

19



Octrooiraad
Nederland

11 194442

12 C OCTROOI

21 Aanvraag om octrooi: 9200226

51 Int.Cl.⁷
C08L83/04, C01B21/098

22 Ingediend: 07.02.1992

30 Voorrang:
21.02.1991 GB 0009103666

43 Ter inzage gelegd:
16.09.1992 I.E. 1992/18

44 Openbaargemaakt:
03.12.2001 I.E. 2001/12

47 Dagtekening:
04.04.2002

45 Uitgegeven:
03.06.2002 I.E. 2002/06

73 Octrooihouder(s):
Dow Corning S.A. te Seneffe, België (BE).

72 Uitvinder(s):
Jean-Marc Gilson te Sombreffe (BE)
Jean de la Croi Habimana te Soignies (BE)

74 Gemachtigde:
Mr. G.L. Kooy c.s. te 2514 BB Den Haag.

54 Werkwijze voor de bereiding van organopolysiloxanen.

Werkwijze voor de bereiding van organopolysiloxanen

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van organopolysiloxanen door één of meer organosiliciumverbindingen, die ten minste één eenheid met de algemene formule $R^o SiO_{(4-a):2}$ (1) bevatten, waarin R^o een waterstofatoom, een hydroxylgroep, een koolwaterstofgroep met 1–18 koolstofatomen, een gesubstitueerde koolwaterstofgroep met 1–18 koolstofatomen of een koolwaterstofoxygroep met maximaal 18 koolstofatomen voorstelt, en a een getal van 0–4 is, in aanraking te brengen met een fosfonitrilhalogenidekatalysator.

Een dergelijke werkwijze wordt beschreven in het Britse octrooischrift 0.765.744. Het Britse octrooischrift 0.765.744 vermeldt dat voor de polymerisatie van vloeibare organosiloxanen met een gemiddelde substitutiegraad van 1,9 tot 2,1 organische groepen verbonden met een siliciumatoom per siliciumatoom de fosfonitrilhalogeniden, die de voorkeur verdienen, polymere chloriden zijn van de formule $(PNCI_2)_n$ waarin n een geheel getal van ten minste 3, en bij voorkeur 3 tot 6 is. De werkwijze wordt beschreven als in het bijzonder waardevol voor de bereiding van gepolymeriseerde organosiloxanen voor gebruik bij het maken van siliconenrubber.

Het doel van de uitvinding is het verschaffen van een verbeterde werkwijze voor de bereiding van organopolysiloxanen.

Nu is gevonden dat wanneer bij een werkwijze zoals omschreven in de aanhef, als katalysator een fosfonitrilhalogenidekatalysator gebruikt wordt die de algemene formule $[X(PX_2=N)_nPX_3]^+[MX_{(v+1)}]^-$ heeft, waarin X een halogeenatoom voorstelt, M een element voorstelt met een elektronegativiteit van 1,0–2,0 op de schaal van Pauling, n een geheel getal van 1–8 is, en v de valentie of oxidatiestaat van M is, een verbeterde werkwijze voor de bereiding van organopolysiloxanen wordt verkregen.

Fosfonitrilhalogenideverbindingen die gebruikt kunnen worden als katalysator bij de werkwijze volgens de uitvinding, zijn bekende materialen, maar hun gebruik als katalysator is niet beschreven. Polymere fosfonitrilchlorideverbindingen gemodificeerd met metaalhalogeniden zijn bijvoorbeeld beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.449.091. Dit beschrijft materialen van de algemene formule $[Cl(PCI_2=N)_nPCI_3]^+[EX_{(v+1)}]^-$, waarin E een element is met een elektronegativiteit van 1,2–2 en in elektronegativiteit maximaal 2,5 verschilt van het halogene deel van het halogenide, X een halogeenatoom is, v de valentie van element E is en n een getal is van 0 tot en met 10. Voorbeelden van E elementen omvatten Zn, Al, B, Ti, Sn, Sb, Th en Fe.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding worden organopolysiloxanen met een hoge viscositeit bereid door het polymeriseren van materialen met een lagere viscositeit in aanwezigheid van een specifieke katalysator.

De bereiding van organopolysiloxanen door polymerisatie of copolymerisatie van organosiloxanen met een relatief laag molecuulgewicht is sinds enige tijd bekend en een welbekende stap bij de bereiding van commerciële siloxanen. Organopolysiloxanen zijn ook bereid door organosiloxanen met een lage viscositeit, in het bijzonder cyclische polysiloxanen, siloxanolen met een lage viscositeit of een mengsel daarvan in aanwezigheid van een zure of basische katalysator met elkaar in aanraking te brengen. Organopolysiloxanen kunnen bijvoorbeeld worden bereid door condensatie van organosiloxanen met reactieve groepen aan de eindstandige siliciumatomen, bijvoorbeeld aan silicium gebonden hydroxylgroepen, aan silicium gebonden koolwaterstofoxygroepen en mengsels van één of meer van deze. Organopolysiloxanen kunnen ook bereid worden door het herrangschikken van lineaire en/of cyclische organosiloxanen. Voor elk van deze polymerisatiereacties zijn katalysatoren ontwikkeld en sommige daarvan zijn effectiever dan andere. Deze omvatten zwavelzuur, zoutzuur, Lewis-zuren, natriumhydroxide, kaliumhydroxide, tetramethylammoniumhydroxide, tetrabutylfosfoniumsilanolaat en aminen.

