten Siloxane mit Alkinyldialkylcarbinoxy-Endgruppen auch als vernetzende, ungesättigte Komponente eingesetzt werden können. Alkinyldialkylcarbinoxy-

- 5 funktionalisierte Organopolysiloxane weisen den Alkenyl-funktionalisierten Organopolysiloxanen analoge hydrolytische Stabilitäten auf. Auch das vernetzte Produkt ist hydrolyse- und temperaturstabil und die darin verbleibenden ungesättigten Reste weisen keine unerwünschte chemische Reaktivität auf.
- 10 Alkinyldialkylcarbinoxy-funktionalisierte Organopolysiloxane stellen somit eine preisgünstige Alternative zur Vernetzung von Organosiliciummassen dar.

Beispiele für Reste R^1 in der allgemeinen Formel (I) sind

- 15 Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-
- 20 Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, 4-Ethylcyclohexyl-, Cycloheptylreste, Norbornylreste und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl-, Biphenyl-, Naphthylrest;
- 25 Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste und Ethylphenylreste; Aralkylreste, wie der Benzylrest, der alpha- und der beta-Phenylethylrest.

Beispiele für substituierte Reste R^1 sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2',2'-

- 30 Hexafluor-isopropylrest und der Heptafluorisopropylrest.

R^1 weist bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatome auf. Insbesondere bevorzugt sind Methyl- oder Phenylrest.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R^3 um Alkinylgruppen mit 2 bis 16, insbesondere 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Ethinyl-, Propinyl-, Butinyl-, wobei Ethinyl-Reste besonders bevorzugt verwendet werden.

5

Beispiele für Reste R^4 in der allgemeinen Formel (II) sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, 10 Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, 4-Ethylcyclohexyl-, 15 Cycloheptylreste, Norbornylreste und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl-, Biphenyl-, Naphthylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste und Ethylphenylreste; Aralkylreste, wie der Benzylrest, der alpha- und der beta-Phenylethylrest. Bevorzugt werden C_1 - C_6 -Alkylreste, 20 insbesondere der Methyl-Rest eingesetzt.

Besonders bevorzugt sind Organopolysiloxane (A) mit (Ethinyl) CMe_2 -Endgruppen, wobei Me Methylrest bedeutet.

25 Das Molekulargewicht des Organopolysiloxans (A) kann in weiten Grenzen variieren, bevorzugt 10^2 bis 10^6 g/mol. So kann es sich bei dem Organopolysiloxan (A) beispielsweise um ein relativ niedermolekulares Alkinyldialkylcarbinoxy-funktionelles Oligosiloxan handeln, jedoch auch um ein über kettenständige 30 oder endständige Alkinyldialkylcarbinoxy-Gruppen verfügendes hochpolymeres Polydimethylsiloxan. Das mittlere Molekulargewicht M_n des Organopolysiloxans (A) beträgt vorzugsweise 5×10^2 bis 5×10^5 g/mol (mittels NMR bestimmtes

Zahlenmittel). Auch die Struktur der das Organopolysiloxan (A) bildenden Moleküle ist nicht festgelegt; insbesondere kann die Struktur eines höhermolekularen, also oligomeren oder polymeren Siloxans linear, cyclisch, verzweigt oder auch harzartig, netzwerkartig sein. Lineare und cyclische Polysiloxane sind vorzugsweise aus Einheiten der Formel $R^1_3SiO_{1/2}$, $R^2R^1_2SiO_{1/2}$, $R^2R^1SiO_{1/2}$ und $R^1_2SiO_{1/2}$ zusammengesetzt, wobei R^1 und R^2 die vorstehend angegebene Bedeutung haben. Verzweigte und netzwerkartige Polysiloxane enthalten zusätzlich trifunktionelle und/oder tetrafunktionelle Einheiten, wobei solche der Formeln $R^1SiO_{3/2}$, $R^2SiO_{3/2}$ und $SiO_{4/2}$ bevorzugt sind.

Besonders bevorzugt sind lineare Alkinyldialkylcarbinoxy-funktionelle Organopolysiloxane (A), vorzugsweise mit einer dynamischen Viskosität (bestimmt über Rotationsviskosimetrie) von 0,01 bis 500 000 Pa·s, besonders bevorzugt von 0,1 bis 100 000 Pa·s, jeweils bei 25 °C.

