

(19)



österreichisches
patentamt

(10)

AT 504 860 A1 2008-08-15

(12)

Österreichische Patentanmeldung

(21) Anmeldenummer: **A 192/2007**

(22) Anmeldetag: **06.02.2007**

(43) Veröffentlicht am: **15.08.2008**

(51) Int. Cl.⁸: **C08L 83/07** (2006.01),
C08G 77/20 (2006.01),
C09D 183/07 (2006.01)

(73) Patentinhaber:

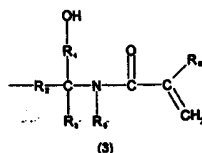
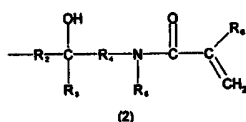
MONDI RELEASE LINER AUSTRIA GMBH
A-3331 HILM (AT)

(72) Erfinder:

LISKA ROBERT DIPL.ING. DR.
WIEN (AT)
KOPEINIG STEFAN DIPL.ING.
DORNBIRN (AT)
GRUBER HEINRICH DIPL.ING. DR.
WIEN (AT)
KNAUS SIMONE DIPL.ING. DR.
WIEN (AT)
HUMMER ERWIN DIPL.ING. DR.
HAUSMENING (AT)

(54) (METH)ACRYLAMID-DERIVATE VON POLYSILOXANEN

- (57) Die Erfindung betrifft (Meth)acrylamid-modifizierte lineare Polyorganosiloxane die mit aus Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenylgruppen und Resten der nachstehenden Formeln (2) und (3) ausgewählten Resten substituiert sind, mit der Maßgabe, dass zumindest ein Rest der Formel (2) oder (3) entspricht:

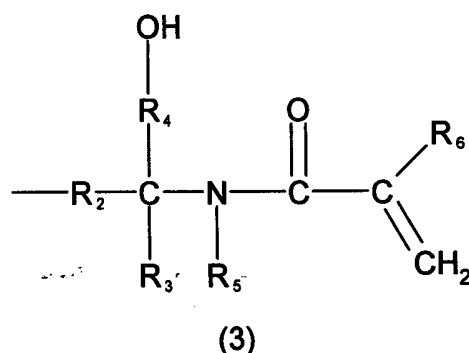
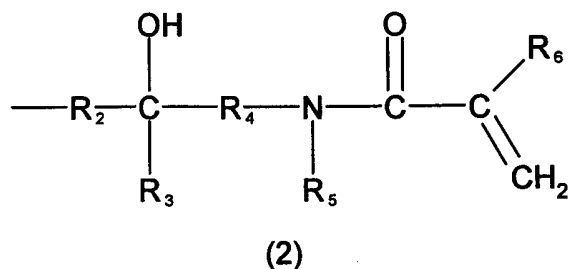


worin R₂ eine direkte Bindung oder ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10, Kohlenstoffatomen ist; R₃ ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist; R₄ ein gegebenenfalls Heteroatome enthaltender zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 6, Kohlenstoffatomen ist; oder R₂ und R₄ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, eine Ringstruktur bilden; R₅ ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist; und R₆ ein Wasserstoffatom oder Methyl ist.

AT 504 860 A1 2008-08-15

ZUSAMMENFASSUNG

Die Erfindung betrifft (Meth)acrylamid-modifizierte lineare Polyorganosiloxane die mit aus Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenylgruppen und Resten der nachstehenden Formeln (2) und (3) ausgewählten Resten substituiert sind, mit der Maßgabe, dass zumindest ein Rest der Formel (2) oder (3) entspricht:



worin R₂ eine direkte Bindung oder ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10, Kohlenstoffatomen ist; R₃ ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist; R₄ ein gegebenenfalls Heteroatome enthaltender zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 6, Kohlenstoffatomen ist; oder R₂ und R₄ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, eine Ringstruktur bilden; R₅ ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist; und R₆ ein Wasserstoffatom oder Methyl ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft neue (Meth)acrylamid-Derivate von Polysiloxanen, solche Verbindungen enthaltende polymerisierbare Zusammensetzungen, durch Polymerisation derselben erhaltene Produkte sowie Verwendungen dieser Verbindungen und Produkte.

STAND DER TECHNIK

Polyorganosiloxane, vor allem vernetzbare Polyorganosiloxane, sind zur Beschichtung von Substraten mit Abhäsivmaterial, d.h. als Antihaftbeschichtungen, seit langem bekannt. So werden damit beispielsweise Kunststofffolien oder Papier beschichtet, um Produkte zu erhalten, die sich von Haftflächen, vor allem von mit Klebstoffen versehenen Oberflächen, leicht ablösen lassen. Anwendungen umfassen beispielsweise diverse Abziehfolien, Trennpapier und speziell Träger für Selbstklebeetiketten.

Die Herstellung der Abhäsivbeschichtung erfolgt üblicherweise durch einfaches Aufbringen einer polymerisierbaren Zusammensetzung und Härten derselben, vorzugsweise mittels Photopolymerisation. Für diesen Zweck enthält das modifizierte Polyorganosiloxan vorzugsweise eine oder mehrere ungesättigte Doppelbindungen, z.B. (Meth)acrylatgruppen. Derartige Polyorganosiloxane werden beispielsweise in der DE 23 35 118 beschrieben.

Zur Verbesserung verschiedener Eigenschaften wie etwa Flexibilität und Abhäsiveigenschaften der Beschichtung sowie zur Optimierung des Beschichtungsverfahrens in Abhängigkeit von der jeweiligen Klebefläche wurden hydroxyfunktionelle polymerisierbare Polyorganosiloxane entwickelt, die u.a. (Meth)acrylsäureester als polymerisierbaren Anteil aufweisen. So offenbart die EP 169.592 einen Kunststoffüberzug für optische Glasfasern, der aus Polyorganosiloxan-Copolymeren besteht, deren Monomere zum Teil neben zwei Acrylsäureestergruppen pro Molekül weitere polare Gruppen, vorzugsweise Hydroxylgruppen, aufweisen. Dadurch werden gute Mischbarkeit, eine niedrige Glasstemperatur und ein niedriger Elastizitätsmodul der Überzüge erreicht. Die Position der Hydroxylgruppen wird nicht näher erläutert.

Die DE 38 10 140 der Goldschmidt AG offenbart die Verwendung ähnlicher monomerer Polyorganosiloxane, die durch Veresterung eines Polyorganosiloxan-Vorläufers mit Hydroxylgruppen enthaltenden Gruppen im Molekül mit (Meth)acrylsäure sowie gegebenenfalls einer nicht polymerisierbaren Monocarbonsäure erhalten werden. In einer Ausführungsform bleiben nach der Veresterung im Durchschnitt zumindest 0,8 Hydroxylgruppen pro Molekül übrig, die durchwegs primäre Hydroxylgruppen an den Enden von Haupt- oder Seitenketten sind. In einer bevorzugten Ausführungsform sind sämtliche Hydroxylgruppen verestert. Die Polysiloxankette kann mit Polyoxyalkylen-Substituenten aus bis zu 50 Oxyalkyleneinheiten substituiert sein. Als Auswirkung der Hydroxylgruppen, sofern vorhanden, wird eine Verringerung der Abhässivität erwähnt, um auf diese Weise die Antihafbeschichtung an den darauf zum Einsatz kommenden Klebstoff anpassen zu können.

In der kurz danach angemeldeten DE 38 20 294 derselben Anmelderin werden Polyorganosiloxane offenbart, die ähnlich den obigen aufgebaut sind, mit dem Unterschied, dass die Säuregruppierungen der veresterten Hydroxylgruppen nicht durch direkte Veresterung, sondern durch Addition der Säuren an Epoxygruppen eingeführt werden, so dass jeweils eine β -ständige Hydroxylgruppe pro (Meth)acrylsäureester sowie pro nicht polymerisierbarer Monocarbonsäure-Gruppierung gebildet wird, die als solche im Molekül bestehen bleiben. Es werden keinerlei Vorteile dieser Hydroxylgruppen oder ihrer Position im Molekül erwähnt.

Die bereits davor veröffentlichte DE 30 44 237 beschreibt so genannte "acrylierte Epoxysilicone" als Monomere in Lackformulierungen als Überzüge für Drucktinte. Diese werden durch Addition von (Meth)acrylsäure an Polyorganosiloxane mit 1 bis 5 seitenständigen Epoxifyunktionalitäten, ausgewählt aus mit Allylglycidyl- und Vinyl-epoxycyclohexan-Gruppierungen modifizierten Polyorganosiloxanen, erhalten und weisen somit pro (Meth)acrylatgruppe ebenfalls eine Hydroxylgruppe in β -Stellung dazu auf. Die Länge der Polyorganosiloxankette ist zwischen 3 und 115 variabel, und Letztere kann mit Polyoxyalkylenketten aus bis zu 50 Oxyalkylen-Einheiten substituiert sein. Als Vorteile dieser Monomere bzw. Präpolymere werden die niedrige Visko-

sität der Formulierung vor der Härtung, rasche Härtung zu einem Hochglanzüberzug mit guter Biegsamkeit und Haftung offenbart. Besondere Vorteile der Stellung der Hydroxylgruppe werden nicht beschrieben. Das Gebiet der Abhäsiv- oder Antihafbeschichtungen wird ebenfalls nicht angesprochen. In der DE 38 20 294 wird dieses Dokument zitiert und festgestellt, dass derartige Produkte "als abhäsive Beschichtungsmassen nur mit erheblichen Einschränkungen brauchbar [sind], da jeder Acrylsäureestergruppe eine Hydroxylgruppe gegenübersteht und eine Anpassung der Beschichtungsmittel an das Substrat, gegenüber dem sie ihre Abhäsivität entwickeln müssen, nicht möglich ist".

Die US 6.211.322 der Goldschmidt AG offenbart Polyorganosiloxane, die wiederum ähnlich den in DE 38 10 140 beschriebenen aufgebaut sind, allerdings durch Hydrosilylierung von ungesättigten Polyoxyalkenylethern mit endständigen primären Hydroxylgruppen und anschließende Veresterung Letzterer mit (Meth)acryl- und gegebenenfalls einer nicht polymerisierbaren Monocarbonsäure hergestellt werden. Verbleibende Hydroxylgruppen sind zumindest 3 Kohlenstoffatome von der nächsten (Meth)acrylatestergruppe beabstandet. Vorteile der Hydroxylgruppen werden keine genannt.

Alle der nach dem Stand der Technik bekannten, mit (Meth)acrylatgruppen modifizierten Polyorganosiloxane weisen den Nachteil auf, dass entweder die Reaktionsgeschwindigkeit relativ gering ist und mit Fortdauer der Polymerisation und damit einhergehender Abnahme der Konzentration reaktionsfähiger Doppelbindungen weiter abnimmt, und/oder der erzielbare Doppelbindungsumsatz, d.h. der Prozentsatz der polymerisierten, bezogen auf alle verfügbaren Doppelbindungen, relativ gering ist. Dies ist vor allem bei langkettigen Polyorganosiloxanen zu beobachten, bei denen eine starke "Verdünnung" der (Meth)acrylatreste unter der großen Anzahl an Siloxan-Grundeinheiten gegeben ist, so dass Erstere während des Polymerisationsvorgangs verhältnismäßig große freie Weglängen diffusiv zurückzulegen haben. Hohe Molekulargewichte der so polymerisierten und dabei gegebenenfalls vernetzten Polyorganosiloxane sind nur schwer zu erreichen. Ein einfaches Vorsehen einer größeren Anzahl an reaktiven Doppelbindungen pro Molekül erhöht zwar die Polymerisationsrate,

ist aber aufgrund von (zu) starker Vernetzung für die Flexibilität der so erzeugten Beschichtungen abträglich und erhöht somit auch den Doppelbindungsumsatz nicht.

Bekannt sind weiters Polysiloxane mit über Spacer angebundenen (Meth)acrylamid-Gruppierungen. Die Herstellung der Amide erfolgt üblicherweise mittels Acylierung entsprechender Amino-Derivate der Polysiloxane. Dazu siehe beispielsweise die EP 220.693, worin ganz allgemein vernetzbare Di(meth)acrylamido-Derivate beliebiger Organosiliziumverbindungen beschrieben werden.

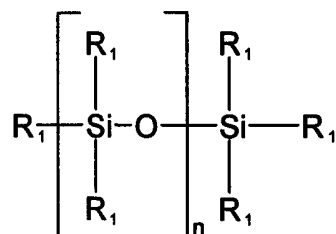
Zwar sind Acrylamide bekanntermaßen reaktiver als ihre (Meth)acrylsäureester-Analoga, das oben erläuterte Problem der "Verdünnung" der reaktiven Gruppen und die damit verbundenen Nachteile lassen sich jedoch auch durch einfaches Ersetzen von Acrylaten durch entsprechende Acrylamide nicht lösen.

Schließlich offenbart die US 2005/0176911 A1 siliziumhaltige (Meth)acrylamid-Monomere mit OH-Gruppen in β -Stellung zum (Meth)acrylamido-Rest, die in bestimmten Ausführungsformen alkylsubstituierte Disiloxane sein können. Größere Kettenlängen der Monomere werden nicht in Betracht gezogen. Diese Monomere können u. a. mit siliconhaltigen Monomeren oder (Prä-)Polymeren copolymerisiert werden und dienen vorwiegend als Mischhilfe ("compatibilizer"), d.h. als Vermittler zwischen hydrophilen und Silicon-Comonomeren bei der Herstellung hydrophiler Siliconhydrogele für ophthalmisches (z.B. Kontaktlinsen-) Material. Eine Verwendung für (hydrophobe) Adhäsivbeschichtungen wird demnach mit keinem Wort erwähnt. Die β -Stellung der Hydroxylgruppe ergibt sich einmal mehr aus der Herstellung über die Addition von Ammoniak an Epoxide. Es werden keinerlei Vorteile der Gegenwart oder der Position dieser Hydroxylgruppe genannt.

Ziel der Erfindung vor diesem Hintergrund war daher die Bereitstellung neuer modifizierter Polyorganosiloxane mit erhöhter Reaktivität, die in der Lage sind, rasch und möglichst vollständig, z.B. zu Antihafbeschichtungsfilmen, auszuhärten.

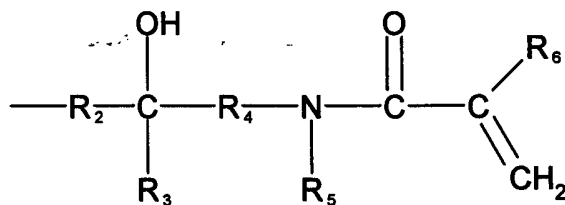
OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

Dieses Ziel wird in einem ersten Aspekt der Erfindung durch Bereitstellung von (Meth)acrylamid-modifizierten linearen Polyorganosiloxanen der allgemeinen Formel (1) erreicht:

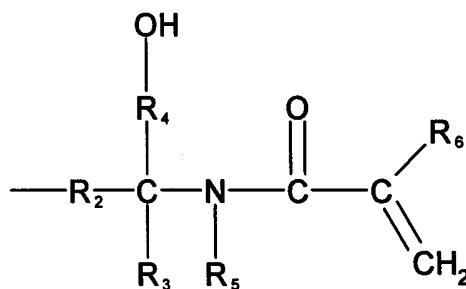


(1)

worin die R_1 jeweils unabhängig voneinander aus Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenylgruppen und Resten der nachstehenden Formeln (2) und (3) ausgewählt sind, mit der Maßgabe, dass zumindest ein R_1 ein Rest der Formel (2) oder (3) ist, und n eine ganze Zahl von zumindest 10, vorzugsweise zumindest 20, ist,



(2)



(3)

worin R_2 eine direkte Bindung oder ein gegebenenfalls Heteroatome enthaltender und gegebenenfalls substituierter, unverzweigter, verzweigter oder zyklischer zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10, Kohlenstoffatomen ist;

R_3 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise ein Wasserstoffatom, ist;

R_4 ein gegebenenfalls Heteroatome enthaltender und gegebenenfalls substituierter, unverzweigter, verzweigter oder zyklischer zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 6, Kohlenstoffatomen ist; oder

R_2 und R_4 gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Ring bilden;

R_5 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, ist; und

R_6 ein Wasserstoffatom oder Methyl, vorzugsweise ein Wasserstoffatom, ist.

