(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 12 553 T2** 2004.09.23

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 985 711 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 12 553.7**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 306 166.2**
(96) Europäischer Anmeldetag: **03.08.1999**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.03.2000**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **05.11.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **23.09.2004**

(51) Int Cl.[7]: **C08L 83/05**
C08K 5/02, C09D 183/04

(30) Unionspriorität:
134763 **14.08.1998** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:
General Electric Co., Schenectady, N.Y., US

(72) Erfinder:
Lewis, Larry Neil, Scotia, New York 12302, US

(74) Vertreter:
Luderschmidt, Schüler & Partner, 65189 Wiesbaden

(54) Bezeichnung: **Warmhärtende Polyorganosiloxanzusammensetzungen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Platingruppenmetall(PGM)-katalysierte additionshärtende Polyorganosiloxanzusammensetzungen, die eine verlängerte Haltbarkeits- und Lebensdauer besitzen. Spezieller ist die vorliegende Erfindung auf die Anwendung eines PGM-Katalysator-Inhibitors in einer wärmehärtenden Polyorganosiloxanzusammensetzung gerichtet, wobei der PGM-Katalysator-Inhibitor eine halogenierte organische Verbindung ist, die mindestens eine olefinische oder acetylenische Gruppe besitzt.

[0002] Wie durch C. A. Sumpter et al. in US Patent 5,331,075 gezeigt, sind additionshärtende Polyorganosiloxanzusammensetzungen im Stand der Technik wohlbekannt. Eine typische additionshärtende Polyorganosiloxanzusammensetzung beinhaltet eine Additionsreaktion in Gegenwart einer wirksamen Menge eines PGM-Katalysators, wie Platin oder Rhodiumkatalysator, zwischen einem "Vinylpolysiloxar" und einem multiwasserstofffunktionellen Siliziumhydridmaterial, wie z. B. einem "Siliziumhydridsiloxan". Das Vinylpolysiloxan kann ein Polyorganosiloxan mit Alkenylresten sein, z. B. Vinylresten, die durch Kohlenstoff-Siliziumbindungen an Silizium gebunden sind. Der PGM-Katalysator wird üblicherweise als eine Mischung mit dem Vinylpolysiloxan eingesetzt, vor dem Kontakt mit dem multiwasserstofffunktionellen Siliziumhydridmaterial. Bei Mischung der verschiedenen Inhaltsstoffe tritt eine Vernetzung oder Härtung oftmals innerhalb von Sekunden bei Umgebungstemperaturen auf.

[0003] Um die Verarbeitungszeit zu verlängern, wird manchmal der "zweiteilige Mischungs"-Ansatz verwendet. Der erste Teil oder "Teil eins" kann eine Mischung aus einer wirksamen Menge des PGM-Katalysators und des Vinylpolyorganosiloxans sein. "Teil zwei" kann eine Mischung aus dem Siliziumhydridsiloxan und dem restlichen Teil des Vinylpolyorganosiloxans sein.

[0004] Obwohl die zweiteilige Mischung oftmals verwendet wird, besteht die bevorzugte Verfahrensweise darin, eine "einteilige Mischung" aller Inhaltsstoffe bereitzustellen. Obwohl alle Inhaltsstoffe miteinander vermischt sind, kann die einteilige Mischung eine verlängerte Lebensdauer bei Umgebungstemperaturen besitzen. Zusätzlich kann die einteilige Mischung eine schnelle Aushärtung besitzen, wie z. B. innerhalb von 10–30 Minuten, wenn sie auf Temperaturen im Bereich von 120°C bis 150°C erhitzt wird.