Vorzugsweise enthalten die Organopolysiloxane (A) mindestens 80 Gew.-%, insbesondere mindestens 90 Gew.-% Einheiten der allgemeinen Formel (I). Insbesondere bestehen die Organopolysiloxane (A) aus Einheiten der allgemeinen Formel (I).

Herstellmethoden für Alkinyldialkylcarbinoxy-funktionellen Organopolysiloxane (A) sind dem Fachmann bekannt, beispielsweise aus dem US Patent 4079037, auf dessen diesbezügliche Offenbarung Bezug genommen wird.

Vorzugsweise enthält das eingesetzte Organopolysiloxan (B) Si-gebundenen Wasserstoff im Bereich von 0,04 bis 1,7

Gewichtsprozent (Gew.- Prozent), bezogen auf das Gesamtgewicht des Organopolysiloxans (B).

Das Molekulargewicht des Bestandteils (B) kann ebenfalls in

5 weiten Grenzen variieren, vorzugsweise 10^2 bis 10^6 g/mol. Das mittlere Molekulargewicht M_n des Organopolysiloxans (B) beträgt vorzugsweise 5×10^2 bis 5×10^5 g/mol (mittels NMR bestimmtes Zahlenmittel). So kann es sich bei dem Bestandteil (B) beispielsweise um ein relativ niedermolekulares SiH-

10 funktionelles Oligosiloxan, wie Tetramethyldisiloxan, handeln, jedoch auch um ein über kettenständig oder endständig SiH-Gruppen verfügendes hochpolymeres Polydimethylsiloxan oder ein SiH-Gruppen aufweisendes Siliconharz.

15 Vorzugsweise ist das Organopolysiloxan (B) aus Einheiten der allgemeinen Formel (III)



aufgebaut, in der

20 R^{1^*} die oben für R^1 angegebene Bedeutung hat,

c 0, 1, 2 oder 3 und

d 0, 1 oder 2

bedeuten,

mit der Maßgabe, dass die Summe c + d kleiner oder gleich 3

25 ist und mindestens 2 Si gebundene Wasserstoffatome je Molekül vorliegen.

Auch die Struktur der den Bestandteil (B) bildenden Moleküle ist nicht festgelegt; insbesondere kann die Struktur eines

30 höhermolekularen, also oligomeren oder polymeren SiH-haltigen Siloxans linear, cyclisch, verzweigt oder auch harzartig,

netzwerkartig sein. Lineare und cyclische Polysiloxane (B) sind

vorzugsweise aus Einheiten der Formel $R^{1'}SiO_{1/2}$, $HR^{1'}_2SiO_{1/2}$, $HR^{1'}SiO_{2/2}$ und $R^{1'}_2SiO_{2/2}$ zusammengesetzt, wobei $R^{1'}$ die vorstehend angegebene Bedeutung hat. Verzweigte und netzwerkartige Polysiloxane enthalten zusätzlich

5 trifunktionelle und/oder tetrafunktionelle Einheiten, wobei solche der Formeln $R^{1'}SiO_{3/2}$, $HSiO_{3/2}$ und $SiO_{4/2}$ bevorzugt sind, wobei $R^{1'}$ die vorstehend angegebene Bedeutung hat. Die bevorzugten Bedeutungen von $R^{1'}$ entsprechen den bevorzugten Bedeutungen von R^1 .

10

Selbstverständlich können auch Mischungen unterschiedlicher, den Kriterien des Bestandteils (B) genügender Siloxane eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist die Verwendung niedermolekularer SiH-funktioneller Verbindungen wie

15 Tetrakis(dimethylsiloxyl)silan und Tetramethylcyclotetrasiloxan, sowie höhermolekularer, SiH-haltiger Siloxane, wie Poly(hydrogenmethyl)siloxan und Poly(dimethylhydrogenmethyl)siloxan mit einer Viskosität (bestimmt über Rotationsviskosimetrie) bei 25 °C von 10 bis 20

20 000 mPa·s, oder analoge SiH-haltige Verbindungen, bei denen ein Teil der Methylgruppen durch 3,3,3-Trifluorpropyl- oder Phenylgruppen ersetzt ist.

Organopolysiloxan (B) ist vorzugsweise in einer solchen Menge

25 in den vernetzbaren Organopolysiloxanmassen (X) enthalten, dass das Molverhältnis von SiH-Gruppen zu den Alkynyl-Gruppen aus Organopolysiloxan (A) bei 0,1 bis 10, besonders bevorzugt zwischen 0,3 und 2,0 liegt.