Mit diesen neuen (Meth)acrylamid-modifizierten Polyorganosiloxanen sind bei Verwendung als Monomere in polymerisierbaren Zusammensetzungen deutlich höhere Polymerisationsraten und Doppelbindungsumsätze bei der Herstellung von Beschichtungen möglich als mit den acrylatmodifizierten Verbindungen nach dem Stand der Technik. Dies liegt einerseits an der dem Fachmann bekannten höheren Reaktivität von (Meth)acrylamiden gegenüber den entsprechenden Estern. Andererseits nehmen die Erfinder – ohne sich auf eine bestimmte Theorie festlegen zu wollen – an, dass sowohl die OH-Gruppe als auch die NH-Gruppe (bei Verbindungen, in denen R_5 ein Wasserstoffatom ist) intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen mit Sauerstoff- und Stickstoffatomen, vor allem mit der (Meth)acrylamid-Gruppe, von benachbarten Molekülen ausbilden können, was einen Orientierungseffekt auf Letztere ausübt. Auch hier sind, wie die Erfinder weiters annehmen, Amidogruppen gegenüber den entsprechenden Estern klar im Vorteil, da Sauerstoff eine höhere Elektronegativität als Stickstoff aufweist, so dass der Carboxylsauerstoff in Säureamiden $[-C(=O)N-]$ eine höhere negative Partialladung aufweist als in Estern $[-C(=O)O-]$, wo Mesomerieeffekte zwischen den beiden Sauerstoffatomen dem entgegenwirken. Die

Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen wird dadurch im Falle von Amiden begünstigt.

Die – im Vergleich zur langen, hydrophoben Polysiloxankette sehr kleinen – polymerisierbaren, hydrophilen Gruppen der Formeln (2) und (3), die zur Polymerisation miteinander in Kontakt treten müssen, kommen durch eben diese Ausbildung der Wasserstoffbrücken in unmittelbarer räumlicher Nähe zu liegen, was die von den Molekülen bzw. Moleküleenden während des Polymerisationsvorgangs zurückzulegen den freien Weglängen dramatisch verkürzt und somit die Polymerisation erheblich beschleunigt. Diese erfindungsgemäße Wirkung einer "Präorganisation" kommt speziell mit Fortdauer der Polymerisationsreaktion, d.h. bei stetig sinkender Konzentration der reaktiven Gruppen, zum Tragen, sodass es zu einer deutlich rascheren Aushärtung und einem höheren Doppelbindungsumsatz kommt als nach dem Stand der Technik.

Vorzugsweise ist R_5 eine Niederalkylgruppe, um die Viskosität niedrig zu halten, so dass nicht zwingend ein Lösungsmittel erforderlich ist, und R_6 ist vorzugsweise ein Wasserstoffatom, da Acrylamide signifikant rascher und vollständiger polymerisieren als die entsprechenden Methacrylamide.

Vorzugsweise steht die OH-Gruppe in den Formeln (2) und 3) der erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane in β -Stellung zum Stickstoff der (Meth)acrylamid-Gruppe. Dadurch sind die Verbindungen nicht nur vergleichsweise einfach durch Addition von Ammoniak oder Aminen an Epoxide und anschließende (Meth)acrylierung des Stickstoffatoms herzustellen, sondern vor allem kommt der zuvor beschriebene Orientierungseffekt hier am besten zur Geltung, da sich so die (Meth)acrylatgruppe eines über Wasserstoffbrücken gebundenen zweiten Moleküls direkt neben jener des ersten anordnet. Zudem sind Verbindungen mit Resten der Formel (2) gegenüber jenen der Formel (3) bevorzugt, da diese bei Addition an Epoxid-Derivate sterisch bevorzugt gebildet werden und somit einfacher herzustellen sind.

Theoretisch wäre die α -Stellung der OH-Gruppe zumindest ebenso geeignet, allerdings sind die entsprechenden α -Hydroxyamine der Vorstufen zu den erfindungsgemäßen (Meth)acrylamiden chemisch instabil. Zudem wäre eine einfache Herstellung über Addition von Aminen an Epoxid-Derivate nicht möglich, und schließlich könnte die Wasserstoffbrücke unter Ausbildung eines sechsgliedrigen Rings mit der Acrylamidgruppe bereits intramolekular mit dem Acryl-Sauerstoff gebildet werden, so dass es in weitaus geringerem Maße zur gewünschten Präorganisation der Moleküle in der Beschichtungszusammensetzung käme.

Vorzugsweise sind 1 bis 10, noch bevorzugter 1 bis 6, noch bevorzugter 2 bis 4, der Reste R_1 im erfindungsgemäßen Polyorganosiloxan polymerisierbare Reste der Formel (2) oder (3), was eine rasche Polymerisation ohne übermäßig starke Vernetzung ermöglicht. Dabei können die polymerisierbaren Reste sowohl end- als auch seitenständig an das Polysiloxan gebunden sein.

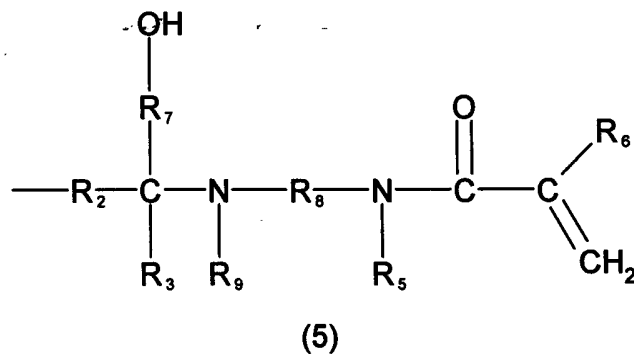
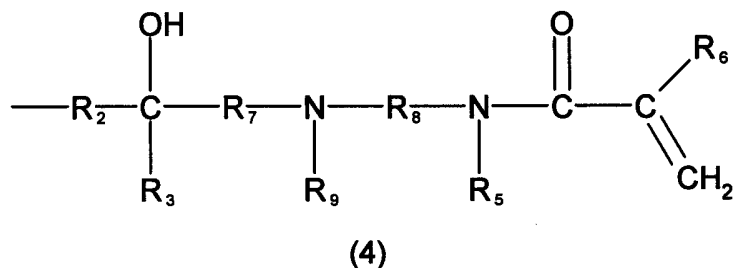
Vorzugsweise ist bei den erfindungsgemäßen Polyorganosiloxanen zumindest ein R_1 an einem Ende der Polyorganosiloxan-Kette ein Rest der Formel (2) oder (3). Durch Anbindung der reaktiven Gruppierung am Ende der linearen Polyorganosiloxane wird der obige Orientierungseffekt weiter verstärkt und ihre Polymerisation dadurch noch weiter beschleunigt.

Die nicht der Formel (2) oder (3) entsprechenden Reste R_1 sind in allen Fällen vorzugsweise Methyl oder Phenyl, so dass gängige, handelsübliche Polyorganosiloxane zu den erfindungsgemäßen Derivaten modifiziert werden können.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind weiters Polyorganosiloxane, in denen R_3 ein Wasserstoffatom ist, d.h. die Hydroxylgruppe eine sekundäre Hydroxylgruppe ist, wodurch etwaigen sterischen Hinderungen bei der Ausbildung der Wasserstoffbrücken wirksam vorgebeugt wird.

In weiteren bevorzugten Ausführungsformen ist R_2 $-(CH_2)_2-O-CH_2-$ oder $-(CH_2)_3-O-CH_2-$, was die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane über eine problemlos und kostengünstig durchführbare Hydrosilylierung von Vinyl- oder Allylglycidylether oder Derivaten davon ermöglicht. Ansonsten kommen nahezu beliebige zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppen, vor allem Alkylgruppen, als Spacer zwischen dem Polysiloxan und dem die Hydroxylgruppe tragenden Kohlenstoffatom in Frage, wobei jedoch aromatische Reste oder solche mit konjugierten Doppelbindungen aufgrund möglicher Verschiebungen der Absorptionsbanden nicht bevorzugt sind.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen sind Polyorganosiloxane, in denen R_4 $R_7NR_8R_9$ ist und zumindest ein Rest R_1 der folgenden Formel (4) oder (5) entspricht:



worin R_7 und R_8 jeweils unabhängig voneinander gegebenenfalls substituierte, unverzweigte, verzweigte oder zyklische zweiwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 6, insbesondere 1 oder 2, Kohlenstoffatomen sind; und

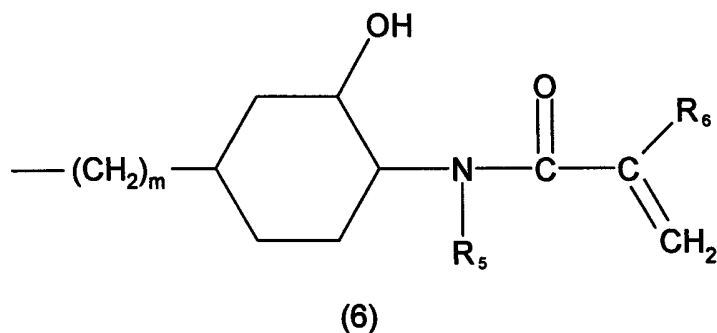
R_9 ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein (Meth)acrylrest, vorzugsweise ein (Meth)acrylrest, ist.

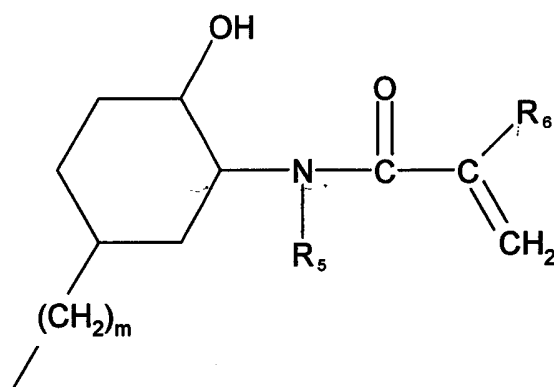
Auf diese Weise wird ein weiteres, zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken befähigtes Stickstoffatom in das reaktive Ende der erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane eingeführt, um dadurch den auf die Polyorganosiloxan-Moleküle der Erfindung ausgeübten Orientierungseffekt zu verstärken. In den besonders bevorzugten Ausführungsformen, in denen R_9 ein (Meth)acrylrest ist, ist eine zweite polymerisierbare (Meth)acrylamido-Gruppierung in jedem Rest der Formeln (4) und (5) vorhanden, d.h. pro Molekül zumindest zwei reaktive Doppelbindungen, so dass die Polyorganosiloxane der Erfindung jedenfalls als wirksame Vernetzer eingesetzt werden können. Auf diese Weise ist es möglich, die Anzahl an pro Molekül vorhandenen Resten der Formel (4) oder (5) zu verringern und dennoch mitunter starke Vernetzungswirkung zu erzielen, falls dies gewünscht wird. In diesen – wie auch in allen anderen – Fällen kann für die jeweilige Anwendung eine vom Fachmann leicht experimentell durchführbare Optimierung von Härtungsgeschwindigkeit, Vernetzungsgrad und Steifigkeit/Elastizität der gehärteten Beschichtung erfolgen.

Erneut sind Verbindungen mit Resten der Formel (4) herstellungsbedingt gegenüber jenen der Formel (5) bevorzugt.

Um, wie zuvor erwähnt, die Hydroxylgruppe möglichst nahe (d.h. in β -Stellung) an der oder den (Meth)acrylamido-Gruppierung(en) der Formeln (2) bis (5) anzuordnen, sind die Reste R_4 , R_7 und R_8 besonders bevorzugt $-\text{CH}_2-$.

In speziellen bevorzugten Ausführungsformen entspricht zumindest ein Rest R_1 der folgenden Formel (6) oder (7):





(7)

worin m eine ganze Zahl von 2 bis 6, vorzugsweise 2 oder 3, ist. Diese Struktur bringt einerseits den Vorteil mit sich, dass die in β -Stellung befindliche Hydroxylgruppe – trotz freier Drehbarkeit des Cyclohexylen-Rests – zwingend in Richtung der (Meth)acrylamido-Gruppe weist, wodurch eine über eine Wasserstoffbrücke gebundene (Meth)acrylamido-Gruppe eines zweiten, benachbarten Polyorganosiloxan-Moleküls der Erfindung sehr nahe an jene des ersten herangeführt wird, was deren Polymerisation beschleunigt. Andererseits kann auf diese Weise das erfindungsgemäße Polyorganosiloxan aus leicht verfügbaren Ausgangsprodukten hergestellt werden, etwa aus einem Polysiloxan mit SiH-Gruppe, einem mit einem ungesättigten Rest, aus Verfügbarkeitsgründen vorzugsweise Vinyl oder Allyl, substituierten Epoxy-cyclohexan und aus Ammoniak oder einem Amin, das anschließend (meth)acryliert wird, wie dies später im experimentellen Teil ausführlicher beschrieben wird.

Die optionalen Substituenten der Reste R_2 , R_4 , R_7 und R_8 sind vorzugsweise unabhängig voneinander aus -OH und -NHR₁₀ ausgewählt, worin R_{10} ein Wasserstoffatom oder ein (Meth)acrylrest ist. Dies bewirkt, dass zusätzliche, zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken fähige Funktionalitäten und/oder polymerisierbare (Meth)acrylgruppen eingeführt werden, was den Orientierungseffekt verstärkt bzw. die Reaktionsgeschwindigkeit und/oder den Doppelbindungsumsatz bei der Polymerisation erhöht. Wenn mehr als ein Stickstoffatom im Polyorganosiloxan-Molekül der Erfindung enthalten ist, sind vorzugsweise alle mit einem (Meth)acrylrest substituiert. Allgemein kann festgestellt werden, dass bei zunehmender Kettenlänge des Polysiloxananteils

im Molekül auch die Anzahl der -OH und -NH enthaltenden Gruppen erhöht werden kann, ohne dass das Molekül insgesamt zu hydrophil würde, was einen Verlust an Abhäsiwirkung zur Folge hätte. Allerdings ist zu beachten, dass eine höhere Anzahl an intermolekularen Wasserstoffbrücken die Viskosität der die erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane enthaltenden Beschichtungszusammensetzungen erhöht, so dass der Fachmann auch hier eine für die jeweilige Anwendung optimale Wahl zu treffen hat und gegebenenfalls ein Lösungsmittel in eine solche Zusammensetzung miteinbeziehen wird.

Ein zweiter Aspekt der Erfindung betrifft daher polymerisierbare Zusammensetzungen, die jeweils zumindest ein (Meth)acrylamid-modifiziertes lineares Polyorganosiloxan als Monomer, gegebenenfalls im Gemisch mit weiteren Comonomeren, zumindest einen Polymerisationskatalysator, vorzugsweise einen Photopolymerisationskatalysator, und gegebenenfalls ein Lösungsmittel umfassen. Weitere mögliche Additive, wie z.B. Pigmente, Farbstoffe oder Verlaufmittel etc., sind nicht speziell eingeschränkt, solange die Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen dadurch nicht beeinträchtigt wird.

Weitere Aspekte der Erfindung betreffen a) die Verwendung der offenbarten (Meth)acrylamid-modifizierten linearen Polyorganosiloxane oder von selbige enthaltenden Zusammensetzungen zum Beschichten von Gegenständen, vorzugsweise mit einer Antihafbeschichtung; b) durch Polymerisation einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung erhaltene gehärtete Produkte, die vorzugsweise Antihafbeschichtungsfilme sind; sowie c) mit derartigen Antihafbeschichtungsfilmen beschichtete Gegenstände, vorzugsweise beschichtetes Papier oder beschichtete Kunststofffolien.

Die Erfindung wird anhand der nachstehenden Beispiele und Vergleichsbeispiele detaillierter beschrieben, die jedoch lediglich zur Illustration der Erfindung und nicht als Einschränkung derselben dienen sollen.

BEISPIELE

Zur Veranschaulichung und zum leichteren Verständnis wurden in den folgenden Synthesen und Aktivitätsmessungen ausschließlich Polydimethylsiloxan- (PDMS-) Derivate unterschiedlicher Kettenlänge verwendet. Für den Fachmann ist freilich selbstverständlich, dass die Erfindung in analoger Weise auch mit zahlreichen anderen handelsüblichen Polysiloxanen ausgeführt werden kann.