[0005] Im Stand der Technik wurden verschiedenste Verfahrensweisen entwickelt, um wirksame Ergebnisse mit einteiligen Mischungen zu erzielen. Während die zweiteiligen Mischungen den Vorteil einer unbefristeten Haltbarkeitsdauer über einen breiten Temperaturbereich besitzen, muss der PGM-Katalysator inaktiv gemacht werden oder bei Umgebungstemperaturen "maskiert" werden, um die erwünschten Vorteile in der einteiligen Mischung zu erreichen. Der PGM-Katalysator kann jedoch auf die Anweisung des Endverwenders bei einer geeigneten höheren Temperatur reaktiviert werden.

[0006] Verschiedene Verfahrensweisen wurden zur Maskierung der Aktivität des PGM-Katalysators bei Umgebungstemperaturen entwickelt. Ein gebundener Platinkatalysator wird z. B. in US Patent 5,331,075 als eine Vorform mit einer organischen Stickstoffverbindung gezeigt. Eine verkapselte Form eines Platinkatalysators wird in US Patent 5,015,691 gelehrt. Zusätzlich wurde bei bestimmten ungesättigten Stoffen, wie z. B. einem Maleat oder acetylenischem Alkohol, gefunden, dass sie als Inhibitoren funktionieren, wenn sie direkt zu einer PGM-katalysierten Hydrosilylierungsmischung gegeben werden. Die zur Erzielung wirksamer Inhibierungsergebnisse mit solchen zugegebenen ungesättigten Stoffen benötigte Gewichtskonzentration kann jedoch bedingt durch die übermäßigen benötigten Mengen zu Umweltfreisetzungsproblemen führen. Daher wäre es wünschenswert, wirksame PGM-Inhibitoren aufzufinden, die direkt zu PGM-katalysierten Hydrosilylierungsmischungen gegeben werden können, um nützliche einteilige, wärmehärtende Mischungen zur Verfügung zu stellen.

[0007] Die US-A-4689384 offenbart als Inhibitoren halogen- oder alkoxysubstituierte olefinische organische Verbindungen, wie Allylhalogenide, 1,3- und 2,3-Dihalogenpropene, 2-Alkyl-3-halogenpropene, 1,3- und 1,4-Dihalogenbutene-2 und Alkylallylether.

[0008] Die US-A-4595739 offenbart acetylenische α-Ketone als Inhibitoren. Die US-A-3445420 offenbart als Inhibitoren acetylenische Verbindungen mit einem Siedepunkt von mindestens 25°C, welche frei sind von Stickstoff, Carboxyl, Phosphor, Mercaptogruppen und Carbonylgruppen alpha zu den aliphatisch ungesättigten Kohlenstoffatomen.

[0009] Die EP-A-0051384 offenbart Polyorganosiloxanzusammensetzungen, die durch eine platinkatalysierte Hydrosilylierungsreaktion reaktiv sind, welche für Stunden bei Raumtemperatur inhibiert ist, die aber leicht bei geringen Temperaturen wie 82°C durch Mischen einer Reaktionsinhibitorkomponente und einer Reaktionsbeschleunigungskomponente mit der reaktiven Zusammensetzung abläuft.

Zusammenfassung der Erfindung

[0010] Die vorliegende Erfindung basiert auf der Feststellung, dass bestimmte organische Verbindungen, die eine Halogengruppe tragen, und ebenso aliphatische Unsättigung besitzen, z. B. olefinische oder acetylenische Unsättigung, als direkte Additions-Hydrosilylierungsinhibitoren für einteilige Mischungen hoch wirksam

sind. Obwohl Maleate, Fumarate und acetylenische Alkohole gegenwärtig als einteilige PGM-Katalysator-Inhibitoren der Wahl anerkannt sind, sind oftmals Verhältnisse von Molen Inhibitor zu Molen Platin von z. B. 35 : 1 erforderlich, um die Aushärtung bei Umgebungsbedingungen zu inhibieren. Als Ergebnis solch hoher, für die Inhibierung der Aushärtung bei Umgebungsbedingungen benötigter Konzentrationen, können sich übermäßig höhere Temperaturerfordernisse ergeben, um die Härtung bei erhöhten Temperaturen innerhalb angemessener Zeit zu bewirken.