Een aantal octrooischriften beschrijft fosfonitrilhalogenidekatalysatoren, zoals het hiervoor besproken Britse octrooischrift 0.765.744.

Verder beschrijft het Britse octrooischrift 0.910.513 het gebruik van fosfonitrilhalogeniden bij een werkwijze voor de bereiding van gestabiliseerde organopolysiloxaanoliën met een hoge viscositeit, die het bereiden van een vloeibaar mengsel van de halogeniden met een diorganopolysiloxaan met hydroxylgroepen aan de uiteinden en een diorganopolysiloxaan met triorganosilylgroepen aan de uiteinden met een viscositeit van 1 tot 10.000 mm²/s omvat, gevolgd door het in contact brengen van het mengsel met een stroom lucht van kamertemperatuur, totdat de viscositeit stabiel is en vervolgens het mengsel in contact brengen met een stroom lucht van een temperatuur tussen 100 en 200°C totdat de viscositeit stabiel is.

Volgens het Amerikaanse octrooischrift 3.549.680 worden fosfonitrilhalogenidekatalysatoren gebruikt bij herrangschikkingsreacties, bijvoorbeeld bij een werkwijze voor de bereiding van organohalogeensiliciumverbindingen waarbij organohalogeensiloxaanverbindingen waarin ten minste één halogeenatoom per molecuul aan silicium gebonden is en organosiloxanen van halogeensubstituenten met een viscositeit van minder dan

100.000 mm²/s gemengd worden met de halogeniden.

Het Europese octrooischrift 0.319.978 beschrijft het gebruik van chloorfosfonitrilcatalysatoren bij een werkwijze voor de bereiding van diorganopolysiloxanen die een aan silicium gebonden hydroxylgroep in elk van de terminale eenheden heeft, waarin een cyclisch diorganopolysiloxaan en/of diorganochloorsilaanhydrolyseproduct reageert met een diorganochloorsilaan, gevolgd door behandeling met water of een waterige oplossing en het afscheiden van de bestanddelen met lage kookpunten en de waterige fase.

Organosiliciumverbindingen die gebruikt kunnen worden bij de werkwijze volgens de uitvinding omvatten silanen en polymere siloxanen. Bij voorkeur worden siloxanen gebruikt, die onvertakt, vertakt of cyclisch kunnen zijn of een mengsel daarvan. In de organosiliciumverbindingen die gebruikt worden bij de werkwijze volgens de uitvinding kan R° waterstof, hydroxyl, alkyl, bijvoorbeeld methyl, ethyl, propyl, isobutyl, hexyl, dodecyl of octadecyl, alkenyl bijvoorbeeld vinyl, allyl butenyl, hexenyl of decenyl, alkynyl, bijvoorbeeld propargyl, aryl bijvoorbeeld fenyl, aralkyl, bijvoorbeeld benzyl, alkaryl, bijvoorbeeld tolyl of xylul, alkoxy, bijvoorbeeld methoxy, ethoxy of butoxy, aryloxy, bijvoorbeeld fenoxo, gesubstitueerde groepen, bijvoorbeeld trifluorpropyl, chloorpropyl of chloorfenyl, zijn.

Als siloxanen worden gebruikt, heeft het de voorkeur dat ten minste 80% van alle R°-groepen alkyl- of arylgroepen zijn, meer bij voorkeur methylgroepen. Het zal de vakman duidelijk zijn dat door R°-groepen te gebruiken die andere koolwaterstof- of koolwaterstofoxygroepen voorstellen, men organopolysiloxanen kan verkrijgen die deze andere groepen aan het einde of langs de keten bevestigd hebben. Dit kan nuttig zijn bijvoorbeeld bij het bereiden van vinyl-, alkoxy- of fluorfunctionele organopolysiloxanen. R° is bij voorkeur alleen in silanen en in de terminale eenheden van lineaire siloxanen een hydroxylgroep.

Als siloxanen worden gebruikt, zijn dit bij voorkeur die waarin de waarde van a voor het grootste deel van de eenheden (1) twee is en meer bij voorkeur bij vrijwel alle eenheden (1), behalve bij de eind-eenheden. Zo kunnen onvertakte of lichtvertakte organopolysiloxanen worden bereid. Voorbeelden van gebruikte organosiliciumverbindingen omvatten silanen, bijvoorbeeld silanen met een functionele alkoxy-groep en silanolen zoals trimethylsilanol, trimethylmethoxysilaan en methyltrimethoxysilaan. Ze omvatten ook siloxanen, bijvoorbeeld polydimethylsiloxanen met een trimethylsiloxaan-eindgroepen, polydimethylsiloxanen met dimethylsilanol-eindgroepen, dimethylmethylfenylsiloxaan met trimethylsiloxaan-eindgroepen, cyclische siloxanen, bijvoorbeeld octamethylcyclotetrasiloxaan en decamethylcyclopentasiloxaan. Als silanen worden gebruikt, heeft het de voorkeur dat ten minste één van de aan silicium gebonden substituenten een hydroxyl- of koolwaterstofoxygroep is, die de silanen geschikt maakt voor condensatiepolymerisatie.