Weiters werden aus denselben Gründen sowie zu Vergleichszwecken mit handelsüblichen Substanzen ausschließlich di- und tetrafunktionelle Acrylamido-Derivate beschrieben, obwohl die Wirkung der Verbindungen der Erfindung natürlich auch bei mono- oder anderen höherfunktionellen Verbindungen zutage tritt. Wie eingangs erwähnt ist eine höhere Anzahl an polymerisierbaren Gruppen für viele Anwendungen nicht bevorzugt, da ansonsten bei der Polymerisation zu starke Vernetzung auftreten kann, wodurch die Produkte zu hart und unflexibel werden, um für Anwendungen wie etwa Antihafbeschichtungen geeignet zu sein. Auch kann die Lagerstabilität der Beschichtungen durch etwaige nichtumgesetzte Doppelbindungen beeinträchtigt sein, z.B. kann es zu unerwünschten Reaktionen und/oder Verfärbungen der beschichteten Substrate kommen. Zudem erhöht eine zu große Anzahl an Wasserstoffbrücken bildenden Resten die Viskosität, so dass eine Polymerisation ohne Lösungsmittel, wie dies für zahlreiche Anwendungen bevorzugt wird, unmöglich werden kann. Für bestimmte Einsatzbereiche kann aber dennoch eine größere Anzahl an polymerisierbaren Gruppen wünschenswert sein, speziell – wie bereits erwähnt – bei sehr langkettigen Polyorganosiloxanen, z.B. zur Ausbildung von Polymeren mit Kammstruktur.

Somit ist die Kettenlänge des Polyorganosiloxan-Backbones ein wesentlicher Faktor. Generell gilt, dass bei zunehmender Kettenlänge auch die Anzahl an Resten der Formeln (2) bis (7) zunehmen kann. Zu Vergleichszwecken und zur Demonstration der Erfindung werden Beispiele und Vergleichsbeispiele mit Verbindungen in drei verschiedenen Kettenlängen, nämlich mit durchschnittlich rund 15 (niedriges Molekulargewicht), rund 30 (mittleres Molekulargewicht) und rund 80 Si-Atomen (hohes Molekulargewicht) angeführt.

Für die nachstehend beschriebenen Additionen von Aminen bzw. Ammoniak an Epoxide existieren – je nachdem, an welchem Kohlenstoffatom der Angriff des Amin-Stickstoffs erfolgt, – jeweils zwei mögliche Additionsprodukte, von denen aufgrund von sterischen Gegenbenheiten eines bevorzugt gebildet werden kann. Beispielsweise ist im Falle von Additionen an Glycidylreste die Bildung jenes Isomers, das durch Angriff des Amin-Stickstoffs am primären Kohlenstoffatom entsteht, deutlich bevorzugt. Daraus wird in der Folge die jeweilige erfindungsgemäße Verbindung mit einem oder mehreren Resten der Formel (2) bzw. (4) erhalten. Mit zunehmender Größe des Substituenten am Stickstoff kommt dieser sterische Effekt immer stärker zur Geltung, wobei jedoch bereits bei der Reaktion mit Ammoniak weit über 90 % des Produkts mit endständigem Stickstoff erhalten werden. Da sich weder die Reaktivität der jeweiligen Isomere bei der nachfolgenden Umsetzung zu den erfindungsgemäßen Verbindungen mit Resten der Formel (2) bzw. (4) noch die Aktivität der Letzteren bei der Polymerisation nennenswert voneinander unterscheiden, werden die erhaltenen Isomerengemische ohne Auftrennung eingesetzt. Die nachfolgenden Reaktionsschemata und NMR-Daten beziehen sich in allen Fällen auf das bevorzugte Produkt, zumal das jeweilige "Neben"-Produkt im NMR-Spektrum praktisch nicht erkennbar war.

Bei der Addition an das Epoxycyclohexyl-Derivat ist keines der beiden Isomere gegenüber dem anderen sterisch signifikant bevorzugt, so dass ein Isomerengemisch erhalten wurde, das die beiden möglichen Verbindungen mit Resten der Formeln (6) und (7) wohl in etwa gleichen Mengen enthielt. Eine Quantifizierung der Isomere mittels NMR war unmöglich, und eine Auftrennung nicht ohne Weiteres möglich, weswegen – auch aufgrund gleicher anzunehmender Reaktivität – das Isomerengemisch als solches für die Acylierung und die spätere Polymerisation eingesetzt wurde.

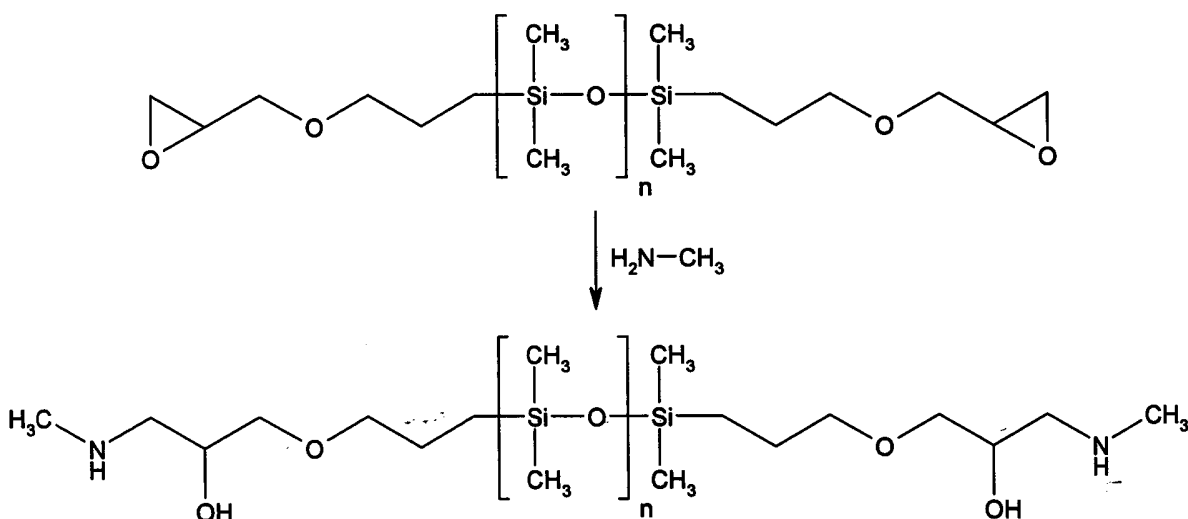
In allen Fällen der Addition von Aminen an Epoxide entstehen Verbindungen mit einer OH-Gruppe in β -Stellung zum späteren Amid-Stickstoffatom, so dass bei der Polymerisation der jeweiligen erfindungsgemäßen Verbindungen der zuvor beschriebene Orientierungseffekt deutlich zutage tritt. Aus diesem Grund liegen natürlich jeweils beide Isomere im Schutzzumfang der vorliegenden Erfindung.

Alle NMR-Daten wurden auf einem Bruker AC-E-200 FT-NMR-Spektrometer bei 200 MHz aufgenommen. Die Anzahl der Dimethylsilylgruppen zuzuschreibenden Wasserstoffatome wurde jeweils auf die nächste durch 6 teilbare ganze Zahl auf- oder abgerundet, um einen ganzzahligen Wert für n zu erhalten.

Die Nummern erfindungsgemäßer Verbindungen sind unterstrichen.

Synthesebeispiele 1 bis 3

Herstellung von hydroxyfunktionellem, methylamino-terminiertem PDMS



Synthesebeispiel 1

Herstellung von hydroxyfunktionellem, methylamino-terminiertem PDMS [1] mit mittlerem Molekulargewicht durch Addition von Methylamin an PDMS-Diepoxid

60 g von im Handel (z.B. als Tegomer® E-Si 2330 der Fa. Tego) erhältlichem glycidyl-oxypropyl-terminiertem PDMS, d.h. PDMS mit 3-(Oxiranylmethoxy)propyl-Endgruppen, aus rund 30 SiO-Einheiten, 190 ml einer 8 M Lösung von Methylamin in Ethanol und 170 ml Ethanol wurden im Autoklaven 12 h lang bei 50 °C gerührt. Nach Abziehen von überschüssigem Methylamin und Ethanol im Vakuum wurden 59,3 g der Verbindung [1] als farbloses, klares Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 3,86 (m, 2H, CH), 3,39 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$), 2,86 (bs, 4H, OH, NH), 2,70-2,50 (m, 4H, N- CH_2), 2,41 (s, 6H, N- CH_3), 1,59 (m, 4H, Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 0,50 (m, 4H, Si- CH_2), 0,05 (m, 168H, Si- CH_3).

Bei Zugabe von D_2O verschwand das Signal der somit als azid bewiesenen Wasserstoffatome der OH- und NH-Gruppen bei 2,86 ppm. Aus den (gerundeten) 168 Wasserstoffatomen der $\text{CH}_3\text{-Si}$ -Elemente folgte eine durchschnittliche Kettenlänge von 28 Si-Atomen.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 74,28, 73,78 (C-O-C), 68,57 (C-OH), 54,37 (CH_2N), 36,25 (CH_3N), 23,33 (Si-C-C), 14,08 (Si-C-C), 0,97 (Si- CH_3).

Bei GPC-Analyse entsprach die Polydispersität von Verbindung [1] jener des epoxy-terminierten PDMS, d.h. die GPC-Kurven von Ausgangs- und Zielverbindung waren gleich.

Synthesebeispiel 2

Herstellung von hydroxyfunktionellem, methylamino-terminiertem PDMS [2] mit hohem Molekulargewicht durch Äquilibration von [1] mit Octamethylcyclotetrasiloxan

6,0 g [1], 12,0 g Octamethylcyclotetrasiloxan und 50 mg Tetramethylammoniumhydroxid wurden bei 80 °C 96 h lang unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Niedermolekulare Anteile im Äquilibrationsgleichgewicht wurden im Vakuum bei Raumtemperatur bis zur Gewichtskonstanz entfernt. Es wurden 16,2 g von Verbindung [2] als farblores, klares Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 3,86 (m, 2H, CH), 3,39 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$), 2,70-2,50 (m, 4H, N- CH_2), 2,41 (s, 6H, N- CH_3), 1,59 (m, 4H, Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 0,50 (m, 4H, Si- CH_2), 0,05 (m, 492H, Si- CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 74,28, 73,78 (C-O-C), 68,57 (C-OH), 54,37 (CH_2N), 36,25 (CH_3N), 23,33 (Si-C-C), 14,08 (Si-C-C), 0,97 (Si- CH_3).

Aus den 492 Wasserstoffatomen der CH_3 -Si-Elemente ergab sich eine durchschnittliche Kettenlänge von 82 Si-Atomen.

Synthesebeispiel 3

Herstellung von hydroxyfunktionellem, methylamino-terminiertem PDMS [3] mit niedrigem Molekulargewicht durch Depolymerisation von [1]

16,0 g [1] wurden zusammen mit 60 mg Tetramethylammoniumhydroxid bei 80 °C im Vakuum 5 h lang gerührt und anschließend 48 h lang unter Stickstoffatmosphäre und Normaldruck äquilibriert. Niedermolekulare Anteile wurden bei Raumtemperatur im Vakuum entfernt. Es wurden 9,3 g von Verbindung [3] als leicht milchiges Öl erhalten.

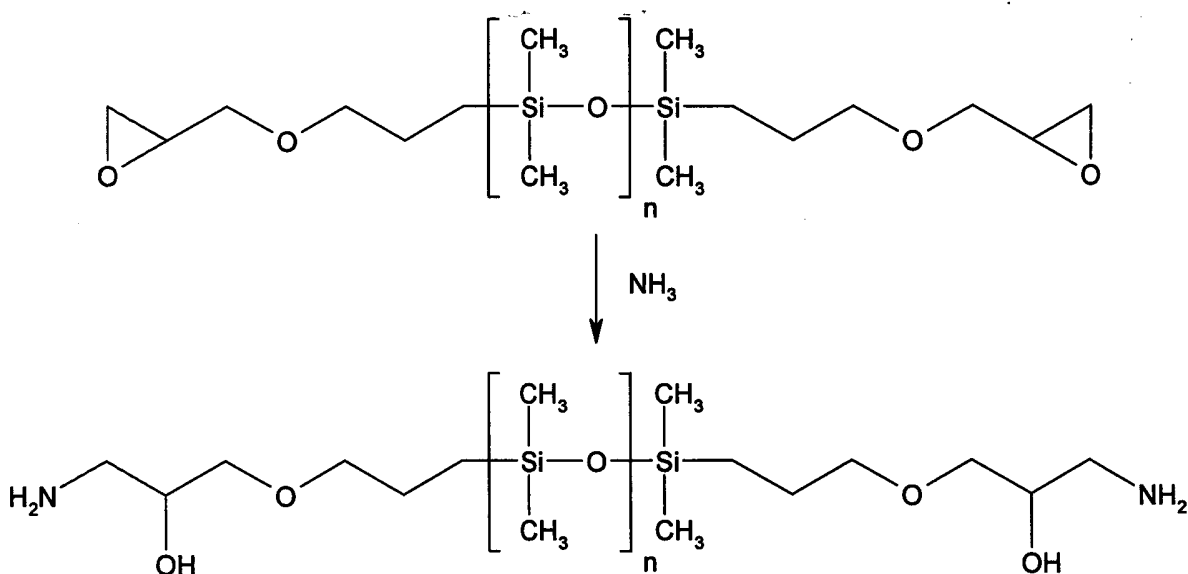
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 3,86 (m, 2H, CH), 3,39 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$), 2,70-2,50 (m, 4H, N- CH_2), 2,41 (s, 6H, N- CH_3), 1,59 (m, 4H, Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 0,50 (m, 4H, Si- CH_2), 0,05 (m, 84H, Si- CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 74,28, 73,78 (C-O-C), 68,57 (C-OH), 54,37 (CH_2N), 36,25 (CH_3N), 23,33 (Si-C-C), 14,08 (Si-C-C), 0,97 (Si- CH_3).

Aus den 84 Wasserstoffatomen der CH_3 -Si-Elemente folgte eine durchschnittliche Kettenlänge von 14 Si-Atomen.

Synthesebeispiele 4 bis 6

Herstellung von hydroxyfunktionellem, amino-terminiertem PDMS

Synthesebeispiel 4

Herstellung von hydroxyfunktionellem, amino-terminiertem PDMS [4] mit mittlerem Molekulargewicht durch Addition von Ammoniak an PDMS-Diepoxid

Die Synthese erfolgte analog zu Synthesebeispiel 1 mit einer 7 M Lösung von Ammoniak in Methanol. Verbindung [4] wurde in nahezu quantitativer Ausbeute als farbloses, klares Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 3,69 (m, 2H, CH), 3,38 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$), 2,85-2,60 (m, 4H, N- CH_2), 2,26 (bs, 6H, OH, NH_2), 1,56 (m, 4H, Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 0,48 (m, 4H, Si- CH_2), 0,05 (m, 162H, Si- CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 74,26, 73,09 (C-O-C), 70,89 (C-OH), 44,48 (CH_2N), 23,32 (Si-C-C), 14,07 (Si-C-C), 0,95 (Si- CH_3).

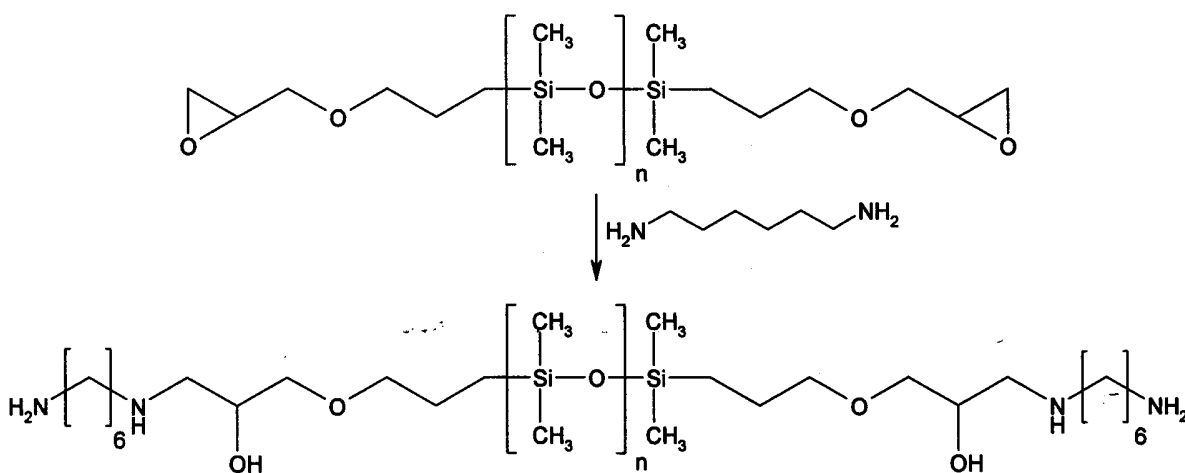
Aus den 162 Si- CH_3 -Wasserstoffatomen ergaben sich 27 Si-Atome pro Molekül.