[0011] Ergebnisse der Differentialscanningkaloriemetrie (DSC) haben nun gezeigt, dass in bestimmten einteiligen Papierablösungs-Zubereitungen, welche eine 1–2 tägige Haltbarkeitsstabilität aufweisen, halogenaliphatische Verbindungen, 1-Brom-2-butin oder Crotylbromid bei Konzentrationen von 5 : 1 Molen Inhibitor pro Mol Platin hoch wirksam sein können. Diese Daten sind signifikant, wenn sie mit Inhibitoren aus dem Stand der Technik, wie z. B. Dimethylmaleat, verglichen werden, welche ein Verhältnis von 35 : 1 Mole Inhibitor pro Mol Platin benötigen.

Darstellung der Erfindung

[0012] Durch die vorliegende Erfindung wird eine einteilige, wärmehärtende Polyorganosiloxanzusammensetzung bereitgestellt, die bei Umgebungsbedingungen einer Lagerbeständigkeit von mindestens 24 Stunden besitzt, aufweisend ein vinylsubstituiertes Polyorganosiloxanfluid, ein mehrfach wasserstofffunktionales Siliziumhydridmaterial, eine wirksame Menge eines PGM-Katalysators und eine wirksame Menge einer halogenierten organischen Verbindung, umfassend 1-Brom-2-butin oder Crotylbromid, wobei die halogenierte organische Verbindung in der einteiligen wärmehärtenden Polyorganosiloxanzusammensetzung in einer ausreichenden Menge zugegen ist, um ein Verhältnis an Molen der halogenierten organischen Verbindung pro Atom des PGM-Metalls bereitzustellen, das einen Wert von 2 bis 10 hat.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0013] Verschiedene Platingruppenmetall(PGM)-Katalysatoren. können in den erfindungsgemäßen einteiligen wärmehärtenden Polyorganosiloxanzusammensetzungen verwendet werden und umfassen Komplexe von Platin, Rhodium, Ruthenium und Palladium. Vorzugsweise werden Platinhalogenidkomplexe verwendet und beinhabten Vinylsiloxan-Chlorplatinsäure-Komplexe, wie gezeigt bei Karstedt, US Patent 3,715,334.

[0014] Das Vinylpolyorganosiloxanfluid oder "Vinylsiloxan", das in den erfindungsgemäßen einteiligen, wärmehärtenden Polyorganosiloxanzusammensetzungen verwendet werden kann, kann eine Viskosität von 100 bis 200.000 mPa·s (centipoise) besitzen und einen Gehalt an Vinylsiloxyeinheiten von 0,05 bis 3,5 mol% und vorzugsweise 0,14 bis 2 mol%, auf Basis der Gesamtmenge an Siloxyeinheiten, welche einen oder mehrere wie nachfolgend definierte, an Silizium gebundene organische Reste besitzen. Die bevorzugten Vinylsiloxane werden von der nachfolgenden Formel umfasst,

$$C_2H_3\text{-}(R)_2\text{-}SiO\text{-}[(R_2)SiO]_n\text{-}Si(R)_2\text{-}C_2H_3 \quad (2)$$

worin C_2H_3 Vinyl bedeutet und R ausgewählt ist aus den $C_{(1\text{-}13)}$ monovalenten Kohlenwasserstoffresten, welche frei von olefinischer Unsättigung sind, und worin "n" eine positive ganze Zahl ist, welche einen ausreichenden Wert besitzt, um eine Vinylsiloxanviskosität von 100 bis 200.000 mPa·s (centipoise) bei 25°C zu ergeben. Vorzugsweise ist R ausgewählt aus den $C_{(1\text{-}8)}$ Alkylresten, wie Methyl, Ethyl, Propyl, den einkernigen Arylresten, wie Phenyl und Alkylphenyl, Cykloalkylresten und Halogenalkylresten, wie 3,3,3-Trifluorpropyl. Vorzugsweise besitzt das Vinylsiloxan terminale Einheiten der Formel

$$C_2H_3(CH_3)_2SiO_{0,5} \quad (3)$$

[0015] Verfahren zur Herstellung der Vinylsiloxane der Formel (2) sind wohlbekannt, wie gezeigt bei Sumpter et al, US Patent 5,331,075.