De fosfonitrilverbindingen voor gebruik bij de werkwijze volgens de uitvinding hebben een kationisch fosfonitrildeel en een anionisch deel dat afkomstig is van een Lewis-zuur. Het fosfonitrildeel is een onvertakt oligomeer of polymeer fosfonitrilhalogenide. Het heeft de algemene formule $[X(PX_2=N)_nPX_3]^+$, waarin X een halogeenatoom voorstelt, en n een geheel getal van 1-8 is. Het halogeenatoom X is bij voorkeur een chlooratoom. Kationische delen van het fosfonitrilhalogenide met een waarde van n groter dan 8 zijn minder geschikt als catalysatoren. De fosfonitrilhalogenidedelen waarin de waarde van n 2-4 is, hebben de meeste voorkeur. Fosfonitrilhalogenidecatalysatoren waarin de waarde van n slechts 1 is, zijn erg reactief, maar blijken onoplosbaar in de reagentia en in de meeste gebruikelijke oplosmiddelen. Tenzij een geschikt commercieel acceptabel oplosmiddel wordt gekozen, heeft het de voorkeur om die catalysatorsoorten waarin n 1 is te vermijden. Soms is het moeilijk om de polymere fosfonitrilhalogeniden met verschillende waarden van n van elkaar te scheiden en mengsels kunnen gebruikt worden. Het heeft duidelijk de voorkeur dat de hoeveelheid fosfonitrilhalogenidepolymeer waarin n een waarde van 2 heeft zo hoog mogelijk is, omdat dit de meest actieve catalysator oplevert. Een catalysator die enkel bestaat uit verbindingen volgens de uitvinding waarin n de waarde 2 heeft, hebben in het bijzonder de voorkeur.

Het anionische deel van de catalysator is afgeleid van een Lewis-zuur en heeft de formule $[MX_{(v+1)}]^-$, waarin M een element voorstelt met een elektronegativiteit op de schaal van Pauling van 1,0-2,0, en v de valentie of oxidatiestaat van het element M is.

Het op een Lewis-zuur gebaseerde anion bevat bij voorkeur een halogeenatoom X dat hetzelfde is als het halogeenatoom van het kationische fosfonitrildeel, dat wil zeggen in bijzondere voorkeur een chlooratoom. Het element M van het Lewis-zuur deel is een elektropositief element met een elektronegativiteit van 1-2 op de schaal van Pauling, bij voorkeur 1,2-1,9, in bijzondere voorkeur 1,5-1,9. Geschikte elementen worden gevonden in de groepen Ib, IIa, IIb, IIIa, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb en VIII van het periodiek systeem. Ze omvatten Al, B, Be, Mg, Sb en Si.

Het heeft de voorkeur dat het verschil in elektronegativiteit tussen het fosforatoom in het kationische deel van de catalysator en het element M zo groot mogelijk is binnen het traject van 1-2, omdat een grotere waarde resulteert in een verbeterde katalytische activiteit. De aanwezigheid van het anionische op een Lewis-zuur gebaseerde deel in de catalysator verbetert de katalytische activiteit van de catalysator bij de

polymerisatiereactie van organosiloxanen. Bovendien lijkt het de katalysator zelf meer stabiel te maken, waardoor cyclisatie en polymerisatie met andere fosfonitrilverbindingen voorkomen wordt, zelfs bij hogere temperaturen.

Een geschikte verbinding is die waarbij het deel dat afkomstig is van een Lewis-zuur gebaseerd is op antimon, in het bijzonder SbCl_3 of SbCl_5 . Een voorbeeld van zo'n geschikte katalysator heeft de formule $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-(\text{PCl}_2=\text{N})_s-\text{PCl}_3]^+[\text{SbCl}_6]^-$, waarin s een waarde heeft van 1–4. Een andere geschikte verbinding is die waarbij het van het Lewis-zuur afkomstige deel gebaseerd is op aluminium, in het bijzonder AlCl_3 .

De fosfonitrilhalogenidekatalysatoren die gebruikt worden bij de werkwijze volgens de uitvinding, kunnen bereid worden door het laten reageren in aanwezigheid van een aromatische of van een gechloreerde alifatische of aromatische koolwaterstof, bijvoorbeeld toluen, tetrachloorethaan of 1,2,4-trichloorbenzeen als inert oplosmiddel, van een fosforpentahalogenide, bijvoorbeeld fosforpentachloride, met een ammoniumhalogenide, bijvoorbeeld ammoniumchloride en een geselecteerd Lewis-zuur. De reactie kan geschikt worden uitgevoerd bij een temperatuur tussen 100 en 220°C, waarna de vaste en vluchtige componenten van de reactieproducten worden afgescheiden, waardoor het vloeibare reactieproduct geïsoleerd wordt. Bij temperaturen onder 100°C vindt geen reactie plaats of is deze zo langzaam dat ze economisch niet interessant is. Mengsels van de reagentia geven geen bevredigende polymerisatiesnelheden. Temperaturen boven 220°C kunnen gebruikt worden onder voorwaarde dat er een druk wordt aangebracht om het oplosmiddel in het systeem te houden; temperaturen boven 220°C worden echter niet aanbevolen vanwege de neiging van de producten om bij verhoogde temperaturen donkerder te worden. Het temperatuurtraject, dat de voorkeur verdient, is de refluxtemperatuur van het inerte oplosmiddel dat bij de reactie wordt gebruikt, bijvoorbeeld tussen 120 en 160°C.

De reactietijd kan variëren van 2 tot 10 uur. Het heeft de voorkeur om de reactie gedurende een periode van ten minste 6 uur te laten verlopen. Het heeft de voorkeur om de reagentia te laten reageren totdat een geschikte hoeveelheid van de verkregen fosfonitrilhalogeniden oligomeren zijn met meer dan 2 eenheden. Dit kan eenvoudig worden waargenomen omdat de fosfonitrilhalogenidedimeren niet oplosbaar zijn in de oplosmiddelen. Als het overblijvende reactieproduct dimeren bevat, heeft het de voorkeur dat deze dimeren afgescheiden worden en in een oplosmiddel worden gerefluxeerd, zodat ze in hogere oligomeren worden omgezet, bij voorkeur in aanwezigheid van sporen ammoniumhalogenide. De reactiecondities worden bij voorkeur aangepast om een hoge opbrengst aan onvertakte trimeren en tetrameren te verkrijgen. De opbrengst aan onvertakte fosfonitrilhalogeniden ten opzichte van cyclische fosfonitrilhalogeniden kan vergroot worden door een stoichiometrisch overschot fosforhalogeniden te gebruiken, wat de werkwijze, die de voorkeur verdient, is. Men gebruikt 0,1–1 mol, bij voorkeur 0,3–0,6 mol van het geselecteerde Lewis-zuur voor elke mol fosforpentahalogenide.

Geschikte gechloreerde alifatische of aromatische koolwaterstoffen die als inerte oplosmiddelen gebruikt kunnen worden bij de huidige uitvinding omvatten symmetrisch tetrachloorethaan, monochloorbenzeen, o-dichloorbenzeen en 1,2,4-trichloorbenzeen. De hoeveelheid gechloreerde koolwaterstof die als oplosmiddel wordt gebruikt lijkt niet kritisch te zijn op voorwaarde dat een voldoende hoeveelheid gebruikt wordt om ten minste een gedeelte van de vaste reagentia, dat wil zeggen fosforpentahalogenide en ammoniumhalogenide, op te lossen. De reactiesnelheid neemt natuurlijk aanzienlijk toe als een significant deel van de vaste reagentia in oplossing is. Het gebruik van grote hoeveelheden oplosmiddel wordt echter niet aanbevolen vanwege de noodzaak het oplosmiddel uit het reactieproduct te verwijderen.

De wijze waarop de gewenste polymere gemodificeerde fosfonitrilhalogenideverbinding geïsoleerd wordt, is niet kritisch. Als enig vast materiaal aanwezig is in het reactiemengsel, kan het verwijderd worden volgens elke bekende werkwijze, bijvoorbeeld heetfiltreren, afschenken, centrifugeren enz. De vluchtige componenten, dat wil zeggen het oplosmiddel, kunnen ook volgens bekende werkwijzen, bijvoorbeeld door destillatie, worden verwijderd. Een werkwijze voor het isoleren van de katalysator, die de voorkeur verdient, omvat het verwijderen van het reactie-oplosmiddel en het toevoegen van een ander oplosmiddel waarin alleen de verbindingen, die de meeste voorkeur verdienen, oplossen, bijvoorbeeld dichloormethaan. Andere verbindingen kunnen dan afgefilterd worden. De katalysator volgens de uitvinding kan op bekende wijze in oplossing bewaard worden, bij voorkeur onder een stikstofdek. De concentratie van de katalysator in de oplossing kan variëren tussen 1 en 50 gew.%, bij voorkeur tussen 5 en 20 gew.% omdat dit het gebruik in polymerisatiemethoden vergemakkelijkt.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding kan de katalysator gebruikt worden in een concentratie van 1–500 gew.% dpm gebaseerd op het totale gewicht van de organosiliciumverbindingen. Bij voorkeur gebruikt men 5–150 gew.% dpm (delen per miljoen) meer bij voorkeur 5–50 gew.% dpm. De hoeveelheid katalysator die gebruikt wordt bij de werkwijze volgens de uitvinding kan verminderd worden als de temperatuur waarbij men de organosiliciumverbindingen en de katalysator in contact brengt verhoogd wordt. De werkwijze

volgens de uitvinding kan geschikt worden uitgevoerd bij kamertemperatuur. De temperatuur kan echter ook zo hoog zijn als 250°C. Bij voorkeur is echter het temperatuurtraject 20–150°C, meer bij voorkeur 50–120°C.

Het heeft de voorkeur dat de werkwijze volgens de uitvinding het neutraliseren van de katalysator omvat, omdat dit de stabiliteit van de bereide organopolysiloxanen zal verzekeren. Sporen niet geneutraliseerde katalysator kunnen de organopolysiloxanen nog verder laten condenseren, waardoor de viscositeit van het product toeneemt. Het is echter ook mogelijk dat sporen niet geneutraliseerde katalysator de organopolysiloxanen in een nieuw evenwicht brengen, waardoor de viscositeit van het product afneemt. De neutralisatie kan in ieder stadium van de werkwijze volgens de uitvinding uitgevoerd worden, bijvoorbeeld zodra de gewenste viscositeit van de organopolysiloxanen bereikt is. Neutralisatiemiddelen voor de katalysatoren zijn basische stoffen, bij voorkeur licht basische stoffen, bijvoorbeeld primaire, secundaire of tertiaire aminen, cyclische diaminen, amiden en imiden. Voorbeelden van geschikte neutralisatiemiddelen zijn diëthylamine, propylamine, ammonia en hexamethyldisilazaan, tributylamine, methylmorpholine, piperazine, trisooctylamine, succinamide en succinimide.

De werkwijze volgens de uitvinding maakt de vorming van onvertakte organopolysiloxanen mogelijk evenals de vorming van vertakte organopolysiloxanen. De werkwijze maakt ook de vorming van niet-reactieve organopolysiloxanen, bijvoorbeeld polydialkylsiloxanen met onvertakte trialkylsiloxaaneeindblokken, evenals de vorming van reactieve organopolysiloxanen, bijvoorbeeld die met terminale siliciumgebonden hydroxylgroepen, mogelijk. Organopolysiloxanen die bereid worden volgens de werkwijze volgens de uitvinding hebben bij voorkeur de algemene formule $R^o[R^1_2SiO]_pSiR^1_2R^o$ (5), waarin R^o boven beschreven betekenis heeft, R^1 dezelfde groepen kan zijn als R^o behalve hydroxylgroepen en p een geheel getal is. Het is mogelijk om eenheden van de formule $R^1SiO_{3/2}$ (6) en eenheden van de formule $SiO_{4/2}$ (7) op te nemen in de organopolysiloxanen, waardoor een zekere hoeveelheid vertakkingen in het polymeer wordt veroorzaakt.

Verschillende soorten organosiliciumverbindingen kunnen bij de werkwijze volgens de uitvinding worden gebruikt. Het heeft de voorkeur dat de gebruikte organosiliciumverbindingen gedroogd zijn, in de zin dat alle sporen van water verwijderd zijn. Hoe beter het materiaal gedroogd is, des te beter zal de polymerisatiereactie verlopen. De werkwijze volgens de uitvinding kan bijvoorbeeld een werkwijze zijn voor het bereiden van organopolysiloxanen als boven gedefinieerd door middel van een condensatiereactie. Dit omvat het laten reageren van organosiliciumverbindingen van de algemene formule $HO[R^1_2SiO]_q-H$ (8), waarin R^1 boven beschreven betekenis heeft en q een geheel getal is dat aanzienlijk kleiner is dan p in formule (5), in aanwezigheid van de fosfonitrilhalogenidekatalysator van de algemene formule $[X(PX_2=N)_nPX_3]^+[MX_{(v+1)}]^-$, als boven gedefinieerd. De organosiliciumverbindingen van formule (8) zijn bekend in de stand van de techniek en zijn commercieel verkrijgbare materialen die in de literatuur tot in detail zijn beschreven. De waarde van q kan zo laag als 2 zijn, maar is bij voorkeur voldoende om het organosiloxaan een viscositeit van ten minste 50 mm²/s te geven. Er is geen bovengrens voor de waarde van q , zolang het organosiloxaan nog vloeibaar is bij de temperatuur waarbij de reactie wordt uitgevoerd. Het heeft echter de voorkeur voor de werkwijze volgens de uitvinding om de waarde van q voldoende laag te houden om efficiënt mengen van het reactiemengsel mogelijk te maken. Het viscositeitstraject voor zulke organosiliciumverbindingen (8), dat de voorkeur verdient, is 20–500 mm²/s, het meest bij voorkeur 50–200 mm²/s.

Het is mogelijk om bij de werkwijze volgens de uitvinding reagentia op te nemen die de eindgroepen van de organopolysiloxanen kunnen blokkeren, hetgeen resulteert in organopolysiloxanen van de formule (5), waarin alle R^o -groepen R^1 -groepen zullen zijn. Zulke verbindingen die de eindgroepen kunnen blokkeren zijn silanen of polysiloxanen met een korte keten met één hydrolyseerbare eindgroep, bijvoorbeeld aan silicium gebonden hydroxyl- of alkoxygroepen of verbindingen met twee siliciumatomen, verbonden door een atoom dat het splitsen van het molecuul mogelijk maakt waardoor aan silicium gebonden hydrolyseerbare groepen vrijkomen, bijvoorbeeld disiloxaan met trimethylsilyleindgroepen en disilazaan met trimethylsilyleindgroepen. Geschikte verbindingen om de eindgroepen te blokkeren omvatten R^1_3SiOH , $HO(R^1_2SiO)_aSiR^1_3$, waarin a een waarde heeft van 2–10, $(R^1_3Si)_2O$ en $(R^1_3Si)_2NH$.

Het is ook mogelijk om de polymerisatiereactie als boven beschreven zodanig uit te voeren dat bijvoorbeeld alifatische onverzadigde, aan silicium gebonden groepen, bijvoorbeeld $Si-CH=CH_2$ in het molecuul worden gebracht. Men kan het reactieproduct dan verder laten reageren met verbindingen met aan silicium gebonden waterstofatomen in aanwezigheid van een geschikte katalysator. Geschikte katalysatoren voor dergelijke hydrosilyleringsreacties zijn welbekend in de stand van de techniek en omvatten bijvoorbeeld Pt-verbindingen en -complexen.

Organopolysiloxanen kunnen volgens de werkwijze volgens de uitvinding ook bereid worden door middel van een evenwichtsreactie. In dit geval omvat de werkwijze voor de bereiding van organopolysiloxanen als boven beschreven het laten reageren van organosiliciumverbindingen van de algemene formule

$R^1[R^1_2SiO]_qSiR^1_3$ (9) en/of organosiliciumverbindingen van de algemene formule $[R^1_2SiO]_s$ (10) waarin R^1 boven beschreven betekenis heeft en s een geheel getal voorstelt met een waarde van 3–10 en q een geheel getal voorstelt dat aanzienlijk kleiner is dan p in formule (5) met een fosfonitrilhalogenidekatalysator van de algemene formule $[X(PX_2=N)_nPX_3]^+[MX_{(n+1)}]^-$ als boven beschreven. Organosiliciumverbindingen van de algemene formules (9) en (10) zijn ook welbekend en commercieel verkrijgbare materialen en zijn tot in detail in vele publicaties beschreven.

Door het opnemen van vulstoffen in de reagentia is het mogelijk om samenstellingen te bereiden die organopolysiloxanen en vulstoffen bevatten. Geschikte vulstoffen voor organopolysiloxanen bevattende samenstellingen zijn welbekend en omvatten silica, kwarts, calciumcarbonaat en titaandioxide. Gevulde organopolysiloxaansamenstellingen hebben zeer bruikbare eigenschappen, die hen geschikt maken voor bijvoorbeeld gebruik bij de bereiding van rubbersamenstellingen. Voor gebruik met organosiloxanen gebruikt men bij voorkeur silicavulstoffen die voorbehandeld kunnen worden om een hydrofoob oppervlak te verkrijgen. Het is bijzonder nuttig om, als vulstoffen nodig zijn, onbehandelde silicavulstoffen te gebruiken, omdat geloofd wordt dat zulke vulstoffen bijdragen aan de werkwijze volgens de uitvinding als een soort van cokatalysator.

Nu volgen een aantal voorbeelden die de uitvinding en zijn geschiktheid illustreren. Delen en percentages zijn naar gewicht tenzij anders is aangegeven.

Bereiding van de katalysatoren

20 Katalysator A

2 Delen NH_4Cl , 5 delen PCl_5 en 1 deel $AlCl_3$ werden gemengd en onder een stikstofdeken geroerd bij $180^\circ C$ gedurende 3 uur in 1,1,2,2-tetrachloorethaan als oplosmiddel. Een witte vaste stof werd verkregen die oplosbaar was in dichloormethaan maar niet oplosbaar in diëthylether. Het reactieproduct had de algemene formule $[PCl_3=N-PCl_2=N-PCl_3]^+[AlCl_4]^-$.

25 Katalysator B

Men liet 0,12 mol PCl_5 , 0,08 mol NH_4Cl en 0,04 mol $SbCl_5$ gedurende 3,5 uur reageren in 60 ml sym-tetrachloorethaan bij zijn refluxtemperatuur van $147^\circ C$. Na de reactie werd de oplossing gefiltreerd om onoplosbare verbindingen te verwijderen, gevolgd door het verwijderen van het oplosmiddel onder gereduceerde druk. Een heldergele vloeistof werd verkregen die bij afkoelen langzaam uitkristalliseerde. De resulterende katalysator werd geanalyseerd met behulp van NMR (kernspinresonantie) spectroscopie. Het bleek een 50/50 mengsel te zijn van $[PCl_3=N-PCl_2=N-PCl_3]^+[SbCl_6]^-$ en $[PCl_3=N-(PCl_2=N)-PCl_3]^+[SbCl_6]^-$ terwijl geen $[PCl_6]^-$ anion werd waargenomen.

Katalysator C

De werkwijze voor de bereiding van katalysator B werd herhaald, behalve dat in plaats van $SbCl_5$ $SbCl_3$ gebruikt werd. De resulterende katalysator was een 50/50 mengsel van $[PCl_3=N-PCl_2=N-PCl_3]^+[SbCl_4]^-$ en $[PCl_3=N-(PCl_2=N)_2-PCl_3]^+[SbCl_4]^-$.

Katalysator D

De werkwijze voor de bereiding van katalysator B werd gevolgd, behalve dat na 3 uur de verbindingen van de formule $[PCl_3=N-PCl_3]^+[SbCl_6]^-$, die onoplosbaar waren in dichloormethaan werden afgescheiden. De afgescheiden verbinding werd gerefluxd in sym-tetrachloorethaan om een zuivere verbinding (katalysator D) van de formule $[PCl_3=N-(PCl_2=N)_2-PCl_3]^+[SbCl_6]^-$ te verkrijgen.

Katalysator E

De werkwijze voor de bereiding van katalysator B werd gevolgd, behalve dat de reactie 8 uur duurde. Het resulterende katalysatormengsel bevatte 35% $[PCl_3=N-PCl_2=N-PCl_3]^+[SbCl_6]^-$ en 65% $[PCl_3=N-(PCl_2=N)_2-PCl_3]^+[SbCl_6]^-$.

Vergelijkende katalysator A

Men liet 0,4 mol PCl_5 en 2 mol $NHCl$ samen reageren hetgeen resulteerde in een mengsel van 75% $[PCl_3=N-PCl_2=N-PCl_3]^+[PCl_6]^-$ en 25% $[PCl_3=N-(PCl_2=N)_2-PCl_3]^+[PCl_6]^-$.

Voorbeeld 1

Wanneer 150 dpm van de katalysator A toegevoegd werd aan 1500 g polydimethylsiloxaan met dimethylsilanoleindgroepen met een viscositeit van $100 \text{ mm}^2/\text{s}$ en het mengsel bij een gereduceerde druk van 20 mbar werd geroerd gedurende 15 minuten bij kamertemperatuur ($18^\circ C$), werd een polydimethylsiloxaan verkregen met een zeer hoge viscositeit.

Voorbeeld 2

De katalysatoren B en C werden gebruikt bij de polymerisatie van polydimethylsiloxanen met hydroxyleindgroepen en werden vergeleken met vergelijkende katalysator A. Drie porties van 1500 g polydimethylsiloxaan met dimethylsilanol-eindgroepen met een viscositeit bij 25° van $100 \text{ mm}^2/\text{s}$ werden onder geredu-

ceerde druk gedurende 10 minuten gedroogd om alle sporen water te verwijderen. 12 dpm van katalysator B, 12 dpm van katalysator C en 24 dpm van vergelijkende katalysator A werden onder roeren toegevoegd aan respectievelijk de eerste, de tweede en de derde portie polydimethylsiloxaan. Na slechts 23 minuten, waarvan de eerste 20 een inductieperiode waren, bereikte de eerste portie een viscositeit van 200.000 mm²/s. De tweede portie had een inductieperiode van 18 minuten en had na 21 minuten een viscositeit van 200.000 mm²/s, terwijl de derde portie een inductieperiode van 30 minuten had en een viscositeit van 200.000 mm²/s pas na 35 minuten bereikte.

Voorbeeld 3

Dit voorbeeld toont de verbeterde stabiliteit tegen hitte van polymeren die bereid zijn met behulp van katalysatoren volgens de uitvinding die geneutraliseerd zijn met behulp van aminen. De resultaten worden vergeleken met de stabiliteit van polymeren die bereid zijn met de traditionele polymerisatiekatalysator KOH en geneutraliseerd met CO₂. Men bereidde 4 porties polydimethylsiloxanen. Porties 1 en 2 gebruikten 35 dpm van katalysator B bij kamertemperatuur, terwijl de porties 3 en 4 KOH als katalysator gebruikten. Porties 1 en 2 werden geneutraliseerd met diëthylamine toen ze een viscositeit van 41.000 respectievelijk 14.000 mm²/s bereikten. Porties 3 en 4 werden geneutraliseerd met CO₂ nadat ze een viscositeit van 40.000 respectievelijk 14.200 mm²/s bereikt hadden. Vervolgens werden alle porties gedurende een periode van tot aan 122 uur opgeslagen bij 160°C en vervolgens werd de viscositeit bepaald. Zoals blijkt uit de volgende tabel was de viscositeit van de porties 1 en 2 veel stabielere dan die van de porties 3 en 4.

20

TABEL

Viscositeit in mm ²				
Tijd (uren)	Portie 1	Portie 2	Portie 3	Portie 4
0	41.000	14.000	40.800	14.200
22	51.500	—	80.000	25.500
29,5	—	—	99.000	30.700
45	51.500	—	300.000	73.500
70	—	20.000	500.000	122.000
122	63.500	—	—	—

Voorbeeld 4

40 kg polydimethylsiloxaan met dimethylsilanoleindgroepen werd gemengd met 50 dpm van katalysator B en men liet het mengsel bij een temperatuur van 80°C gedurende 5 minuten reageren, waarna 60 dpm diëthylamine werd toegevoegd om de katalysator te neutraliseren. Een viscositeit van 300.000 mm²/s werd verkregen.

Voorbeeld 5

Katalysator D en katalysator E werden elk gemengd met 40 g polydimethylsiloxaan met dimethylsilanol eindgroepen in een concentratie van 12 dpm en men liet het mengsel reageren bij 50°C en een druk van 20 mbar. De reactie verliep sneller bij katalysator E, hetgeen aantoont dat de aanwezigheid van een verbinding met de formule $[\text{PCl}_3=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_3]^+[\text{SbCl}_6]^-$ de katalytische activiteit van de katalysator verbetert.

Voorbeeld 6

45 40 g octamethylcyclotetrasiloxaan werd samen met 120 dpm van katalysator E in een reactievat gebracht. Na 4 uur reageren bij 140°C bij atmosferische druk was bijna 50% van het cyclisch siloxaan omgezet in polydimethylsiloxanen met langere ketens, hetgeen aantoont dat de katalysator volgens de uitvinding ook een actieve herrangschikkingskatalysator is.

Voorbeeld 7

50 3000 g polydimethylsiloxaan met hydroxyleindgroepen met een viscositeit van 100 mm²/s gemeten bij 25°C en 300 g polydimethylsiloxaan met vinyleindgroepen met een viscositeit van 450 mm²/s bij gemeten bij 25°C reageerden met 48 dpm van katalysator E bij 20°C onder een gereduceerde druk van 20 mmHg. Na 26 minuten werd een polydimethylsiloxaan met vinyleindgroepen verkregen dat een viscositeit had bij 25°C van 320.000 mm²/s.

Voorbeeld 8

Men liet 50 delen polydimethylsiloxaan met hydroxyleindgroepen met een viscositeit bij 25° van 100 mm²/s en 50 delen van een polydimethylsiloxaan met trimethylsiloxaan-eindgroepen met een viscositeit bij

25°C van 50 mm²/s reageren met 48 dpm van katalysator E bij kamertemperatuur. Het eerste deel van de reactie toonde een toename van de viscositeit als gevolg van de condensatie van silanolgroepen, en het tweede deel toonde een opnieuw in evenwicht komen van het reactiemengsel, hetgeen resulteerde in een uiteindelijk polydimethylsiloxaanpolymeer met een viscositeit van 400 mm²/s en een overblijvende 4% van de polymeren met silanolgroepen.

Voorbeeld 9

Men liet 70 delen polydimethylsiloxaan met hydroxyleindgroepen met een viscositeit bij 25°C van 100 mm²/s en 30 delen polydimethylsiloxaan met trimethylsiloxaan eindgroepen met een viscositeit bij 25°C van 100 mm²/s reageren met 48 dpm van katalysator E bij kamertemperatuur. Het eerste deel van de reactie toonde een toename van de viscositeit, als gevolg van condensatie van de silanolgroepen, en het tweede deel toonde een opnieuw in evenwicht komen van het reactiemengsel hetgeen resulteerde in een uiteindelijk polydimethylsiloxaanpolymeer met een viscositeit van 1000 mm²/s en 5% cyclosiloxanen.

Voorbeeld 10

Men liet 40 kg polydimethylsiloxaan met hydroxyleindgroepen met een viscositeit bij 25°C van 100 mm²/s en 50 dpm van katalysator E bij 100°C gedurende 5 minuten reageren onder een gereduceerde druk (20 mm Hg), waarna de katalysator werd geneutraliseerd met 60 dpm diëthylamine. Het uiteindelijke polymeer had een viscositeit bij 25°C van 300.000 mm²/s.

Voorbeeld 11

Men liet 35 kg polydimethylsiloxaan met hydroxyleindgroepen met een viscositeit bij 25°C van 100 mm²/s en 35 dpm van katalysator E reageren bij 100°C gedurende 5 minuten onder een gereduceerde druk (20 mm Hg), waarna de katalysator werd geneutraliseerd met 40 dpm diëthylamine. Het uiteindelijke polymeer was een helder bij verhitting stabiel polymeer met een viscositeit bij 25°C van 43.000 mm²/s waarin minder dan 1% cyclische siloxanen aanwezig waren.

Voorbeeld 12

Men liet 1920 g polydimethylsiloxaan met hydroxyleindgroepen met een viscositeit bij 25°C van 100 mm²/s reageren met 1,22 g vinylmethyldecasiloxaan met hydroxyleindgroepen en 2,8 g dimethylpolysiloxaan met vineyleindgroepen dat ongeveer 8% vinylgroepen bevatte en 48 dpm katalysator E bij 22°C gedurende 1 uur onder een gereduceerde druk (20 mm Hg) om een vinylmethyldimethylcopolymeer te verkrijgen met een viscositeit van 3100 mm²/s met een stabiliteit gemeten door middel van thermogravimetrische analyse van ongeveer 600°C.

Voorbeeld 13

Men liet 1890 g polydimethylsiloxaan met hydroxyleindgroepen met een viscositeit bij 25°C van 100 mm²/s, 0,71 g van een vinylmethyltetrasiloxaan met hydroxyleindgroepen, 2,8 g dimethylpolysiloxaan met vineyleindgroepen dat ongeveer 8% vinylgroepen bevatte en 48 dpm van katalysator E reageren gedurende 20 minuten bij 50°C onder gereduceerde druk (20 mm Hg) hetgeen resulteerde in een vinylmethyldimethylcopolymeer met een viscositeit van 2500 mm²/s. Nadat men het polymeer gedurende 24 uur bij 160°C liet verouderen, werden geen veranderingen in de viscositeit waargenomen.

40 Conclusies

1. Werkwijze voor de bereiding van organopolysiloxanen door één of meer organosiliciumverbindingen, die ten minste één eenheid met de algemene formule $R^{\circ}_aSiO_{(4-a)/2}$ (1) bevatten, waarin R° een waterstofatoom, een hydroxylgroep, een koolwaterstofgroep met 1–18 koolstofatomen, een gesubstitueerde koolwaterstofgroep met 1–18 koolstofatomen of een koolwaterstofoxygroep met maximaal 18 koolstofatomen voorstelt, en a een getal van 0–4 is, in aanraking te brengen met een fosfonitrilhalogenidekatalysator, met het kenmerk, dat de fosfonitrilhalogenidekatalysator de algemene formule $[X(PX_2=N)_nPX_3]^+[MX_{(v+1)}]^-$ heeft, waarin X een halogeenatoom voorstelt, M een element voorstelt met een elektronegativiteit van 1,0–2,0 op de schaal van Pauling, n een geheel getal van 1–8 is, en v de valentie van oxidatiestaat van M is.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat in de fosfonitrilhalogenidekatalysator elke X een chlooratoom voorstelt.
3. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat in de fosfonitrilhalogenidekatalysator n de waarde 2–4 heeft.
4. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat in de fosfonitrilhalogenidekatalysator M zodanig wordt gekozen dat het verschil in elektronegativiteit op de schaal van Pauling tussen M en het fosforatoom uit het kation van de katalysator maximaal is.
5. Werkwijze volgens één der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat de fosfonitrilhalogenidekataly-

sator gebruikt wordt in een verhouding van 1–500 gew. dpm gebaseerd op het gewicht van de organosiliciumverbindingen.

6. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat de fosfonitrilhalogenidekatalysator gebruikt wordt in een verhouding van 5–50 gew. dpm gebaseerd op het gewicht van de organosiliciumverbindingen.

7. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat deze ook de neutralisatie van de fosfonitrilhalogenidekatalysator met een basisch materiaal omvat nadat de gewenste organopolysiloxanen bereid zijn.