Synthesebeispiele 5 und 6

Hydroxyfunktionelles, amino-terminiertes PDMS [5] mit hohem Molekulargewicht und hydroxyfunktionelles, amino-terminiertes PDMS [6] mit niedrigem Molekulargewicht wurden analog zu den Synthesebeispielen 2 und 3 durch Äquilibrierung von [4] mit Octamethylcyclotetrasiloxan bzw. Depolymerisation von [4] hergestellt und fielen in praktisch quantitativer Ausbeute als farblose, klare Öle an. Die Anzahl der Si-Atome wurde aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit 80 bzw. 16 ermittelt.

Synthesebeispiele 7 bis 9

Herstellung von diamino-terminiertem PDMS



Synthesebeispiel 7

Herstellung von hydroxyfunktionellem, diamino-terminiertem PDMS [7] mit mittlerem Molekulargewicht durch Addition von Diamin an PDMS-Diepoxid

9,6 g Hexamethyldiamin wurden in 30 ml Methanol unter Stickstoffatmosphäre auf 60 °C erhitzt. 5,0 g 3-(oxiranylmethoxy)propyl-terminiertes PDMS in 20 ml THF wurden langsam zugetropft und die Reaktionslösung 12 h lang bei 60 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen, der Rückstand in 100 ml Ethylacetat aufgenommen und mit Wasser (3 x 20 ml) geschüttelt. Die organische Phase wurde

über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wurden 4,3 g von Verbindung [7] als leicht gelbliches, klares Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 3,79 (m, 2H, CH), 3,38 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$), 2,75-2,45 (m, 12H, N- CH_2), 1,80-1,20 (m, 26H, $(\text{CH}_2)_4$, Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$, NH), 0,48 (m, 4H, Si- CH_2), 0,03 (m, 186H, Si- CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 74,30, 73,46 (C-O-C), 68,78 (C-OH), 52,15, 49,81 (C-NH-C), 42,13 (C-NH $_2$), 33,73, 30,12, 27,12, 26,76, $((\text{CH}_2)_4)$, 23,34 (Si-C-C), 14,09 (Si-C-C), 0,99 (Si- CH_3).

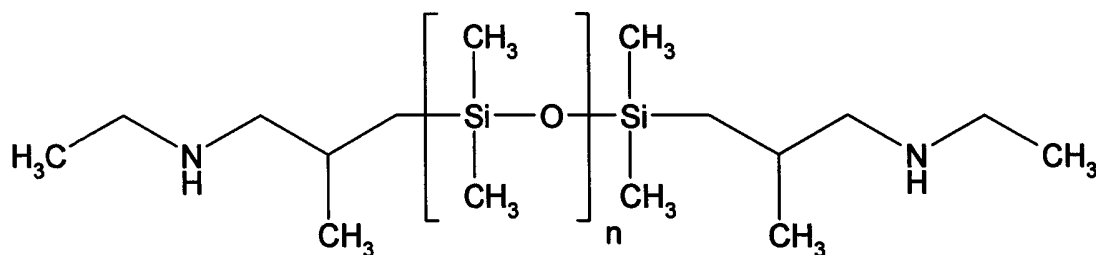
Aus den 186 Si- CH_3 -Wasserstoffatomen ergaben sich 31 Si-Atome pro Molekül.

Synthesebeispiele 8 und 9

Hydroxyfunktionelles, amino-terminiertes PDMS [8] mit hohem Molekulargewicht und hydroxyfunktionelles, amino-terminiertes PDMS [9] mit niedrigem Molekulargewicht wurden analog zu den Synthesebeispielen 2 und 3 durch Äquilibration von [7] mit Octamethylcyclotetrasiloxan bzw. Depolymerisation von [7] hergestellt und fielen als farblose, klare Öle bei Äquilibration bzw. milchige Öle bei Depolymerisation in nahezu quantitativer Ausbeute an. Die Anzahl der Si-Atome wurde aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit 79 bzw. 14 ermittelt.

Synthesebeispiele 10 bis 12

Herstellung von ethylamino-terminiertem PDMS ohne Hydroxyfunktionalität



Ethylamino-terminiertes PDMS mit mittlerem, hohem und niedrigem Molekulargewicht, jedoch ohne Hydroxyfunktionalität, d.h. die Verbindungen [10] ($n = 29$), [11] ($n = 78$) und [12] ($n = 15$) wurden durch Äquilibration von handelsüblichem Bis(3-ethylamino-2-methyl-propyl)-PDMS mit einer Kettenlänge von etwa 10 SiO-Einheiten (d.h. einem mittleren Molekulargewicht von ca. 900 g/mol) (erhältlich z.B. von Degussa-Goldschmidt als Tegomer® A-Si 2122) mit Octamethylcyclotetrasiloxan und Tetramethylammoniumhydroxid unter jeweiliger Entfernung niedermolekularer Bestandteile im Äquilibrationsgleichgewicht bei Raumtemperatur im Vakuum hergestellt. Die Gleichgewichtsverteilung wurde jeweils mittels GPC kontrolliert. Die drei Zielverbindungen fielen in jeweils über 90 % Ausbeute als farblose, klare Öle an.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 2,70-2,30 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-N-CH}_2$), 1,90-1,65 (m, 2H, CH), 1,15-0,85 (m, 12H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N}$, CH-CH_3), 0,70-0,30 (m, 4H, Si-CH_2), 0,02 (m, 180H bzw. 474H bzw. 96H Si-CH_3).

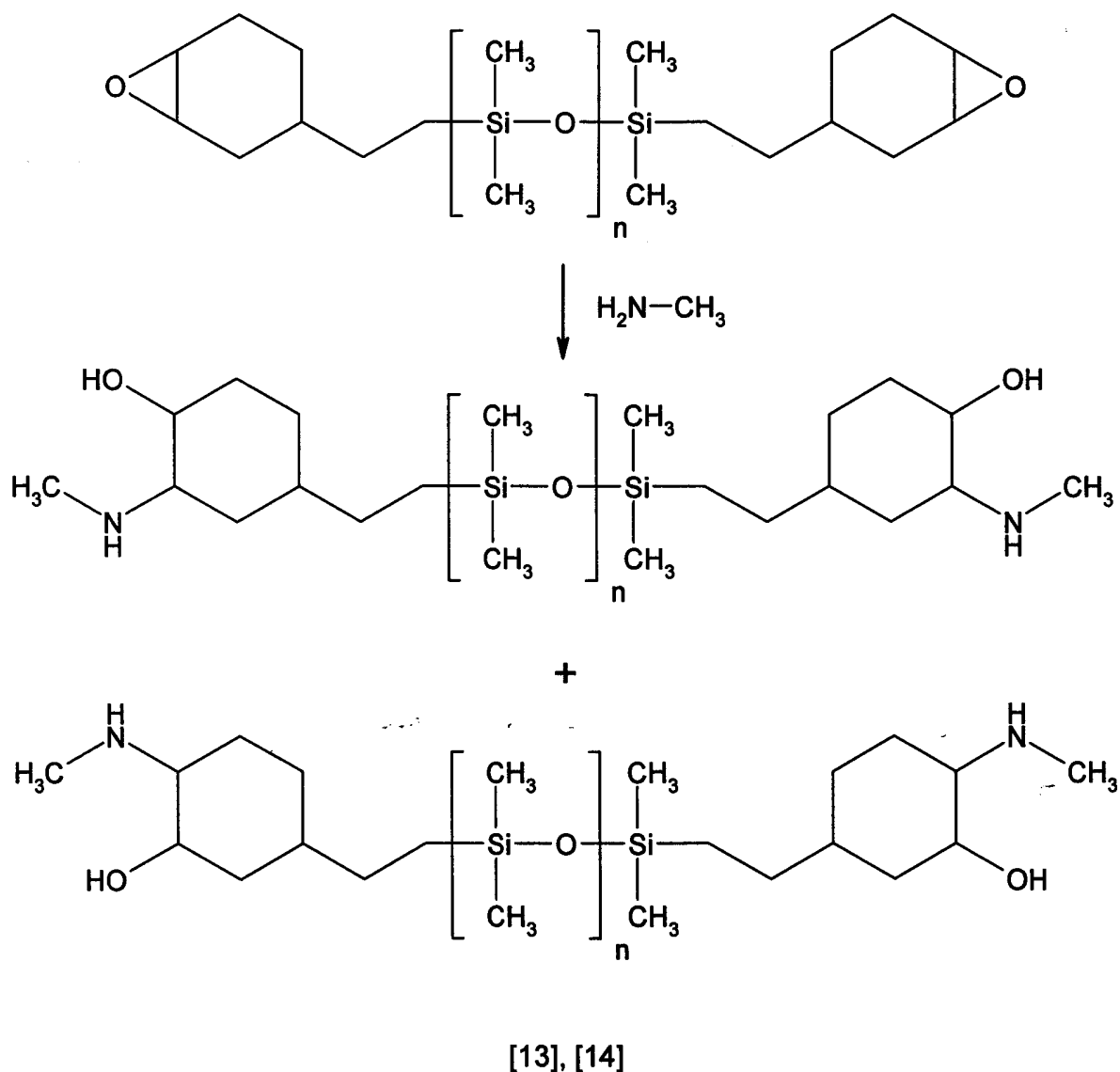
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm) und DEPT-NMR: 59,22 ($\text{CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-CH}_3$), 44,02 ($\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$), 29,17 (CH), 24,37 (Si-CH_2), 20,85 (CH-CH_3), 15,25 ($\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$).

Die Anzahl der Si-Atome der Verbindungen [10], [11] und [12] wurde aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit 30, 79 bzw. 16 ermittelt.

Die NMR-Daten der Polymer-Endgruppen entsprachen jenen des eingesetzten oligomeren "Kettenstoppers" (Tegomer® A-Si 2122).

Synthesebeispiel 13

Herstellung von hydroxyfunktionellem, methylamino-terminiertem PDMS [13] und [14]
mit mittlerem Molekulargewicht und zyklischer Struktur im Molekül



Das Ausgangsprodukt wurde durch literaturbekannte Addition von SiH-terminiertem PDMS mit mittlerem Molekulargewicht ($n = 29$, d.h. ca. 30 Si-Atomen) an Epoxy-4-vinylcyclohexan hergestellt. Die Addition von Methylamin an das Epoxid erfolgte anschließend analog zu Synthesebeispiel 1. Dabei wurde in praktisch quantitativer Ausbeute ein Gemisch der Verbindungen [13] und [14] als farbloses, klares Öl erhalten.

Dieses Gemisch wurde ohne Trennung der beiden Isomeren für die nachfolgenden Reaktionen eingesetzt.

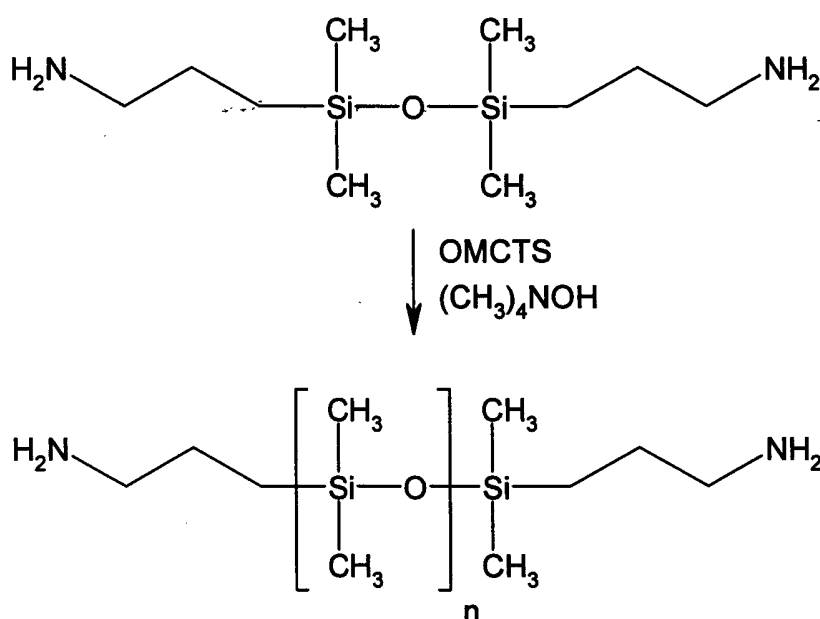
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 3,35-3,10 (m, 6H, CH-OH, NH), 2,41 (s, 6H, NCH_3), 2,20-1,95 (m, 4H), 1,75-1,65 (m, 4H), 1,35-0,88 (m, 12H), 0,52-0,47 (m, 4H, Si- CH_2), 0,05 (m, 186H, Si- CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 73,11 (C-O), 64,93 (C-N), 41,17, 33,96, 33,16, 29,39, 24,81, 23,33, 14,01, 0,93.

Die Anzahl der Si-Atome des Gemischs der Verbindungen [13] und [14] wurde aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit 31 ermittelt.

Synthesebeispiele 14 bis 16

Herstellung von amino-terminiertem PDMS ohne Hydroxyfunktionalität



Amino-terminiertes PDMS mit mittlerem, hohem und niedrigem Molekulargewicht, jedoch ohne Hydroxyfunktionalität, d.h. die Verbindungen [15] ($n = 30$), [16] ($n = 79$) und [17] ($n = 15$) wurden durch Äquilibration von handelsüblichem Bis(3-amino-

propyl)tetramethyldisiloxan (erhältlich z.B. von Fa. Lancaster; CAS 2469-55-8; 97%-ig) mit Octamethylcyclotetrasiloxan und Tetramethylammoniumhydroxid unter Stickstoffatmosphäre und jeweiliger Entfernung niedermolekularer Bestandteile im Äquilibriumsgleichgewicht bei Raumtemperatur im Vakuum hergestellt. Die Gleichgewichtsverteilung wurde jeweils mittels GPC kontrolliert. Die drei Zielverbindungen fielen in jeweils über 85%iger Ausbeute als farblose, klare Öle an.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 2,62 (t, 4H, N-CH₂), 1,50-1,25 (m, 8H, NH₂-CH₂-CH₂), 0,58-0,40 (m, 4H, Si-CH₂), 0,03 (m, 186H bzw. 480H bzw. 96H, Si-CH₃).

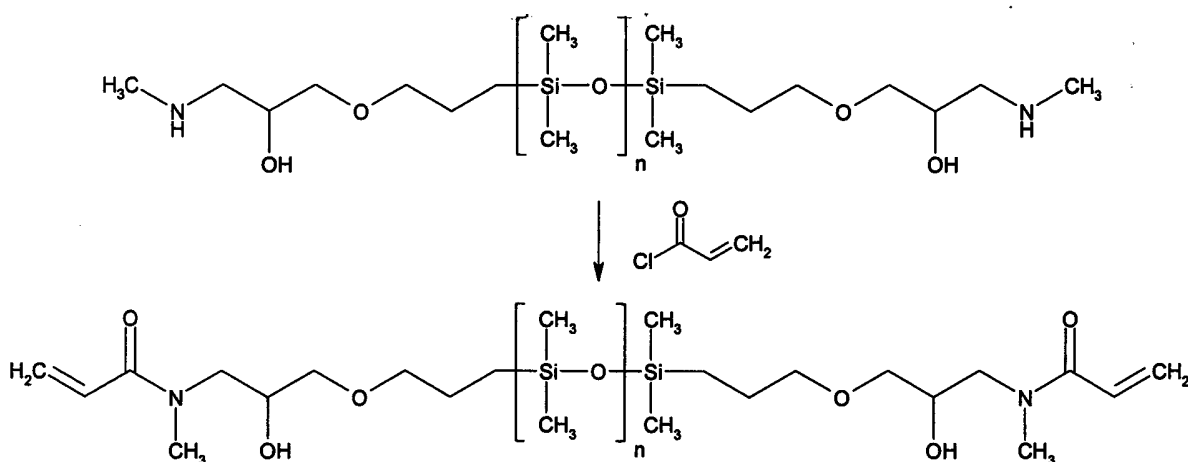
Da die $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Polymer-Endgruppen jeweils jenen des "Kettenstoppers" Bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxan entsprachen, wurde kein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Polymere aufgenommen.

Die Anzahl der Si-Atome der Verbindungen [15], [16] und [17] wurde aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit 31, 80 bzw. 16 ermittelt.

Mittels GPC wurde in allen drei Fällen die typische Poisson-Verteilung des äquilibrierten PDMS festgestellt.

Beispiele 1 bis 3

Herstellung von hydroxyfunktionellem, N-methylacrylamido-terminiertem PDMS

Beispiel 1

Herstellung von hydroxyfunktionellem, N-methylacrylamido-terminiertem PDMS [18]
durch Acylierung von [1]

20 g [1] (8,4 mmol) wurden in 80 ml Ethylacetat zusammen mit 3,2 g NaHCO_3 (38,0 mmol) in 20 ml Wasser unter Stickstoffatmosphäre mittels Eisbad gekühlt. Innerhalb 1 h wurden 2 ml (25,3 mmol) Acrylsäurechlorid in 20 ml Ethylacetat zugetropft. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit 50 ml Ethylacetat verdünnt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet und mit 20 mg (1000 ppm) Hydrochinon-monomethylether inhibiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 19,6 g (94 % d. Th.) der erfindungsgemäßen Verbindung [18] ($n = 27$) als farbloses, klares Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 6,85-6,00 (m, 4H, CO-CH, cis-CH=CH₂), 5,80-5,50 (m, 2H, trans-CH=CH₂), 3,96 (m, 2H, CH), 3,70-3,30 (m, 12H, CH₂-O-CH₂, N-CH₂), 3,20-3,00 (m, 6H, N-CH₃), 1,58 (m, 4H, Si-CH₂-CH₂), 0,49 (m, 4H, Si-CH₂), 0,05 (m, 168H, Si-CH₃).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , δ , ppm) Konformerensignale sind nach abnehmender Intensität geordnet: 168,11, 167,10 (C=O), 128,58, 127,24, 127,87, 127,61 (C=C), 74,18, 72,29, 70,00, 68,75, 74,27, 71,76 (C-O-C-C-OH), 52,66 (CH_2N), 37,52, 34,98 (CH_3N), 23,35 (Si-C-C), 14,12 (Si- CH_2), 0,96 (Si- CH_3).

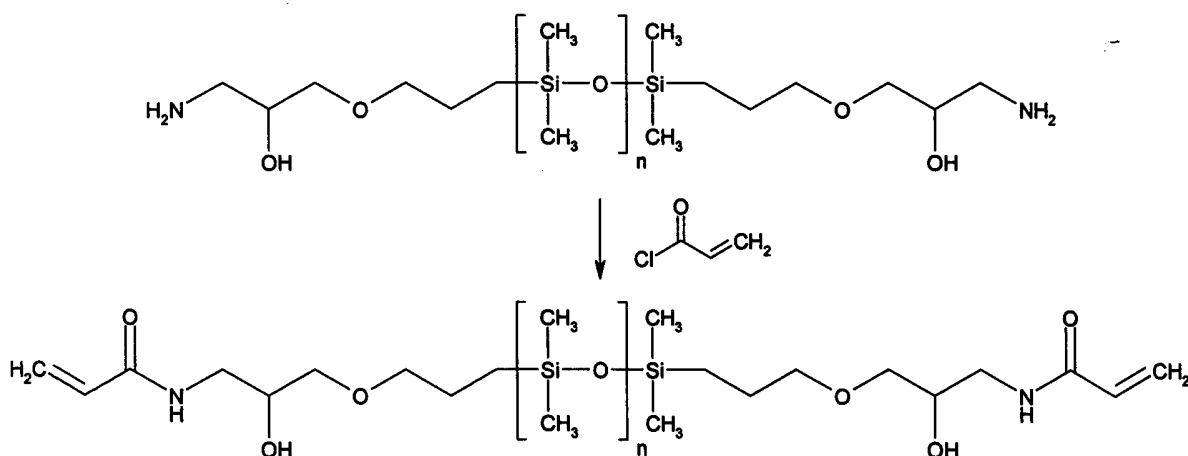
GPC-Analyse bestätigte dieselbe Polydispersität für Ausgangs- und Zielverbindung. Die Anzahl der Si-Atome wurde aus dem ^1H -NMR-Spektrum mit 28 ermittelt.

Beispiele 2 und 3

Auf analoge Weise wurden die Diacrylamide der Verbindungen [2] und [3], d.h. die erfindungsgemäßen Verbindungen [19] ($n = 81$) und [20] ($n = 13$) als farblose, klare Öle (Ausbeute: 96 % bzw. 91 % d. Th.) erhalten. Die NMR-Daten unterscheiden sich von jenen der Verbindung [18] lediglich in der Anzahl der CH_3 -Si-Einheiten. Die Anzahl der Si-Atome der Verbindungen [19] und [20] wurde aus dem ^1H -NMR-Spektrum mit 82 bzw. 14 bestätigt.

Beispiele 4 bis 6

Herstellung von hydroxyfunktionellem, acrylamido-terminiertem PDMS



Analog zu Beispiel 1 wurden die Acrylamide der Verbindungen [4], [5] und [6], d.h. die erfindungsgemäßen Verbindungen [21] ($n = 26$), [22] ($n = 79$) und [23] ($n = 15$) durch Acylierung der Aminogruppen als farblose, klare Öle erhalten (Ausbeuten: 92 %, 93 % bzw. 88 % d. Th.).

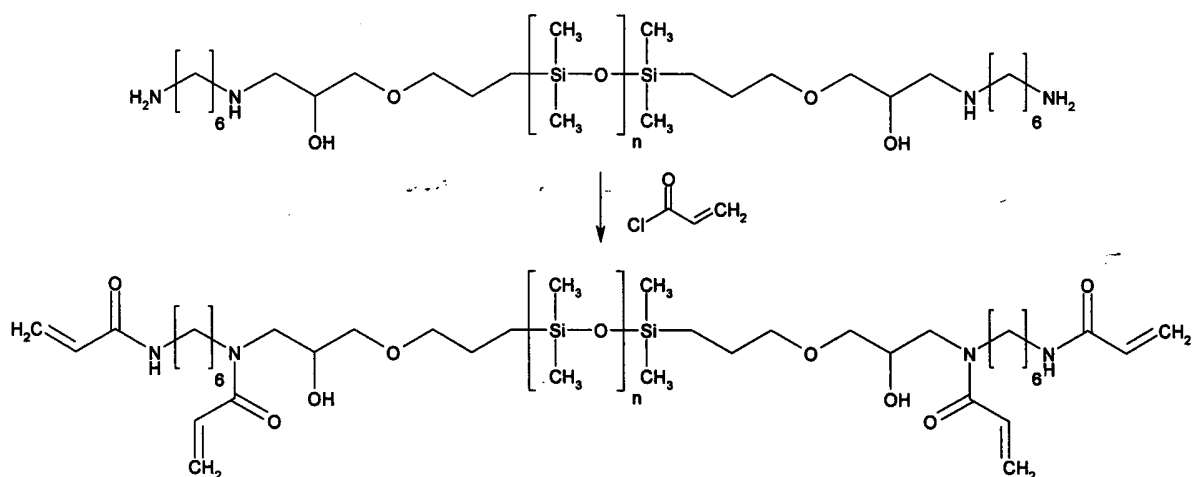
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 6,40-6,00 (m, 6H, CO-CH, cis-CH=CH₂, NH), 5,24 (dd, 2H, trans-CH=CH₂), 4,20-3,20 (m, 16H, CH₂-O-CH₂-CHOH-CH₂-N), 1,57 (m, 4H, Si-CH₂-CH₂), 0,49 (m, 4H, Si-CH₂), 0,05 (m, 162H bzw. 480H bzw. 96H, Si-CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 166,33 (C=O), 130,57, 126,74 (C=C), 74,31, 72,41, 69,59 (C-O-C-C-OH), 42,63 (CH₂N), 23,37 (Si-C-C), 14,13 (Si-CH₂), 1,01 (Si-CH₃).

Die Anzahl der Si-Atome der Verbindungen [21], [22] und [23] wurde aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ermittelt und betrug 27, 80 bzw. 16.

Beispiele 7 bis 9

Herstellung von hydroxyfunktionellem, acrylamido-terminiertem PDMS
mit 4 Acrylamid-Gruppierungen pro Molekül



Analog zu Beispiel 1, allerdings unter Einsatz der doppelten Menge an Acrylsäurechlorid und NaHCO_3 , wurden die Acrylamide der Verbindungen [7], [8] und [9], d.h. die erfindungsgemäßen Verbindungen [24] ($n = 30$), [25] ($n = 78$) und [26] ($n = 13$) durch Acylierung der vier Aminogruppen im Molekül als leicht gelbliche, klare Öle erhalten (Ausbeuten: 89 %, 91 % bzw. 85 % d. Th.).

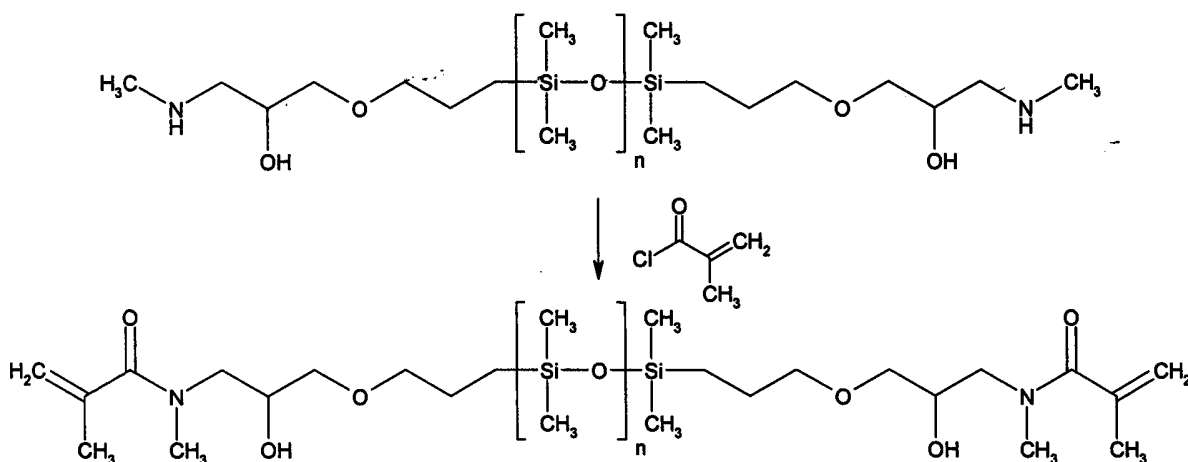
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 6,85-6,00 (m, 10H, CO-CH, cis-CH=CH₂, NH), 5,85-5,50 (m, 4H, trans-CH=CH₂), 3,95 (m, 2H, CH), 3,60-3,20 (m, 20H, CH₂-O-CH₂, CH₂-N-CH₂, N-CH₂), 1,70-1,20 (m, 20H, (CH₂)₄, Si-CH₂-CH₂), 0,47 (m, 4H, Si-CH₂), 0,05 (m, 186H bzw. 474H bzw. 84H, Si-CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm) (ohne Konformerensignale): 168,06, 165,70 (C=O), 130,90, 128,81, 127,05, 126,05 (C=C), 74,16, 72,37, 70,42 (C-O-C-C-OH), 51,23, 49,76 (CH₂-N-CH₂), 39,25 (CH₂N), 29,33, 29,14, 26,50, 26,25 ((CH₂)₄), 23,29 (Si-C-C), 14,06 (Si-CH₂), 0,91 (Si-CH₃).

Die Anzahl der Si-Atome der Verbindungen [24], [25] und [26] wurde aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ermittelt und betrug 31, 79 bzw. 14.

Beispiele 10 bis 12

Herstellung von hydroxyfunktionellem, N-methylmethacrylamido-terminiertem PDMS



Analog zu den Beispielen 1 bis 3, allerdings unter Verwendung von Methacrylsäurechlorid anstelle von Acrylsäurechlorid, wurden die Methacrylamide der Verbindungen [1], [2] und [3], d.h. die erfindungsgemäßen Verbindungen [27] ($n = 27$), [28] ($n = 81$) und [29] ($n = 13$), als farblose, klare Öle erhalten (Ausbeuten: 93 %, 93 % bzw. 90 % d. Th.).

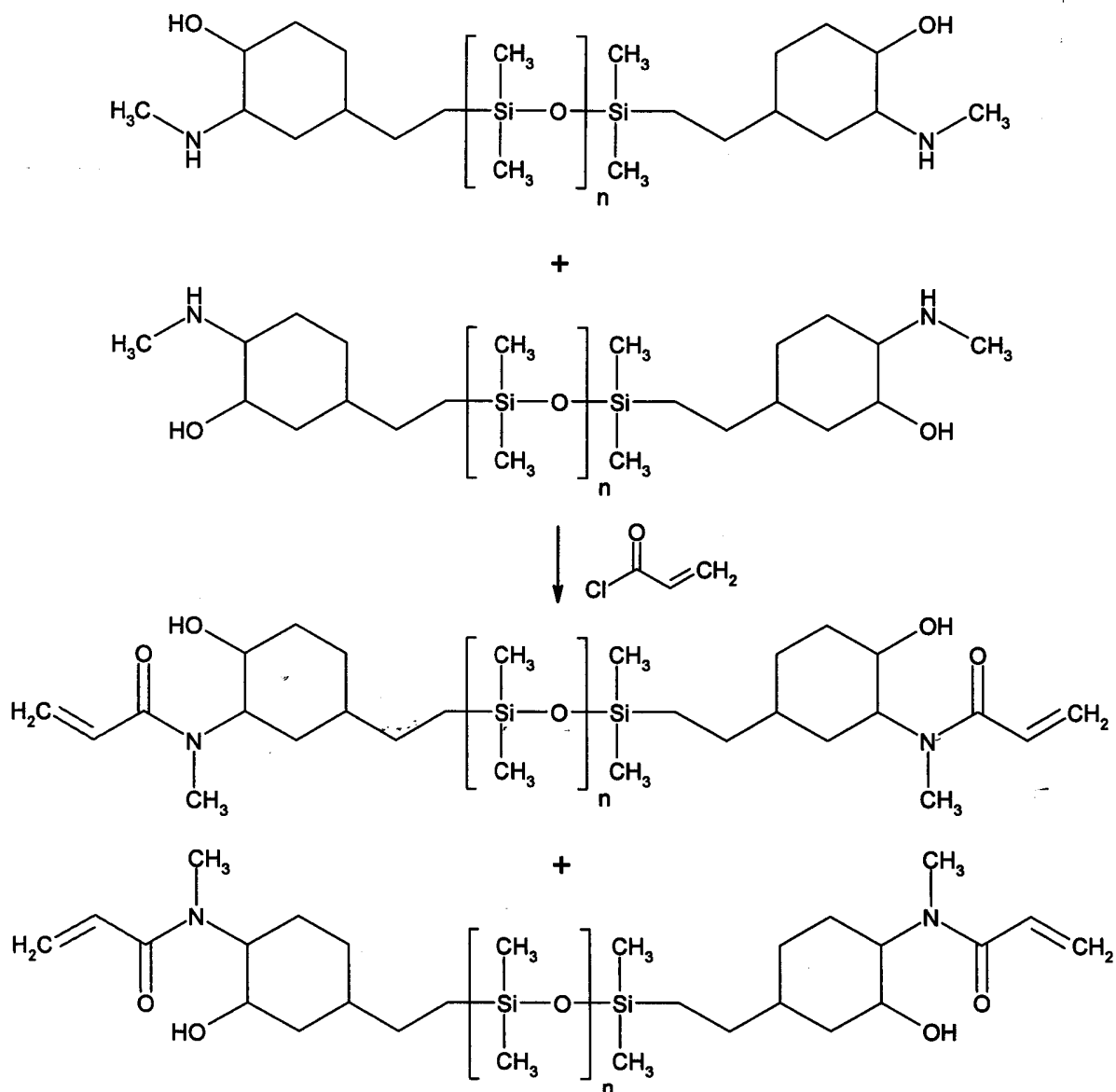
^1H -NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 5,19 (m, 2H, cis-C=CH₂), 5,03 (m, 2H, trans-C=CH₂), 3,96 (m, 2H, CH), 3,72-3,25 (m, 12H, CH₂-O-CH₂, N-CH₂), 3,20-3,05 (m, 6H, N-CH₃), 1,96 (s, 6H, CH₃-C=C), 1,58 (m, 4H, Si-CH₂-CH₂), 0,49 (m, 4H, Si-CH₂), 0,05 (m, 168H bzw. 492H bzw. 84H, Si-CH₃).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 173,19 (C=O), 140,25, 115,38, 114,88 (C=C), 74,18, 72,28, 70,05, 68,71, 74,26, 71,76 (C-O-C-C-OH), 37,52, 34,98 (CH₃-N), 23,35 (Si-C-C), 20,59, 19,63 (CH₃-C), 14,13 (Si-CH₂), 0,97 (Si-CH₃).

Die Anzahl der Si-Atome der Verbindungen [27], [28] und [29] wurde aus dem ^1H -NMR-Spektrum ermittelt und betrug 28, 82 bzw. 14.

Beispiel 13

Herstellung von hydroxyfunktionellem, N-methylacrylamido-terminiertem PDMS mit
zyklischen Strukturen im Molekül



Analog zu Beispiel 1 wurden die Acrylamide der Verbindungen [13] und [14] als Gemisch, d.h. ein Gemisch der erfindungsgemäßen Verbindungen [30] und [31] ($n = 30$) durch Acylierung der Aminogruppen als farbloses, klares Öl (Ausbeute: 94 % d. Th.) erhalten.

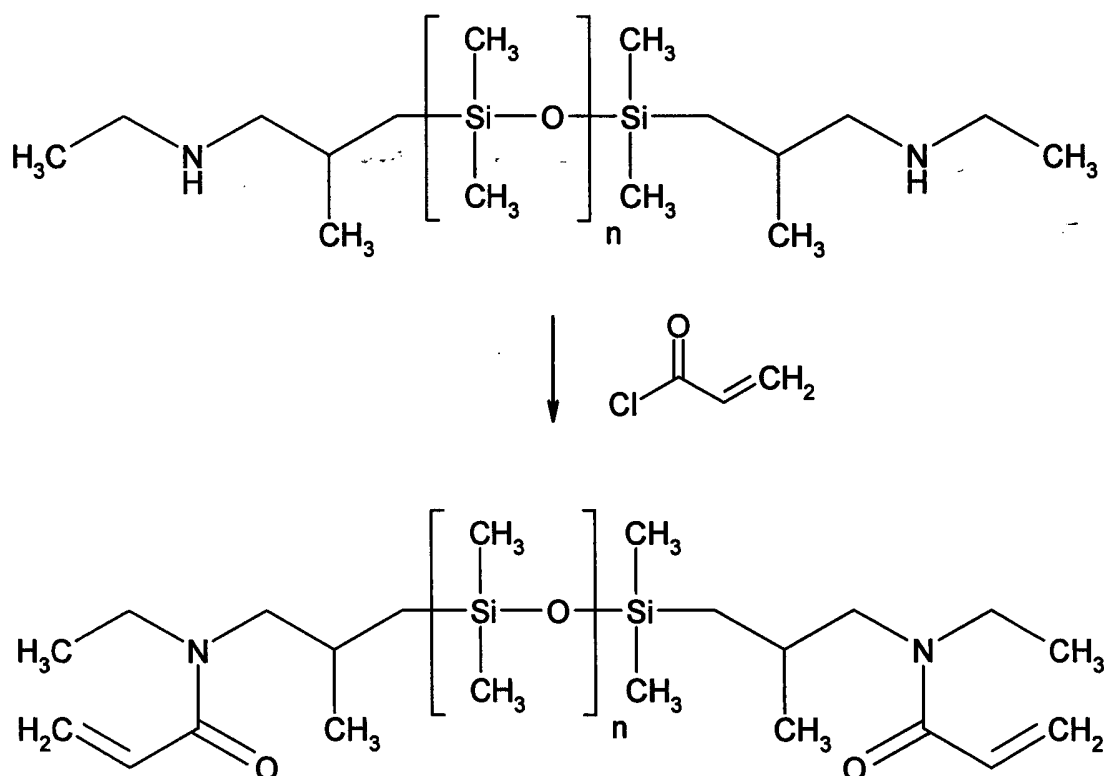
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 6,70-6,40 (m, 2H, CO-CH), 6,35-6,25 (m, 2H, cis-CH=CH₂), 5,65-5,45 (m, 2H, trans-CH=CH₂), 5,03 (bs, 2H, OH), 3,52-3,05 (m, 4H, N-CH, O-CH), 2,83 (s, 6H, N-CH₃), 2,02-0,95 (m, 18H), 0,68-0,28 (m, 4H, Si-CH₂), 0,02 (m, 186H, Si-CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 167,11 (C=O), 128,12, 126,41 (C=C), 68,95 (C-OH), 43,69, 42,70, 35,84, 34,10, 33,50, 32,35, 25,94, 19,00, 1,07.

Die Anzahl der Si-Atome des Gemischs der Verbindungen [30] und [31] wurde aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ermittelt und betrug 31.

Vergleichsbeispiele 1 bis 3

Herstellung von N-ethylacrylamido-terminiertem PDMS ohne Hydroxyfunktionalität



Vergleichsbeispiel 1

Herstellung von N-ethylacrylamido-terminiertem PDMS [32] durch Acylierung von [10]

14,7 g [10] wurden in 80 ml Ethylacetat zusammen mit 30 ml gesättigter NaHCO_3 -Lösung unter Stickstoffatmosphäre mittels Eisbad gekühlt. Innerhalb 1 h wurden 1,2 ml Acrylsäurechlorid in 20 ml Ethylacetat zugetropft. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit 50 ml Ethylacetat verdünnt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet und mit 14 mg (1000 ppm) Hydrochinon-monomethylether inhibiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 14,1 g [32] ($n = 29$) als farbloses, klares Öl erhalten.

^1H -NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 6,65-6,40 (m, 2H, CO-CH), 6,40-6,30 (m, 2H, cis-CH=CH₂), 5,70-5,50 (m, 2H, trans-CH=CH₂), 3,50-2,95 (m, 8H, CH₂-N-CH₂), 1,94 (m, 2H, CH), 1,20-0,80 (m, 12H, CH₃), 0,70-0,30 (m, 4H, Si-CH₂), 0,02 (m, 180H, Si-CH₃).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , δ , ppm) und DEPT-NMR: zwei Konformationsisomere mit gleichem Intensitätsverhältnis: 166,13, 166,01 (C=O), 128,12, 127,74 (CH=CH₂), 127,55, 127,20 (CH=CH₂), 56,05, 54,18 (N-CH₂-CH), 42,79, 41,63 (N-CH₂-CH₃), 29,27, 27,98 (CH), 23,67, 23,46 (Si-CH₂), 20,14, 19,95 (CH₃-CH), 14,46, 12,49 (N-CH₂-CH₃), 0,92 (Si-CH₃).

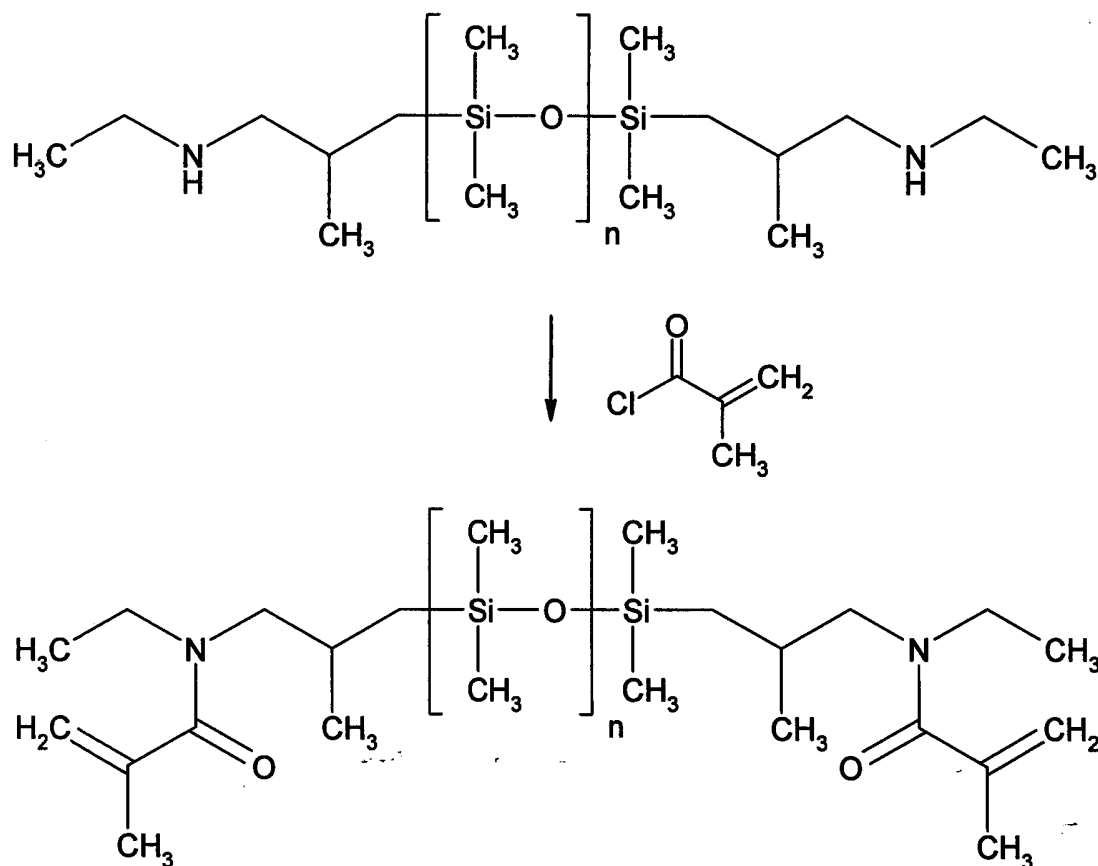
Die Anzahl der Si-Atome wurde aus dem ^1H -NMR-Spektrum ermittelt und betrug 30.

Vergleichsbeispiele 2 und 3

Auf analoge Weise wie in Vergleichsbeispiel 1 wurden die Acrylamide der Verbindungen [11] und [12], d.h. die Verbindungen [33] ($n = 78$) und [34] ($n = 15$) als farblose, klare Öle erhalten. Die NMR-Daten unterscheiden sich von jenen von Verbindung [32] lediglich in der Anzahl der CH₃-Si-Einheiten. Die Anzahl der Si-Atome der Verbindungen [33] und [34] betrug laut ^1H -NMR-Spektrum 79 bzw. 16.

Vergleichsbeispiele 4 bis 6

Herstellung von N-ethylmethacrylamido-terminiertem PDMS
ohne Hydroxyfunktionalität



Auf analoge Weise wie in Vergleichsbeispiel 1, allerdings unter Verwendung von Methacrylsäurechlorid anstelle von Acrylsäurechlorid, wurden die Methacrylamide der Verbindungen [10], [11] und [12], d.h. die Verbindungen [35] ($n = 29$), [36] ($n = 78$) und [37] ($n = 15$) als farblose, klare Öle erhalten.

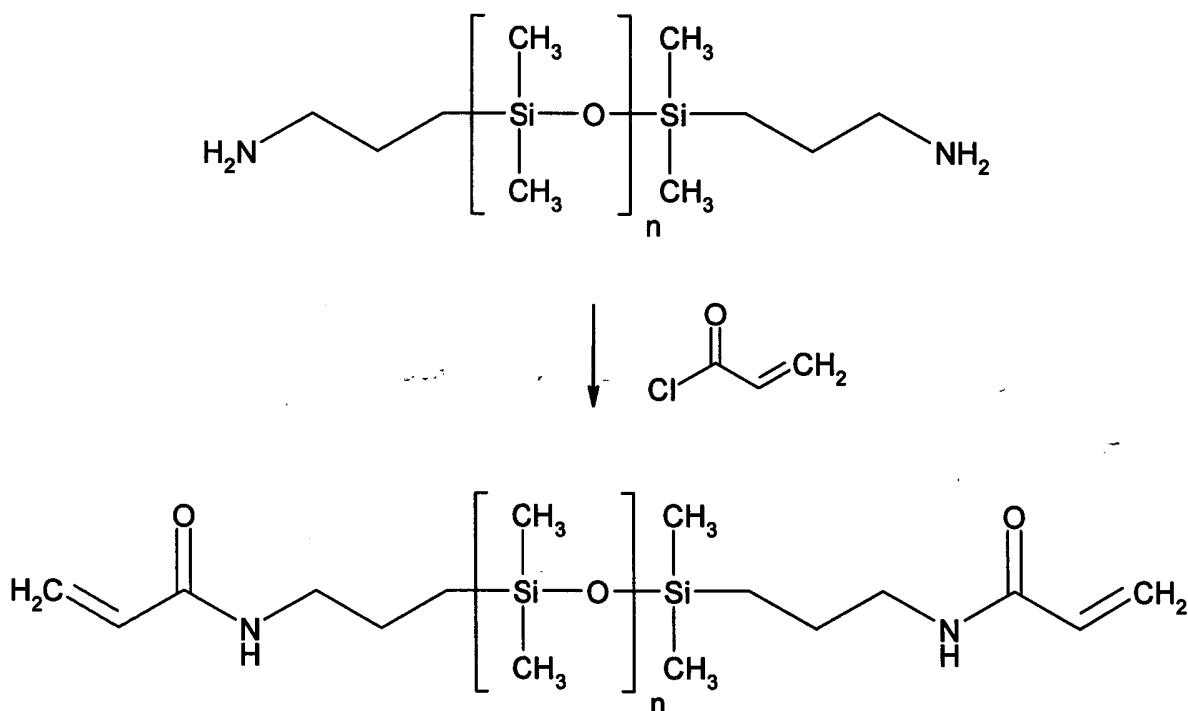
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 5,83-5,73 (m, 2H, cis- $\text{C}=\text{CH}_2$), 5,25-5,15 (m, 2H, trans- $\text{C}=\text{CH}_2$), 3,60-3,15 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-N-CH}_2$), 1,95 (m, 6H, CO-CH_3), 1,75-1,50 (m, 2H, CHCH_3), 1,15-1,10 (m, 6H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 0,92-0,78 (m, 6H, CHCH_3), 0,70-0,30 (m, 4H, Si-CH_2), 0,02 (m, 96H, Si-CH_3).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , δ , ppm) mit Signalen von Konformeren: 170,35, 170,29 ($\text{C}=\text{O}$), 138,01, 137,84 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 128,45, 127,20 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 57,09, 55,71, 42,79, 41,63, 29,27, 27,98, 23,67, 23,46, 20,14, 19,95, 14,46, 12,68, 0,93.

Die Anzahl der Si-Atome der Verbindungen [35], [36] und [37] wurde aus dem ^1H -NMR-Spektrum ermittelt und betrug 30, 79 bzw. 16.

Vergleichsbeispiele 7 bis 9

Herstellung von acrylamido-terminiertem PDMS ohne Hydroxyfunktionalität



Analog zu den Vergleichsbeispielen 1 bis 3 wurden durch Acrylierung der Verbindungen [15], [16] und [17] die Verbindungen [38] ($n = 30$), [39] ($n = 79$) und [40] ($n = 15$) als farblose, klare Öle erhalten.

^1H -NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 6,40-5,95 (m, 6H, NH, CO-CH, cis-CH=CH₂), 5,55 (dd, 2H, trans-CH=CH₂), 3,35-3,15 (m, 4H, N-CH₂), 1,65-1,40 (m, 4H, N-CH₂-CH₂), 0,60-0,40 (m, 4H, Si-CH₂), 0,03 (m, 186H bzw. 480H bzw. 96H, Si-CH₃).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 165,52 (C=O), 131,08 (CH=CH₂), 125,91 (CH=CH₂), 42,41 (N-CH₂), 23,41 (N-CH₂-CH₂), 15,39 (Si-CH₂), 0,97 (Si-CH₃).

Die Anzahl der Si-Atome der Verbindungen [38], [39] und [40] wurde aus dem ^1H -NMR-Spektrum ermittelt und betrug 31, 80 bzw. 16.