[0016] Das multi-wasserstofffunktionelle Siliziumhydridmaterial oder die Siliziumhydridsiloxanflüssigkeit kann 0,04 bis 1,4 Gew.-% chemischkombiniertem, an Silizium gebundenen Wasserstoff besitzen. Eine Form des Siliziumhydridsiloxans ist Polydiorganosiloxan mit einer Viskosität von 1 bis 500 mPa·s (centipoise) bei 25°C, und 3 bis 9 mol% kettenstoppenden Einheiten auf Basis der gesamten Mole chemisch verbundener Siloxyeinheiten, wobei das Siliziumhydridsiloxan terminale Diorganohydrosiloxyeinheiten besitzt, wobei die organischen Reste ausgewählt sind aus $C_{(1\text{-}13)}$ monovalenten Kohlenwasserstoffresten, die frei von olefinischer Unsättigung sind.

[0017] Das Siliziumhydridsiloxan kann ebenso Siliziumhydridharze beinhalten, welche terminale Diorganohydrosiloxyeinheiten besitzen, die chemisch mit SiO_2 Einheiten kombiniert sind, wobei das Verhältnis der Summe von organischen Resten + Wasserstoffresten zu Si von 1,0 bis 2,7 variieren kann. Weitere Siliziumhydridsilo-

xane und Verfahren zu ihrer Herstellung können auch bei Sumpter et al, US Patent 5,331,075 aufgefunden werden.

[0018] In die einteiligen wärmehärtenden Polyorganosiloxanzusammensetzung der vorliegenden Erfindung können ebenso 5 bis 100 Gewichtsteile eines Füllstoffs auf Basis von 100 Gewichtsteilen des vinylsubstituierten. Polyorganosiloxanfluids oder Vinylsiloxanfluids einbezogen werden. Der Füllstoff kann ausgewählt sein aus Quarzstaub, Kieselhydrogel und Mischungen davon. Vorzugsweise werden weniger als 50 Gewichtsteile Füllstoff pro 100 Gewichtsteile des Vinylsiloxanfluids verwendet. Anstatt eines Verstärkungsfüllstoffs, wie Quarzstaub, und Kieselhydrogel können Dehnungsfüllstoffe in Mengen verwendet werden, welche die Viskosität der Zusammensetzung im ungehärteten Zustand nicht übermäßig erhöhen. Verschiedene Beispiele von Verstärkungsfüllstoffen werden gezeigt bei Sumpter et al in US Patent 5,331,075.

[0019] Bei Flüssigspritzgießanwendungen ist es wünschenswert, die Viskosität der härtbaren Mischung auf unterhalb 500.000 mPa·s (centipoise) bei 25°C zu begrenzen und vorzugsweise unterhalb 200.000 mPa·s (centipoise) bei 25°C.

[0020] Die Härtung der wärmehärtenden Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann bei 20°C bis 200°C erreicht werden und vorzugsveise bei 50°C bis 150°C.

[0021] Eine wirksame Menge des PGM-Katalysators ist eine Menge, die genügend ist, um etwa 5 ppm bis 300 ppm und vorzugsweise 5 ppm bis 50 ppm PGM-Katalysator bereitzustellen.

[0022] Damit die vorliegende Erfindung für den Fachmann besser ausführbar ist, werden zur Veranschaulichung und nicht zur Beschränkung die nachfolgenden Beispiele angegeben. Alle Teile beziehen sich auf das Gewicht, sofern nicht anders angegeben.