30 Die in den additionsvernetzenden Organopolysiloxanmassen (X) eingesetzten Verbindungen (A), (B) und (C) werden so gewählt, dass eine Vernetzung möglich ist. So weist beispielsweise

Verbindung (A) mindestens zwei Alkinyldialkylcarbinoxy-
Endgruppen auf und (B) mindestens drei Si-gebundene
Wasserstoffatome, oder Verbindung (A) weist mindestens drei
Alkinyldialkylcarbinoxy-Endgruppen auf und Siloxan (B)
5 mindestens zwei Si-gebundene Wasserstoffatome.

Die erfindungsgemäße additionsvernetzende
Organopolysiloxanmasse (X) enthält vorzugsweise pro 100
Gewichtsteile Organopolysiloxan (A) 0,2 bis 20 Gewichtsteile,
10 besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gewichtsteile und insbesondere 1
bis 5 Gewichtsteile Organopolysiloxan (B).

Die Vernetzung von Organopolysiloxanen (A) mit
Organopolysiloxanen (B) kann katalysiert durch
15 Hydrosilylierungskatalysatoren (C) oder radikalisch, initiiert
durch Radikalbildner (D) erfolgen.

Bevorzugt erfolgt die Vernetzung katalysiert durch
Hydrosilylierungskatalysatoren (C).

20

Als Radikalbildner (D) für die radikalische Vernetzung können
Peroxide, insbesondere organische Peroxide eingesetzt werden.
Beispiele für organische Peroxide sind Peroxyketal, z.B. 1,1-
Bis(tert.-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 2,2-
25 Bis(tert.-butylperoxy)butan; Acylperoxide, wie z. B.
Acetylperoxid, Isobutylperoxid, Benzoylperoxid, Di(4-methyl-
benzoyl)peroxid, Bis-(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid;
Dialkylperoxide, wie z. B. Di-tert-butylperoxid, Tert-butyl-
cumylperoxid, Dicumylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-
30 butylperoxy)hexan; und Perester, wie z.B. Tert.-
butylperoxyisopropylcarbonat.

Werden zur Vernetzung Peroxide verwendet, so wird der Gehalt an Peroxiden vorzugsweise so gewählt, dass die Mischung, welche die zu vernetzenden Bestandteile Organopolysiloxanen (A), Organopolysiloxanen (B) aufweist, einen Gehalt an Peroxiden von 0,05-8 Gew.-%, bevorzugt 0,1-5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5-2 Gew.-% besitzt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht von Organopolysiloxanen (A) und Organopolysiloxanen (B).

Als Hydrosilylierungskatalysatoren (C) für die Vernetzung der Organopolysiloxanen (A) mit den Organopolysiloxanen (B) können alle bekannten Katalysatoren eingesetzt werden, welche die bei der Vernetzung von additionsvernetzenden Siliconzusammensetzungen ablaufenden Hydrosilylierungsreaktionen katalysieren.

Als Hydrosilylierungskatalysatoren (C) werden insbesondere Metalle und deren Verbindungen aus der Gruppe Platin, Rhodium, Palladium, Ruthenium und Iridium eingesetzt. Vorzugsweise werden Platin und Platinverbindungen verwendet. Bevorzugte Hydrosilylierungskatalysatoren sind Pt(0) Komplexe, insbesondere ein Divinyltetramethyldisiloxan-Platin(0) Komplex oder H_2PtCl_6 .

Besonders bevorzugt werden auch solche Platinverbindungen, die in Polyorganosiloxanen löslich sind. Als lösliche Platinverbindungen können beispielsweise die Platin-Olefin-Komplexe der Formeln $(\text{PtCl}_2 \cdot \text{Olefin})_2$ und $\text{H}(\text{PtCl}_3 \cdot \text{Olefin})$ verwendet werden, wobei bevorzugt Alkene mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Ethylen, Propylen, Isomere des Butens und Octens, oder Cycloalkene mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen, wie Cyclopenten, Cyclohexen und Cyclohepten, eingesetzt werden. Weitere lösliche Platin-Katalysatoren sind der Platin-Cyclopropan-Komplex der Formel $(\text{PtCl}_2\text{C}_3\text{H}_6)_2$, die

Umsetzungsprodukte von Hexachloroplatinsäure mit Alkoholen, Ethern und Aldehyden bzw. Mischungen derselben oder das Umsetzungsprodukt von Hexachloroplatinsäure mit Methylvinylcyclotetrasiloxan in Gegenwart von Natriumbicarbonat
5 in ethanolischer Lösung. Besonders bevorzugt sind Komplexe des Platins mit Vinylsiloxanen, wie sym-Divinyltetramethyldisiloxan.

Der Hydrosilylierungskatalysator (C) kann in jeder beliebigen
10 Form eingesetzt werden, beispielsweise auch in Form von Hydrosilylierungskatalysator enthaltenden Mikrokapseln, oder Polyorganosiloxanpartikeln.

Der Gehalt an Hydrosilylierungskatalysatoren wird vorzugsweise
15 so gewählt, dass die Mischung welche die zu vernetzenden Bestandteile Organopolysiloxanen (A) und Organopolysiloxanen (B), einen Pt-Gehalt von 0,1 bis 200 Gew.-ppm, insbesondere von 0,5 bis 120 Gew.-ppm besitzt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht von Organopolysiloxan (A) und Organopolysiloxan
20 (B).

Bei Anwesenheit von Hydrosilylierungskatalysatoren ist die Verwendung von Inhibitoren bevorzugt. Beispiele gebräuchlicher Inhibitoren sind acetylenische Alkohole, wie 1-Ethynyl-1-cyclohexanol, 2-Methyl-3-butin-2-ol und 3,5-Dimethyl-1-hexin-3-
25 ol, 3-Methyl-1-dodecin-3-ol, Polymethylvinylcyclsiloxane, wie beispielsweise 1,3,5,7-Tetravinyltetramethyltetracyclosiloxan, niedermolekulare Siliconöle enthaltend $(\text{CH}_3)(\text{CHR}=\text{CH})\text{SiO}_2/2$ -Gruppen und gegebenenfalls $\text{R}_2(\text{CHR}=\text{CH})\text{SiO}_{1/2}$ -Endgruppen, wie
30 beispielsweise Divinyltetramethyldisiloxan, Tetravinylldimethyldisiloxan, Trialkylcyanurate, Alkylmaleate, wie beispielsweise Diallylmalate, Dimethylmaleat und Diethylmaleat, Alkylfumarate, wie beispielsweise Diallylfumarat

und Diethylfumarat, organische Hydroperoxide, wie beispielsweise Cumolhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid und Pinanhydroperoxid, organische Peroxide, organische Sulfoxide, organische Amine, Diamine und Amide, Phosphane und Phosphite, Nitrile, Triazole, Diaziridine und Oxime. Die Wirkung dieser Inhibitoren hängt von ihrer chemischen Struktur ab, so dass der geeignete Inhibitor und der Gehalt in der zu vernetzenden Mischung individuell bestimmt werden muss.

Der Gehalt an Inhibitoren in der zu vernetzenden Mischung beträgt vorzugsweise 0 bis 50 000 Gew.-ppm, besonders bevorzugt 20 bis 2000 Gew.-ppm, insbesondere 100 bis 1000 Gew.-ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht von Organopolysiloxan (A) und Organopolysiloxan (B).

Die Vernetzung kann in einem oder mehreren Lösungsmitteln durchgeführt werden, insbesondere in aprotischen Lösungsmitteln. Falls aprotische Lösungsmittel verwendet werden, sind Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische mit einem Siedepunkt bzw. Siedebereich von bis zu 210°C bei 0,1 MPa bevorzugt. Beispiele für solche Lösungsmittel sind Ether, wie Dioxan, Tetrahydrofuran, Diethylether, Di-isopropylether, Diethylenglycoldimethylether; chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, 1,2-Dichlorethan, Trichlorethylen; Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, n-Hexan, Hexan-Isomerengemische, Heptan, Oktan, Waschbenzin, Petrolether, Benzol, Toluol, Xylol; Ester, wie Ethylacetat, Butylacetat, Propylpropionat, Ethylbutyrat, Ethyl-isobutyrat; Nitrobenzol und N-Methyl-2-Pyrrolidon, oder Gemische dieser Lösungsmittel.

Die Temperatur bei der Vernetzung beträgt vorzugsweise 20°C bis 180°C, insbesondere 70°C bis 140°C.

Die Zeitdauer der Vernetzung beträgt zwischen 0 und 5 Stunden, vorzugsweise zwischen 5 Minuten und 3 Stunden.

Der Druck bei der Vernetzung beträgt vorzugsweise 0,010 bis 1 MPa (abs.), insbesondere 0,05 bis 0,1 MPa (abs.).

Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf. In allen Formeln ist das Siliciumatom vierwertig. Die Summe aller Bestandteile der Siliconmischung ergeben 100 Gew.-%.

In den folgenden Beispielen sind, falls jeweils nicht anders angegeben, alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen, alle Drücke 0,10 MPa (abs.) und alle Temperaturen 20°C. Alle Viskositäten (dynamisch) beziehen sich auf 25 °C und wurden an einem Rotationsviskosimeter (MCR 302 der Firma Anton Paar) bestimmt.

20 Beispiel 1: Stabilitätstests

Um die Hydrolyse- und Thermostabilität der Dimethylethynylcarbinoxy-Endgruppe (DMEC) zu untersuchen wurde ein entsprechendes Trisiloxan dargestellt.

25

Dazu wurden in einen 500 mL Kolben bei Raumtemperatur 10,2 g (37 mmol) 1,5-Dichlorhexamethyltetrasiloxan und 9,1 g (90 mmol) Triethylamin vorgelegt und 6,8 g (81 mmol)

Dimethylethynylcarbinol langsam zugetropft, wobei sich ein weißer Feststoff bildet. Nach Zutropfende wurde 3 Stunden bei Raumtemperatur und 5 Stunden bei 80°C gerührt. Zur abgekühlten Suspension wurden 70 mL Toluol gegeben und zweimal mit je 30 mL Ammoniumchloridlösung (20 wt% NH₄Cl, pH 5) extrahiert. Die

wässrigen Phasen wurden zweimal mit je 30 mL Toluol gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand am Vakuum destilliert. Daraus wurden 7,3 g einer farblose Flüssigkeit mit einer Reinheit > 99,3% (GC) erhalten, die bei 100°C (1,5 mbar abs.) siedet.

Zur Messung der Hydrolysestabilität wurde eine homogene Lösung des Trisiloxans in einer Wasser/Dioxan-Mischung (10^{-3} M) hergestellt und die Stabilität in Abhängigkeit des pH-Werts bei Raumtemperatur und bei 60 °C gemessen. Die Einstellung des pH-Werts erfolgte über Zugabe einer definierten Menge an HCl bzw. Tetramethylguanidin (TMG). Die Stabilität wurde über GC- und ^1H NMR-Messungen verfolgt. Die Testmischungen, Reaktionsbedingungen sowie Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 1 aufgeführt.

pH	Dioxan	Wasser	HCl (0,1 M)	TMG	T	Zeit	Ergebnis
3	90 g	9 g	1 g	--	r.t.	--	instabil
					60°C	--	instabil
4-5	90 g	10 g	--	--	r.t.	26 d	stabil
					60°C	48 h	stabil
5	90 g	9 g	--	1 g (0,1 M)	r.t.	26 d	stabil
					60°C	48 h	stabil
11-12	90 g	7 g	--	3 g (1 M)	r.t.	6 d	stabil
					60°C	24 h	stabil

Im pH-Bereich von 4 - 12 ist die Dimethylethynylcarbinoxy-

Endgruppe hydrolysestabil.

Zur Messung der Thermostabilität wurde das DMEC-funktionalisierte Trisiloxan bei 140°C ausgelagert. Mittels GC konnte nach 46 Stunden keine Veränderung beobachtet werden.

5 **Beispiel 2: Pt-katalysierte Hydrosilylierung des Trisiloxans mit Heptamethyltrisiloxan**

0,55 g (1,5 mmol) des DMEC-funktionalisierten Trisiloxans aus Beispiel 1 und 0,66 g (3,0 mmol) Heptamethyltrisiloxan (HMT) wurden in 18,4 g Octamethylcyclotetrasiloxan gelöst und mit 10 ppm (bezogen auf die Gesamtmasse des Trisiloxans und HMT) einer Platinverbindung (Platin-1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-Komplex) versetzt und der Reaktionsverlauf bei 140 °C gaschromatographisch verfolgt.

15 Bereits nach 20 Minuten konnte kein DMEC-funktionalisiertes Trisiloxan mehr, sondern ausschließlich dessen Hydrosilylierungsprodukte nachgewiesen werden.

Da bei der Hydrosilylierung Doppelbindungen im Produkt verbleiben, die potentiell reaktiv sein können, wurde das Produkt der Reaktion 46 Stunden an Luft, in Wasser und bei 140°C ausgelagert. In keinem der Fälle konnte eine chemische Veränderung des Reaktionsproduktes beobachtet werden.

25 **Beispiel 3: Synthese von Chlordimethylsilyl-Dimethylethynylcarbinol**

In einem 250 mL Kolben wurden 20,6 g (160 mmol) Dichlordimethylsilan und 18 g (178 mmol) Triethylamin in 100 mL Toluol vorgelegt und 13,5 g (160 mmol) Dimethylethynylcarbinol zugetropft und 16 Stunden gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert 4 x mit je 50 mL Toluol gewaschen und das Lösungsmittel des Filtrats am Vakuum entfernt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch über eine Vigreuxkolonne

destilliert, wobei man 6,05 g einer farblosen Flüssigkeit mit einer Reinheit >96% (GC) erhielt.

^1H NMR (C_6D_6 , ppm): 0,55 (s, 6H, Si- CH_3), 1,58 (s, 6H, C- CH_3),
5 2,16 (s, ^1H , $\text{C}\equiv\text{CH}$).

Beispiel 4: Synthese von Dimethylethynylcarbinoxy-funktionalisiertem Organopolysiloxan

10 In einem 100 mL Kolben wurden 50 g (7,3 mmol) eines OH-terminierten Siliconöls mit einer mittleren Molmasse von 10000 g/mol und 0,83 g (8,2 mmol) Triethylamin vorgelegt und 1,3 g (7,3 mmol) Chlordimethylsilyl-Dimethylethynylcarbinol aus Beispiel 3 zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung
15 75°C gerührt bis keine freien OH-Gruppen mehr im ^1H -NMR mehr detektiert wurden. Zur Reaktionsmischung wurden 400 mL Pentan und 50 ml NH_4Cl -Lsg. (10 wt% NH_4Cl) gegeben, die Phasen getrennt und die organische Phase mit 4 x 50 mL Wasser gewaschen. Anschließend wurde das Lösungsmittel am
20 Rotationsverdampfer entfernt und das zurückbleibende Öl am Vakuum (1 mbar abs.) bei 50°C getrocknet. Ausbeute 49,6 g.

Beispiel 5: Vernetzung des Dimethylethynylcarbinoxy-funktionalisierten Organopolysiloxans

25

2,00 g des Dimethylethynylcarbinoxy-funktionalisierten Organopolysiloxans aus Beispiel 4 wurden mit 0,02 g eines linearen Polysiloxans aus Hydrogenmethylsiloxan- und Trimethylsiloxaneinheiten mit einer mittleren Molmasse von 3000
30 g/mol im Verhältnis SiH:Si-Ethynyl = 1:1 vermischt und katalysiert durch 100 ppm einer Platinverbindung (Platin-1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-Komplex) bei 120°C vernetzt. Der Grad der Vernetzung wurde durch Bestimmung des

extrahierbaren Siliconanteils ermittelt. Die vernetzte Probe wurde hierfür 24 h in Methylethylketon eingelegt und anschließend der Silicium-Gehalt der Lösung bestimmt und mit dem ursprünglichen Gesamt-Si-Gehalt in Relation gesetzt. Die
5 Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

Zeit	%Si (Gesamt)	%Si in Lsg.	Extrakt %
1h	2,36	0,14	5,9
2h	2,36	0,12	5,1
3h	2,32	0,09	3,9

Das Beispiel belegt, dass eine Vernetzung von
10 Dimethylethynylcarbinooxy-funktionalisierten Organopolysiloxanen möglich ist.

Patentansprüche

1. Additionsvernetzende Organopolysiloxanmassen (X) enthaltend
 5 (1) 100 Gewichtsteile Alkinyldialkylcarbinoxy-funktionalisiertes Organopolysiloxan (A), das Einheiten der allgemeinen Formel (I)



10 enthält, wobei

R^1 einen einwertigen, über SiC-gebundenen C_1 - C_{18} -Kohlenwasserstoffrest, der frei ist von aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff Mehrfachbindungen,

R^2 eine Alkinyldialkylcarbinoxy-Einheit der allgemeinen Formel
 15 (II),



R^3 einen einwertigen, substituierten oder nicht substituierten
 20 organischen Rest mit mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung,

R^4 einen einwertigen, über SiC-gebundenen C_1 - C_{18} -Kohlenwasserstoffrest, der frei ist von aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff Mehrfachbindungen,

25 a 0, 1, 2 oder 3 und

b 0, 1 oder 2 bedeuten,

mit der Maßgabe, dass die Summe $a + b$ kleiner oder gleich 3 ist und mindestens 2 Reste R^2 je Molekül vorliegen,

(2) 0,1 bis 50 Gewichtsteile Organopolysiloxan (B) mit Si-
 30 gebundenen Wasserstoffatomen,

mit der Maßgabe, dass mindestens 2 Si gebundene Wasserstoffatome je Molekül vorliegen, und
 (3) mindestens einen Hydrosilylierungskatalysator (C) oder einen Radikalbildner (D).

5

2. Organopolysiloxanmassen (X) nach Anspruch 1, bei denen R^1 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist.

10

3. Organopolysiloxanmassen (X) nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, bei denen R^3 ausgewählt wird wie Ethinyl-, Propinyl- und Butinylresten.

4. Organopolysiloxanmassen (X) nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei denen R^4 C_1 - C_6 -Alkylreste bedeutet.

15

5. Organopolysiloxanmassen (X) nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, bei denen das Organopolysiloxan (B) aus Einheiten der allgemeinen Formel (III)

20



aufgebaut ist, in der

$R^{1'}$ die in Anspruch 1 für R^1 angegebene Bedeutung hat,

c 0, 1, 2 oder 3 und

25

d 0, 1 oder 2

bedeuten,

mit der Maßgabe, dass die Summe $c + d$ kleiner oder gleich 3 ist und mindestens 2 Si gebundene Wasserstoffatome je Molekül vorliegen.

30

6. Organopolysiloxanmassen (X) nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, welche Organopolysiloxan (B) in

einer solchen Menge enthalten, dass das Molverhältnis von SiH-Gruppen zu aliphatisch ungesättigten Gruppen im Organopolysiloxan (A) bei 0,1 bis 10 liegt.

- 5 7. Organopolysiloxanmassen (X) nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, welche einen Hydrosilylierungskatalysator (C) enthalten, der ausgewählt wird aus Metallen und deren Verbindungen aus der Gruppe Platin, Rhodium, Palladium, Ruthenium und Iridium.

10

8. Organopolysiloxanmassen (X) nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, welche organisches Peroxid als Radikalbildner (D) enthalten.

15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/051627

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08L83/06 C08G77/38
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G C08L

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 200546 Thomson Scientific, London, GB; AN 2005-447736 XP002755810, -& JP 2005 146288 A (SHINETSU CHEM IND CO LTD) 9 June 2005 (2005-06-09) paragraphs [0024] - [0028], [0039] -----	1-8
X	DATABASE WPI Week 199836 Thomson Scientific, London, GB; AN 1998-422479 XP002755811, -& JP H10 176110 A (SHINETSU CHEM IND CO LTD) 30 June 1998 (1998-06-30) paragraphs [0020] - [0022], [0032] -----	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 March 2016

Date of mailing of the international search report

11/04/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stinchcombe, John

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/051627

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2005146288	A	09-06-2005	NONE	

JP H10176110	A	30-06-1998	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08L83/06 C08G77/38
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C08G C08L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Week 200546 Thomson Scientific, London, GB; AN 2005-447736 XP002755810, -& JP 2005 146288 A (SHINETSU CHEM IND CO LTD) 9. Juni 2005 (2005-06-09) Absätze [0024] - [0028], [0039] -----	1-8
X	DATABASE WPI Week 199836 Thomson Scientific, London, GB; AN 1998-422479 XP002755811, -& JP H10 176110 A (SHINETSU CHEM IND CO LTD) 30. Juni 1998 (1998-06-30) Absätze [0020] - [0022], [0032] -----	1-8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. März 2016

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/04/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Stinchcombe, John

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/051627

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2005146288 A	09-06-2005	KEINE	

JP H10176110 A	30-06-1998	KEINE	