In der GPC-Analyse weisen Edukte und Produkte jeweils identische Polydispersität auf.

Aktivitätsmessungen

Die Verbindungen [18] bis [31] als Ausführungsformen der Erfindung, die Verbindungen [32] bis [40] der Vergleichsbeispiele sowie drei acrylsäureester-terminierte PDMS-Derivate als Verbindungen [41] bis [43] wurden wie nachstehend beschrieben auf ihre Aktivität getestet. Die letzteren drei Verbindungen waren ein acrylsäureester-terminiertes PDMS aus durchschnittlich etwa 16 Si-Atomen ohne Hydroxyfunktionalität (als Verbindung [41] bezeichnet), ein acrylsäureester-terminiertes PDMS aus durchschnittlich etwa 82 Si-Atomen ohne Hydroxyfunktionalität (als Verbindung [42] bezeichnet), sowie ein acrylsäureester-terminiertes PDMS aus durchschnittlich etwa 15 Si-Atomen mit einer Hydroxygruppe in β -Stellung zur Acrylatgruppierung (als Verbindung [43] bezeichnet). Alle drei Verbindungen wurden nach literaturbekannten, in der Einleitung dieser Beschreibung erwähnten Verfahren auf dem Fachmann geläufige Weise hergestellt, gereinigt und analog zu den Verbindungen der Erfindung analysiert, und die Anzahl ihrer Si-Atome wurde aus dem ^1H -NMR-Spektrum ermittelt.

Die obigen 26 Verbindungen wurden Photopolymerisationsversuchen unterzogen. Dabei wurde jede Verbindung unter Zusatz von 2 % Darocur[®] 1173 (Ciba) als Initiator in Masse gehärtet. Die Bestrahlung erfolgte mittels eines Lichtleitersystems Efos Novacure in einem Wellenlängenbereich von 250-450 nm und mit einer Intensität von 900 mW/cm².

Die Messergebnisse sind in nachstehender Tabelle angegeben.

Verbindung Nr.	Art	Kurzbeschreibung	Anzahl an Acryl- gruppen	ca. 15 Si-Atome				ca. 30 Si-Atome				ca. 80 Si-Atome			
				Rate x 10 ³ [mol.l ⁻¹ .s ⁻¹]	DBC [%]	t _{max} [s]	Rate x 10 ³ [mol.l ⁻¹ .s ⁻¹]	DBC [%]	t _{max} [s]	Rate x 10 ³ [mol.l ⁻¹ .s ⁻¹]	DBC [%]	t _{max} [s]	Rate x 10 ³ [mol.l ⁻¹ .s ⁻¹]	DBC [%]	t _{max} [s]
18	Erf.	tert. Acrylamid mit OH	2				26,0	93,7	6,0						
19	Erf.	- "	2							9,5	89,1	6,0			
20	Erf.	- "	2	40,8	96,7	6,0									
21	Erf.	sek. Acrylamid mit OH	2				22,2	85,1	6,0						
22	Erf.	- "	2							7,8	81,3	6,5			
23	Erf.	- "	2	37,3	93,4	6,2									
24	Erf.	sek. + tert. Acrylamid mit OH	4				24,1	83,2	6,1						
25	Erf.	- "	4							9,4	76,8	6,4			
26	Erf.	- "	4	38,4	90,7	6,2									
27	Erf.	tert. Methacrylamid mit OH	2				17,9	76,6	8,2						
28	Erf.	- "	2							6,9	66,1	8,1			
29	Erf.	- "	2	25,3	81,0	7,9									
30 + 31	Erf.	tert. Acrylamid mit OH + Ring	2				24,6	88,0	6,2						
32	Vergl.	tert. Acrylamid ohne OH	2				18,1	65,4	6,5						
33	Vergl.	- "	2							7,1	60,3	6,9			
34	Vergl.	- "	2	34,4	74,1	6,0									
35	Vergl.	tert. Methacrylamid ohne OH	2				13,2	61,9	8,6						
36	Vergl.	- "	2							5,7	52,6	8,2			
37	Vergl.	- "	2	22,2	66,2	8,3									
38	Vergl.	sek. Acrylamid ohne OH	2				17,5	64,3	7,8						
39	Vergl.	- "	2							6,3	50,4	6,6			
40	Vergl.	- "	2	27,7	72,4	7,2									
41	Vergl.	Acrylat ohne OH	2	27,5	65,2	9,0									
42	Vergl.	- "	2							6,0	56,5	8,7			
43	Vergl.	Acrylat mit OH	2	28,9	74,3	7,0									

Darin bedeuten:

- "Art" der Verbindung entweder eine Verbindung als Ausführungsbeispiel der Erfindung ("Erf.") oder eines Vergleichsbeispiels ("Vergl.");
- "sek." und "tert. Acrylamid" ein sekundäres bzw. tertiäres Stickstoffatom der Acrylamido-Gruppen, d.h. einen bzw. zwei Nicht-Acryl-Substituenten am Stickstoffatom;
- "Rate" die Polymerisationsgeschwindigkeit der polymerisierbaren Doppelbindungen in Mol pro Liter und Sekunde;
- "DBC" ("double bond conversion") den Doppelbindungsumsatz als Prozentsatz der polymerisierbaren Doppelbindungen; und
- $t_{\max}$ die Zeit bis zur Exothermenmaximum, d.h. bis zum Erreichen der maximalen Polymerisationsrate, in Sekunden.

Diskussion

Aus der Tabelle geht klar hervor, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen mit OH-Funktionalität jenen nach dem Stand der Technik in zumindest einem der drei Aspekte Reaktionsgeschwindigkeit (Rate), Doppelbindungsumsatz (DBC) und Zeit bis zum Erreichen der maximalen Rate ($t_{\max}$) deutlich überlegen sind, worauf später noch ausführlicher eingegangen wird. Auch untereinander sind jedoch zunächst klare Abstufungen in der Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen zu erkennen. Bei direktem Vergleich der Verbindungen mit und ohne zusätzliche N-Alkylierung am Amid-Stickstoff, d.h. der Verbindungen [18] bis [20] sowie des Gemischs aus [30] und [31] mit [21] bis [23], wird deutlich erkennbar, dass die Alkylierung und die damit verbundene niedrigere Viskosität der Zusammensetzungen eine Erhöhung der Rate um rund 10-20 % sowie einen um 5-10 % höheren DBC bewirkt, was speziell bei höheren Molekulargewichten und entsprechend eingeschränkter Mobilität der Moleküle zutage tritt.

Die Verbindungen [24] bis [26], die insgesamt 4 Acrylamid-Gruppen, mit und ohne weitere N-Alkylierung, enthalten, sind von ähnlicher Reaktivität (Rate), erreichen jedoch aufgrund der höheren Viskosität und stärkeren Vernetzung erwartungsgemäß nicht ganz die DBC-Werte der Verbindungen [18] bis [23] bzw. [30] und [31].

Ein direkter Vergleich der analogen Methacrylamide [27] bis [29] mit den Acrylamiden [18] bis [20] zeigt eine deutlich geringere Reaktivität der Methacrylsäurederivate. Bei Vergleich der Ersteren mit den Vergleichsverbindungen [35] bis [37] ohne OH-Gruppe zeigt jedoch eine bis zu 25%ige Erhöhung des DBC, wiederum speziell bei den hochmolekularen Verbindungen, aufgrund der Orientierung und Präorganisation der Moleküle vor der Polymerisation.

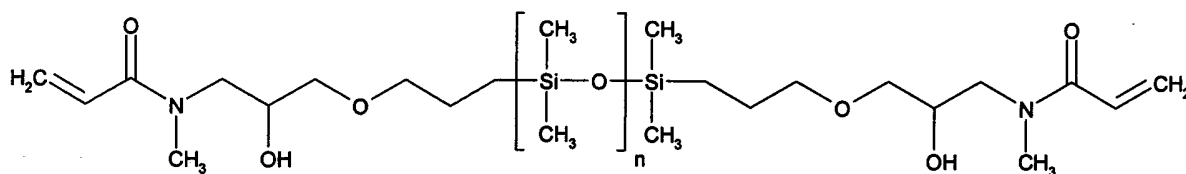
Obwohl die N-alkylierten Verbindungen [18] bis [20] sowie [30] und [31] die reaktivsten der gesamten Versuchsreihe waren und auch den höchsten DBC erzielten, tritt die Wirkung der Erfindung am deutlichsten bei den Verbindungen mit sekundärem Stickstoff in Bezug auf den DBC auf: Die erfindungsgemäßen Verbindungen [21] bis [23] weisen um über 60 % höhere DBC-Werte bei über 20 % höherer Rate auf als die sekundären Amide [38] bis [40] ohne OH-Gruppe.

Bei Vergleich der nicht erfindungsgemäßen Verbindungen [41] und [43], zwei Acrylsäureestern mit niedrigem Molekulargewicht, fällt ebenfalls auf, dass [43], die eine β -Hydroxy-Funktionalität besitzt, reaktiver ist und rascher (kürzere $t_{\max}$) sowie mit deutlich höherem DBC härtet als [41], was wohl ebenfalls auf die von den Erfindern erstmalig entdeckte und näher untersuchte Orientierungswirkung der OH-Gruppe zurückzuführen sein dürfte, die nach dem Stand der Technik nicht erkannt worden war.

Somit ist augenscheinlich, dass die vorliegende Erfindung eine Reihe von polymerisierbaren Polyorganosiloxanen bereitstellt, die mit höherer Reaktionsgeschwindigkeit sowie rascher und zu höheren Doppelbindungsumsätzen härtbar sind, als dies mit Verbindungen nach dem Stand der Technik bisher möglich war.

Eigenschaften von Beschichtungen aus erfindungsgemäßen Verbindungen

Difunktionelle β -Hydroxy-PDMS-Acrylamide der nachstehenden Formel



mit unterschiedlichem Molekulargewicht, d.h. die im Polymerisationsversuch aktivierten erfindungsgemäßen Verbindungen [18], [19] und [20] (mit $n = 27, 81$ bzw. 13) wurden gehärtet, und die so erhaltene Beschichtung wurde auf ihre mechanische Stabilität, Haftung und Abhäsiveigenschaften geprüft.

Dafür wurden jeweils 3 g der erfindungsgemäßen Verbindung mit 2 Gew.-% Photoinitiator Darocur® 1173 versetzt, gut verrührt und mittels Stahlstab auf Glassine-Papier (120 g/m^2) aufgetragen. Die beschichteten Papiere wurden in einer Inertkammer unter Stickstoffatmosphäre 10 s lang mit UV-Licht (120 W) bestrahlt.

In der Praxis werden mit Mischungen von Acrylaten unterschiedlicher Molekulargewichte die besten Ergebnisse erzielt. Daher wurde auch ein Gemisch der Verbindungen [19] und [20] im Verhältnis 70:30 in gleicher Weise gehärtet.

Prüfung:

Direkt nach der Härtung wurde die mechanische Stabilität durch Abreiben mit dem Daumen geprüft ("Rub-Off"-Test). Die Bewertung "ok" bedeutet, dass die Beschichtung mit dem Daumen kaum, d.h. nur unter erhöhtem Kraftaufwand, abreibbar war, während "leicht" angibt, dass sie leicht abgerieben werden konnte.

Die Trennwirkung wurde durch Aufbringen und Abziehen des Testklebebands "Tesa 7475" auf Acrylatbasis geprüft. Die Bewertung "sehr gut" bedeutet, dass das Klebeband mit geringem Kraftaufwand und rückstandsfrei abgezogen werden konnte, wäh-

rend "ausgezeichnet" angibt, dass das Testband ganz leicht rückstandsfrei ablösbar war.

Die Ergebnisse der vier Tests sind in nachstehender Tabelle angeführt.

Verbindung	Anzahl Si-Atome	Rub-Off	Tesa 7475
[18]	28	ok	sehr gut
[19]	82	leicht	ausgezeichnet
[20]	14	ok	sehr gut
[19]+[20] (70:30)	82/14	ok	ausgezeichnet

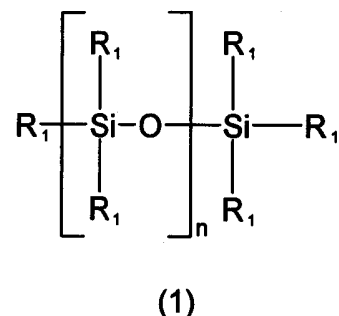
Diskussion der Ergebnisse:

Alle vier Proben bildeten feste und gut haftende Filme. Verbindung [19] mit dem höchsten Silikonanteil, d.h. dem geringstem Anteil an Vernetzungsstellen, wies die geringste mechanische Stabilität auf, ergab aber – neben dem Gemisch mit [20] – das beste Trennergebnis. Durch Zusatz der niedermolekularen Verbindung [20] wurde aufgrund der höheren Vernetzungsdichte die mechanische Stabilität deutlich verbessert, gleichzeitig aber die ausgezeichnete Trennwirkung der längerkettigen Verbindung [19] beibehalten.

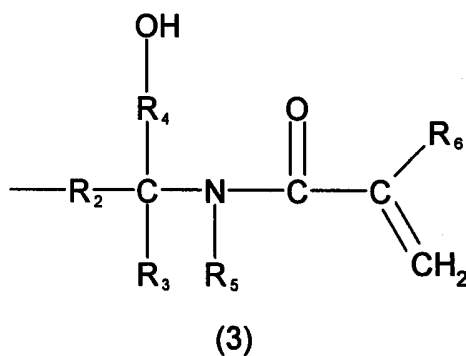
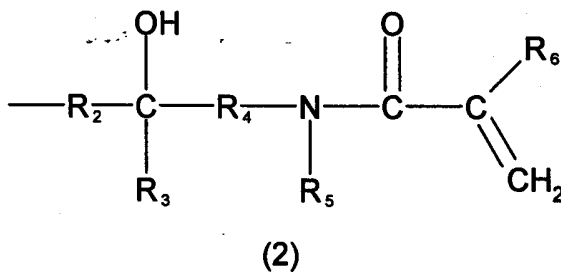
Somit geht aus obigen Tests klar hervor, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen zur Herstellung von Beschichtungen, vor allem von Antihafbeschichtungen, sehr gut geeignet sind.

PATENTANSPRÜCHE

1. (Meth)acrylamid-modifiziertes lineares Polyorganosiloxan der allgemeinen Formel (1):



worin die R_1 jeweils unabhängig voneinander aus Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenylgruppen und Resten der nachstehenden Formeln (2) und (3) ausgewählt sind, mit der Maßgabe, dass zumindest ein R_1 ein Rest der Formel (2) oder (3) ist, und n eine ganze Zahl von zumindest 10, vorzugsweise zumindest 20, ist,



worin R_2 eine direkte Bindung oder ein gegebenenfalls Heteroatome enthaltender und gegebenenfalls substituierter, unverzweigter, verzweigter oder zyklischer zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10, Kohlenstoffatomen ist;

R_3 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist;

R_4 ein gegebenenfalls Heteroatome enthaltender und gegebenenfalls substituierter, unverzweigter, verzweigter oder zyklischer zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 6, Kohlenstoffatomen ist; oder

R_2 und R_4 gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, eine Ringstruktur bilden;

R_5 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, ist; und

R_6 ein Wasserstoffatom oder Methyl, vorzugsweise ein Wasserstoffatom, ist.

2. Polyorganosiloxan nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die OH-Gruppe in Formel (2) in β -Stellung zum Stickstoff der (Meth)acrylamid-Gruppe liegt.

3. Polyorganosiloxan nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 6, noch bevorzugter 2 bis 4, der Reste R_1 Reste der Formel (2) sind.

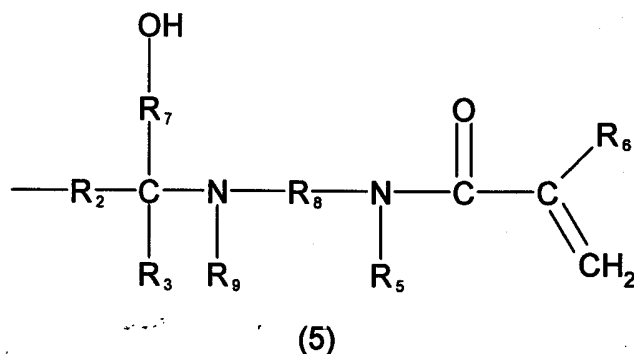
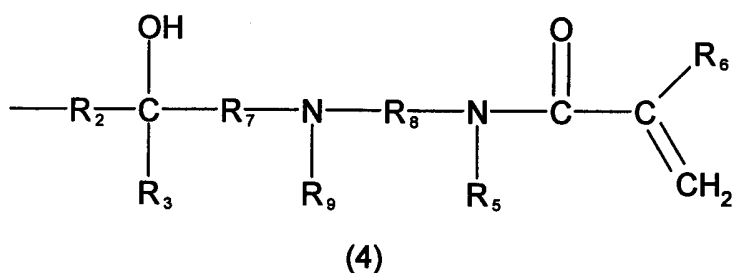
4. Polyorganosiloxan nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein R_1 an einem Ende der Polyorganosiloxan-Kette ein Rest der Formel (2) ist.

5. Polyorganosiloxan nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die nicht der Formel (2) entsprechenden Reste R_1 Methyl oder Phenyl sind.

6. Polyorganosiloxan nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass R_3 ein Wasserstoffatom ist.

7. Polyorganosiloxan nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass R_2 $-(CH_2)_2-O-CH_2-$ oder $-(CH_2)_3-O-CH_2-$ ist.

8. Polyorganosiloxan nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass R_4 $R_7NR_8R_9$ ist und zumindest ein Rest R_1 der folgenden Formel (4) oder (5) entspricht:



worin R_7 und R_8 jeweils unabhängig voneinander gegebenenfalls substituierte, unverzweigte, verzweigte oder zyklische zweiwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 6, insbesondere 1 oder 2, Kohlenstoffatomen sind; und

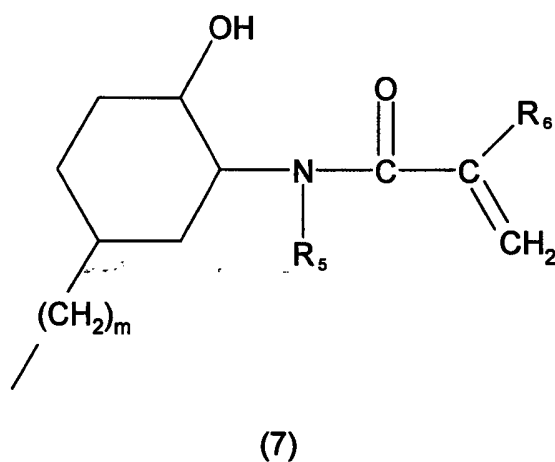
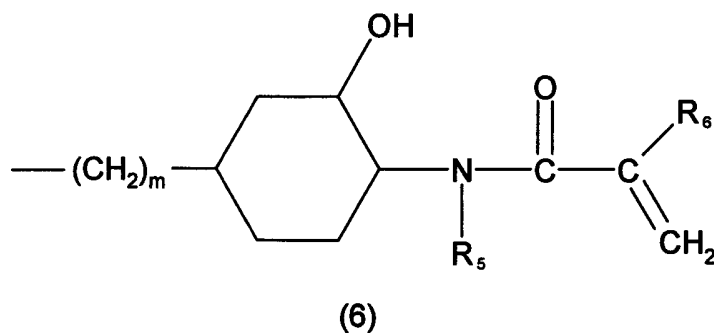
R_9 ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein (Meth)acrylrest ist.

9. Polyorganosiloxan nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass R_4 $-CH_2-$ ist.

10. Polyorganosiloxan nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass R_7 $-CH_2-$ ist.

11. Polyorganosiloxan nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass R_9 ein (Meth)acrylrest ist.

12. Polyorganosiloxan nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Rest R_1 der folgenden Formel (6) oder (7) entspricht:



worin m eine ganze Zahl von 2 bis 6, vorzugsweise 2 oder 3, ist.

13. Polyorganosiloxan nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die optionalen Substituenten von R_2 , R_4 , R_7 und R_8 unabhängig voneinander aus $-OH$ und $-NHR_{10}$ ausgewählt sind, worin R_{10} ein Wasserstoffatom oder ein (Meth)acrylrest ist.

14. Polyorganosiloxan nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass jedes Stickstoffatom mit einem (Meth)acrylrest substituiert ist.

15. Polymerisierbare Zusammensetzung, die zumindest ein (Meth)acrylamid-modifiziertes lineares Polyorganosiloxan nach einem der Ansprüche 1 bis 14 als Monomer, gegebenenfalls im Gemisch mit weiteren Comonomeren, zumindest einen Polymerisationskatalysator und gegebenenfalls ein Lösungsmittel umfasst.

16. Zusammensetzung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ein Photopolymerisationskatalysator ist.

17. Verwendung eines (Meth)acrylamid-modifizierten linearen Polyorganosiloxans nach einem der Ansprüche 1 bis 14 oder einer Zusammensetzung nach Anspruch 15 oder 16 zum Beschichten von Gegenständen.

18. Verwendung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass eine Antihafbeschichtung hergestellt wird.

19. Durch Polymerisation einer Zusammensetzung nach Anspruch 15 oder 16 erhaltenes gehärtetes Produkt.

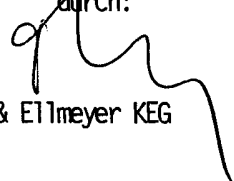
20. Produkt nach Anspruch 19, das ein Antihafbeschichtungsfilm ist.

21. Mit einem Antihafbeschichtungsfilm nach Anspruch 20 beschichteter Gegenstand.

22. Gegenstand nach Anspruch 21, der beschichtetes Papier oder eine beschichtete Kunststoffolie ist.

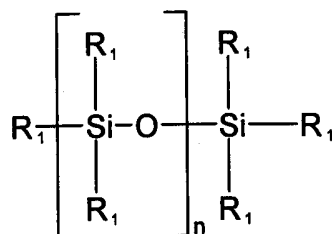
Wien, am - 6. Feb. 2007

Mondi Packaging Release Liner Austria GmbH
durch:


Häupl & Ellmeyer KEG

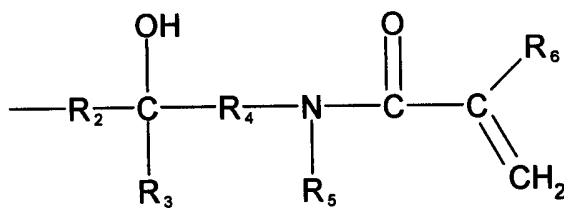
Neue Patenansprüche:

1. (Meth)acrylamid-modifiziertes lineares Polyorganosiloxan der allgemeinen Formel (1):

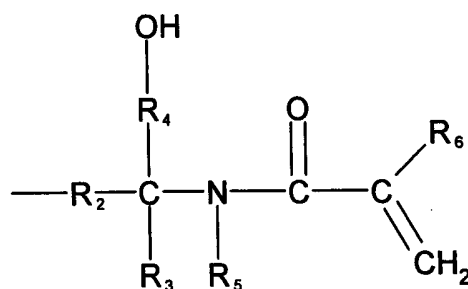


(1)

worin die R_1 jeweils unabhängig voneinander aus Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenylgruppen und Resten der nachstehenden Formeln (2) und (3) ausgewählt sind, mit der Maßgabe, dass zumindest ein R_1 ein Rest der Formel (2) oder (3) ist, und n eine ganze Zahl von zumindest 10, vorzugsweise zumindest 20, ist,



(2)



(3)

NACHGEREICHT

worin R_2 eine direkte Bindung oder ein gegebenenfalls Heteroatome enthaltender und gegebenenfalls mit -OH, Amino oder Acylamino substituierter, unverzweigter, verzweigter oder zyklischer zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10, Kohlenstoffatomen ist;

R_3 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist;

R_4 ein gegebenenfalls Heteroatome enthaltender und gegebenenfalls mit -OH, Amino oder Acylamino substituierter, unverzweigter, verzweigter oder zyklischer zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 6, Kohlenstoffatomen ist; oder

R_2 und R_4 gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, eine Ringstruktur bilden;

R_5 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, ist; und

R_6 ein Wasserstoffatom oder Methyl, vorzugsweise ein Wasserstoffatom, ist.

2. Polyorganosiloxan nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die OH-Gruppe in Formel (2) in β -Stellung zum Stickstoff der (Meth)acrylamid-Gruppe liegt.

3. Polyorganosiloxan nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 6, noch bevorzugter 2 bis 4, der Reste R_1 Reste der Formel (2) sind.

4. Polyorganosiloxan nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein R_1 an einem Ende der Polyorganosiloxan-Kette ein Rest der Formel (2) ist.

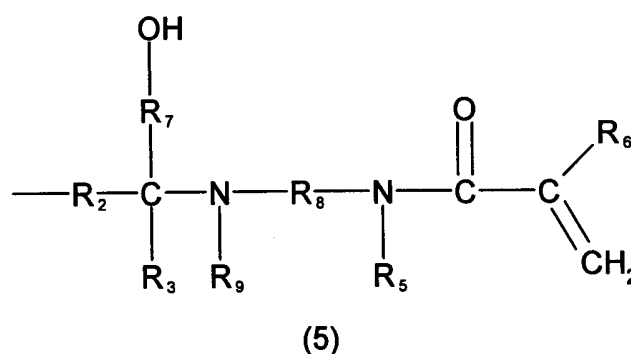
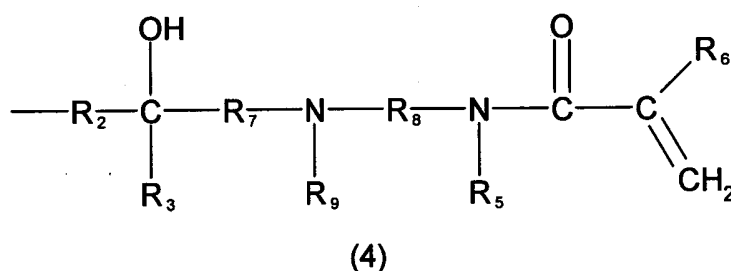
5. Polyorganosiloxan nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die nicht der Formel (2) entsprechenden Reste R_1 Methyl oder Phenyl sind.

NACHGEREICHT

6. Polyorganosiloxan nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass R_3 ein Wasserstoffatom ist.

7. Polyorganosiloxan nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass R_2 $-(CH_2)_2-O-CH_2-$ oder $-(CH_2)_3-O-CH_2-$ ist.

8. Polyorganosiloxan nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass R_4 $R_7NR_8R_9$ ist und zumindest ein Rest R_1 der folgenden Formel (4) oder (5) entspricht:



worin R_7 und R_8 jeweils unabhängig voneinander gegebenenfalls mit $-OH$, Amino oder Acylamino substituierte, unverzweigte, verzweigte oder zyklische zweiwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 6, insbesondere 1 oder 2, Kohlenstoffatomen sind; und

R_9 ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein (Meth)acrylrest ist.

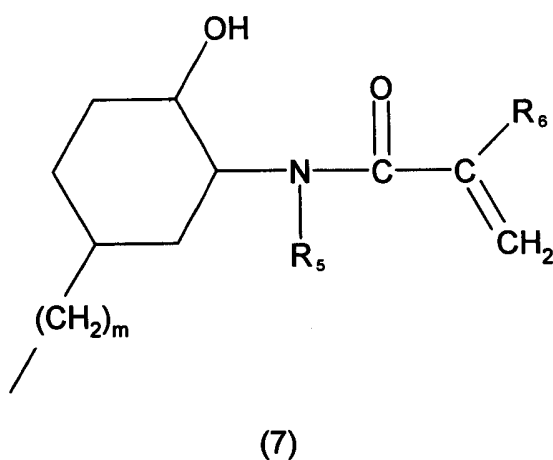
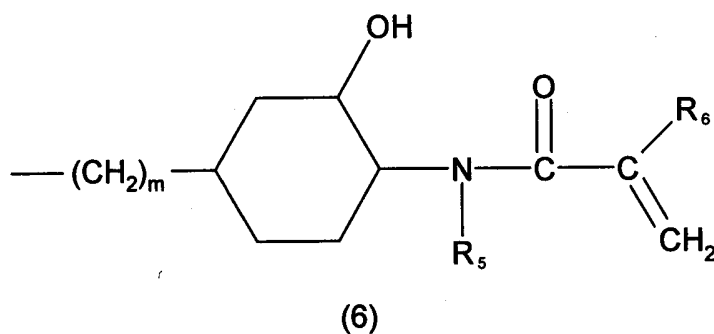
9. Polyorganosiloxan nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass R_4 $-CH_2-$ ist.

NACHGEREICHT

10. Polyorganosiloxan nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass R_7 $-\text{CH}_2-$ ist.

11. Polyorganosiloxan nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass R_9 ein (Meth)acrylrest ist.

12. Polyorganosiloxan nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Rest R_1 der folgenden Formel (6) oder (7) entspricht:



worin m eine ganze Zahl von 2 bis 6, vorzugsweise 2 oder 3, ist.

13. Polyorganosiloxan nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die optionalen Substituenten von R_2 , R_4 , R_7 und R_8 unabhängig voneinander aus $-\text{OH}$ und $-\text{NHR}_{10}$ ausgewählt sind, worin R_{10} ein Wasserstoffatom oder ein (Meth)acrylrest ist.

012730

14. Polyorganosiloxan nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass jedes Stickstoffatom mit einem (Meth)acrylrest substituiert ist.

15. Polymerisierbare Zusammensetzung, die zumindest ein (Meth)acrylamid-modifiziertes lineares Polyorganosiloxan nach einem der Ansprüche 1 bis 14 als Monomer, gegebenenfalls im Gemisch mit weiteren Comonomeren, zumindest einen Polymerisationskatalysator und gegebenenfalls ein Lösungsmittel umfasst.

16. Zusammensetzung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ein Photopolymerisationskatalysator ist.

17. Verwendung eines (Meth)acrylamid-modifizierten linearen Polyorganosiloxans nach einem der Ansprüche 1 bis 14 oder einer Zusammensetzung nach Anspruch 15 oder 16 zum Beschichten von Gegenständen.

18. Verwendung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass eine Antihafbeschichtung hergestellt wird.

19. Durch Polymerisation einer Zusammensetzung nach Anspruch 15 oder 16 erhaltenes gehärtetes Produkt.

20. Produkt nach Anspruch 19, das ein Antihafbeschichtungsfilm ist.

21. Mit einem Antihafbeschichtungsfilm nach Anspruch 20 beschichteter Gegenstand.

22. Gegenstand nach Anspruch 21, der beschichtetes Papier oder eine beschichtete Kunststoffolie ist.

Wien, am 08. Nov. 2007

Mondi Packaging Release Liner Austria GmbH
durch:

Häupl & Ellmeyer KEG

NACHGEREICHT

ul

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC ⁸ : C08L 83/07 (2006.01); C08G 77/20 (2006.01); C09D 183/07 (2006.01)		
Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß ECLA:		
Recherchierter Prüfstoß (Klassifikation): C08L, C08G, C09D		
Konsultierte Online-Datenbank: WPI, EPODOC		
Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 6. Februar 2007 eingereichten Ansprüchen 1-22 erstellt.		
Kategorie ¹⁾	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
A	US 6 426 120 A (STOCQ et al.), 30. Juli 2002 (30.07.2002) <i>Ansprüche</i> --	1
A	EP 400 785 A2 (DOW CORNING CORPORATION), 5. Dezember 1990 (05.12.1990) <i>Ansprüche</i> --	1
A	EP 315 342 A2 (DOW CORNING CORPORATION) 10. Mai 1989 (10.05.1989) <i>Ansprüche</i> --	1
A	US 5 246 979 (Lutz et al.) 21. September 1993 (21.09.1993) <i>Ansprüche</i> ----	1
Datum der Beendigung der Recherche: 5. Juni 2008		☐ Fortsetzung siehe Folgeblatt Prüfer(in): Dipl.-Ing. PAMMINGER
¹⁾ Kategorien der angeführten Dokumente: X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung : der Anmelde- gegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden. Y Veröffentlichung von Bedeutung : der Anmeldegegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist. A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert. P Dokument, das von Bedeutung ist (Kategorien X oder Y), jedoch nach dem Prioritätstag der Anmeldung veröffentlicht wurde. E Dokument, das von besonderer Bedeutung ist (Kategorie X), aus dem ein älteres Recht hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen). & Veröffentlichung, die Mitglied der selben Patentfamilie ist.		