Beispiel 1

[0023] Eine Basismischung zur Papierablösung wurde hergestellt unter Verwendung von 10 Teilen eines Vinylsiloxanfluids mit 0,62 Gew.-% Vinyl und 0,5 Teilen eines Siliziumhydridsiloxans mit 1,05 Gew.-% Wasserstoff. Das Vinylsiloxanfluid lag in Form eines vinyldimethylsiloxy-terminierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von etwa 400 mPa·s (centipoise) vor. Das Siliziumhydridsiloxan war ein trimethylsiloxy-terminiertes Copolymer von Methylwasserstoffsiloxyeinheiten und Dimethylsiloxyeinheiten.

[0024] Vor der Zugabe von Platinkatalysator wurde eine Serie von Mischungen hergestellt, die aus jeweiligen Anteilen der obigen Basiszubereitung mit einem speziellen Inhibitor bestanden. Die platinfreien Mischungen sind durch den speziellen Inhibitor und die wie nachfolgend verwendeten Anteile gekennzeichnet:

	Inhibitor (mmol)	Basismischung (μL)
A.	Dimethylmaleat (29)	36,5
B.	1-Brom-2-butin (4)	3,5
C.	Crotylbromid (4)	4,1

[0025] Anschließend wurde zu den jeweiligen Mischungen eine vorbestimmte Menge Platinkatalysator gegeben, um 150 ppm oder 8 μmol Pt bereitzustellen. Der verwendete Platinkatalysator ist durch Karstedt, US Patent 3,715,334 offengelegt. Im Ergebnis betrug das Verhältnis von Inhibitor zu Platin in der Mischung A (Dimethylmaleat) 36 : 1. Das Verhältnis von Inhibitor zu Platin in Mischung B (1-Brom-2-butin) betrug 5 : 1. Das Verhältnis von Inhibitor zu Platin in Mischung C (Crotylbromid) betrug 5 : 1. Die resultierenden, Platin enthaltenden Papierablösezubereitungen werden nachfolgend als A, B, und C bezeichnet, welche jeweils den obigen, platinfreien Mischungen A, B und C entsprechen.

[0026] Die Papierablösezubereitungen A und C wurden mit einem geradkantigen Rakelmesser auf supergeglättetes Kraftpapier beschichtet und anschließend 15 Sekunden in einem Umluftofen bei 113°C gehärtet. Beide Zubereitungen lieferten zufriedenstellende Beschichtungen.

[0027] Die DSC-Analysen der obigen Papierablösezubereitungen sind im folgenden gezeigt.

Zubereitung	Onset-Temperatur (°C)	exothermer Peak (°C)
A	67	91
B	101	111
C	92	107

[0028] Nach 2 Tagen bei Umgebungstemperaturen gelierte die Zubereitung A mit dem Dimethylmaleatinhibitor, während B und C im wesentlichen unverändert blieben.

Beispiel 2

[0029] Eine Serie wärmehärtender Beschichtungszubereitungen wurde unter Verwendung der jeweiligen Inhibitoren der A, B und C-Zubereitungen aus Beispiel 1 hergestellt. Ein Masterbatch wurde hergestellt, der anteilsweise aus 200 Teilen eines Polydimethylsiloxans mit terminalen Vinyldimethylsiloxyeinheiten und 50 Teilen eines [Bis(trimethylsiloxy), bis(dimethylvinylsiloxy)]tetrasiloxans bestand.
[0030] Eine A-Zubereitung wurde hergestellt, bestehend aus 10 Teilen des obigen Masterbatch, 2 µL einer 5 Gew.-% Platinlösung in Xylol (0,44 µmol Pt), 27 µL (117 mmol) Dibutylmaleat und 0,7 Teilen eines Siloxanhydrids mit 0,8% H in Form eines trimethylsiloxy-terminierten Copolymers von Methylwasserstoffsiloxan und Dimethylsiloxan. Basierend auf den Mischungsanteilen betrug das Verhältnis von Molen Dibutylmaleat zu Platin 266 : 1.
[0031] Eine B-Zubereitung wurde unter Befolgung der obigen Verfahrensweise hergestellt, unter Verwendung von 1-Brom-2-butin als Inhibitor. Außer der Verwendung von 1,5 ml (16 mmol) Inhibitor wurden alle Anteile verdoppelt. Die endgültige Mischung besaß ein Inhibitor zu Platin Verhältnis von 20 : 1.
[0032] Unter Befolgung der Verfahrensweise für die B-Zubereitung wurden 1,7 µL (15,4 mmol) Crotylbromid verwendet, um die C-Zubereitung herzustellen, welche ein Inhibitor zu Platin Verhältnis von 35 : 1 besaß.
[0033] Die Proben der A, B und C-Zubereitungen wurden mehrere Tage auf 50°C erhitzt. Nach zwei Tagen gelierten die jeweiligen Proben nicht. Nach 5 Tagen gelierte Probe A, welche den Dibutylmaleatinhibitor enthielt, und Probe B, welche den 1-Brom-2-butin Inhibitor enthielt, gelierte teilweise.
[0034] Eine DSC-Analyse der jeweiligen Beschichtungszubereitungen wurde durchgeführt, um die Wirksamkeit der Inhibitoren in PGM-katalysierten Beschichtungszubereitungen zu bestimmen. Die folgenden Ergebnisse wurden erhalten:

Zubereitung	Onset-Temperatur (°C)	exothermer Peak (°C)
A	91	117
B	112	127
C	106	130

[0035] Die obigen Ergebnisse zeigen, dass im Vergleich zu den Inhibitoren des Standes der Technik sogar bei reduzierten Verhältnissen von Inhibitor zu PGM-Metall-Verwendung eine im wesentlichen äquivalente oder sogar eine überlegende Inhibierungsleistung mit den erfindungsgemäß bereitgestellten, halogenierten organischen Verbindungen erzielt werden kann, welche mindestens eine olefinische oder acetylenische Gruppe besitzen.

Patentansprüche

1. Einteilige wärmehärtende Polyorganosiloxanzusammensetzung, aufweisend ein vinylsubstituiertes Polyorganosiloxanfluid, ein mehrfach wasserstofffunktionales Siliziumhydridmaterial, eine wirksame Menge eines Metallkatalysators der Platin-Gruppe, und eine wirksame Menge einer halogenierten organischen Verbindung, wobei die halogenierte organische Verbindung 1-Brom-2-butin oder Crotylbromid umfasst, wobei die halogenierte organische Verbindung in der einteiligen wärmehärtenden Polyorganosiloxanzusammensetzung in einer ausreichenden Menge zugegen ist, um ein Verhältnis an Molen der halogenierten organischen Verbindung pro

Atom des Metalls der Platin-Gruppe bereitzustellen, das einen Wert von 2 bis 10 hat.

2. Einteilige wärmehärtende Polyorganosiloxanzusammensetzung gemäss Anspruch 1, wobei der Metallkatalysator aus der Platin-Gruppe ein Platinkomplex ist.

3. Einteilige wärmehärtende Polyorganosiloxanzusammensetzung gemäss Anspruch 1, wobei das vinylsubstituierte Polyorganosiloxanfluid ein vinylsubstituiertes Polydimethylsiloxanfluid ist.

4. Wärmehärtende Mitläuferpapierformulierung, aufweisend ein vinylhaltiges Methylsiloxanfluid, ein Siliziumhydridsiloxan, eine wirksame Menge eines Metallkatalysators der Platin-Gruppe, und eine wirksame Menge einer halogenierten organischen Verbindung, wobei die halogenierte organische Verbindung 1-Brom-2-butin oder Crotylbromid umfasst.

5. Wärmehärtende Mitläuferpapierformulierung gemäss Anspruch 4, wobei der Metallkatalysator der Platin-Gruppe ein Platinkomplex ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen