



F1000103979B



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 103979 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 29.10.1999

(51) Kv.lk.6 - Int.kl.6

C 08G 77/38, 77/08

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 930965

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 04.03.1993

(24) Alkuperäpäivä - Löpdag 04.03.1993

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 07.09.1993

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

06.03.1992 DE 4207212 P

(73) Haltija - Innehavare

1. GE Bayer Silicones GmbH & Co.KG, Falkenberg 1, 40699 Erkrath, Germany, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Weber, Wilhelm, Heinrich-von-Kleist-Strasse 10, 5090 Leverkusen 1, Germany, (DE)

2. Sockel, Karl-Heinz, Elisenstrasse 13, 5090 Leverkusen 1, Germany, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Kolster Oy Ab, Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Menetelmä organyylioksipääteryhmiä sisältävien polysiloksaanien valmistamiseksi
Förfarande för framställning av polysiloxaner med terminala organyloxigrupper**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee menetelmää triorganyylioksisilyyli- tai organodiorganylioksisilylipääteryhmiä sisältävän polydiorganosiloksaanin valmistamiseksi saattamalla α, ω -dihydroksipolydiorganosiloksaani reagoimaan tetraorganylioksisilaanin tai organotriorganylioksisilaanin kanssa katalyyttisten alkalihydroksidi-, alkalialkoholaatti- ja/tai alkalisisilanolaaattimäärien läsnä ollessa, jolloin reaktio toteutetaan vähintään yhden reaktiojärjestelmään liukenevan alkalisuolan läsnä ollessa.

Uppfinningen avser ett förfarande för framställning av med triorganyloxisilyl eller organo-diorganyloxisilyl ändad poly(diorganosiloxan) genom omsättning av α, ω -dihydroxipoly(diorganosiloxan) med tetraorganyloxisilan eller organo-triorganyloxisilan i närvaro av alkalihydroxider, alkalialkoholater och/eller alkalisisanolater i katalytiskt aktiva mängder, varvid omsättningen utföres i närvaro av ytterligare, åtminstone ett i omsättningssystemet lösligt alkaliskt.

Menetelmä organyylioksisipääteryhmiä sisältävien polysiloksaanien valmistamiseksi

Triorganyylioksisilyyli- tai organodiorganyylioksisilyylipääteryhmiä sisältävät poly(diorganosiloksaanit) kovettuvat veden, erityisesti ilman kosteuden, ja katalyyttien läsnä ollessa elastomeeriseksi silikoneiksi. Ne muodostavat siten perusaineksen huoneenlämpötilassa silloittuville yksikomponenttisille saumaus- ja muovausmassoille (RTV 1 K -massoille).

Di- tai triorganyylioksisilyylipoly(diorganosiloksaaneja) valmistetaan tavallisesti saattamalla α, ω -dihydroksipoly(diorganosiloksaanit) reagoimaan tetraorganyylioksisilaanien tai triorganyylioksisilaanien kanssa emäkсистen katalyyttien tai katalyyttijärjestelmien läsnä ollessa.

Mainitunlaisia katalyyttejä tai katalyyttijärjestelmiä ovat seuraavat: amiinit (EP-hakemusjulkaisu 21 859 ja EP-hakemusjulkaisu 69 256), hydroksyyliamiinijohdannaiset (EP-hakemusjulkaisu 70 786), ammoniumkarbamaatit (DE-hakemusjulkaisu 3 523 206) ja amiinien ja karboksyylihapojen seos (EP-hakemusjulkaisu 137 883).

Mainitut katalyyttijärjestelmät edustavat kompromissejä, joilla on joukko haittapuolia. Ne vaativat pitkiä reaktioaikoja ja/tai korotettuja lämpötiloja. Useimmiten tarvitaan olennaisia määriä katalyyttiä, joka on vaikea jälleen poistaa reaktioseoksista, niin että joudutaan hyväksymään tuotteen epätoivottavia muuntumisia.

Sinänsä toivottua hyvin tehokkaiden alkalihydroksidien käyttöä, jotka aineet ovat sangen tehokkaita mainitun reaktion (pääteryhmien suojauksen) suhteen, estää se, että ne saavat epätoivottavana sivureaktion aikaan polymeerin toisiintumisia. Ne voivat johtaa ketjun pilkkoutumiseen ja lopulta haaroittuneisiin polysiloksaaneihin, joissa on alkoksyyli-ryhmä kussakin pääteasemassa olevassa piiatomis-

sa. Tällaiset pääteryhmät ovat vähäisen reaktiokykynsä vuoksi kuitenkin soveltumattomia RTV 1 K -massojen valmistukseen.

5 Niinpä on jo ehdotettu alkalihydroksikatalyyttien neutralointia reaktion päättymisen jälkeen lisäämällä happoja tai happoja vapauttavia aineita (EP-hakemusjulkaisu 457 693, EP-hakemusjulkaisu 468 239) epätoivottavan sivureaktion keskeyttämiseksi vielä ajoissa. Tällainen menetelytapa asettaa kuitenkin erityisesti teollisessa mitassa
10 toteuttavien reaktoiden yhteydessä huomattavia vaatimuksia, jotka ovat teknisesti vaikeita täyttää.

Nyt on havaittu, että epätoivottavaa sivureaktiota voidaan ehkäistä tai hidastaa siinä määrin, että käytettävissä on riittävästi aikaa alkalihydroksidikatalyytin
15 neutraloimiseksi, kun pääteryhmien suojausreaktion aikana on läsnä suurin piirtein neutraaleja, reaktioväliaineeseen riittävästi liukenevia alkalisuoloja.

Tämä keksintö koskee siten menetelmää triorganyylioksisilyyli- tai organodiorganylioksisilyylijääteryhmiä
20 sisältävän poly(diorganosiloksaanin) valmistamiseksi saat- tamalla α, ω -dihydroksipoly(diorganosiloksaani) reagoimaan tetraorganyylioksisilaanin tai organotriorganyylioksisilaanin kanssa katalyyttisten alkalimetallihydroksidi-, alkalimetallialkoholaatti- ja/tai alkalimetallisilanolaat-
25 timäärien läsnä ollessa, jolle menetelmälle on tunnus- omaista, että reaktio toteutetaan vähintään yhden reaktio- järjestelmään liukenevan alkalimetallisuolan ollessa li- säksi läsnä, ja alkalimetallisuoloina käytetään

30 mahdollisesti substituoidun lineaarisen, haaroittu- neen tai syklisen, 1 - 30 C-atomia sisältävän alkyylakar- boksyylihapon tai polykarboksyylihapon alkalimetal- lisuoloja, tai

35 mahdollisesti substituoidun aromaattisen karboksyy- lihapon alkalimetallisuoloja, tai yleisen kaavan $R^6-O(CO)OMe$ mukaisia hiilihapon puo-

n on luku 0 tai 1.

Organyylioksisilaania käytetään 1 - 20, edullisesti 1 - 10, erityisen edullisesti 1,5 - 6 moolia polymeerin I OH-ekvivalenttia kohden. Myös tri- ja tetrafunktionaalisten organyylioksisilaanien seoksia voidaan käyttää.

15 Me on Li, Na, K tai Cs, edullisesti Na tai K,

R^5 on metyyliryhmä,

Katalyyttiä käytetään sellaisina pitoisuuksina, että reaktioseoksessa on 0,5 - 1 000 ppm alkalimetallioneja polymeeristä I laskettuna. Pitoisuudet 0,5 - 10 ppm ovat riittäviä, kun raaka-aineet eivät sisällä happamia aineosia. Käytännössä ovat katalyytteinä edullisia alkalimetalli-ionipitoisuudet 20 - 200 ppm.

Katalyytin kanssa käytetään edullisesti jonkin ver-
ran alkoholia liuotteena. Edullisesti käytetään samaa al-
30 koholia, kuin mitä muodostuu reaktiossa. Erityisen edulli-
nen on kuitenkin metanoli, koska metanolin yhteydessä vär-
jäytymisvaara on vähäinen katalyyttijärjestelmän säilytyk-
sen yhteydessä. Liuotteena käytettävän alkoholin määrä ei
ole ratkaiseva. Yleensä määrät 0,1 - 3 paino-% polymeeris-
35 tä I laskettuna ovat riittäviä. Suuremmista alkoholimää-
ristä ei ole haittaa.

Epätoivottavan sivureaktion hidastamiseen käytetään keksinnön mukaisesti "antikatalyyttinä" alkalimetallisuola. Soveltuvia ovat alkalimetallien suolat mahdollisesti substituoidun, lineaarisen, haaroittuneen tai syklisen, 1 - 30 C-atomia sisältävän alkyylikarboksyylihapon tai polykarboksyylihapon kanssa, tai mahdollisesti substituoidun aromaattisen karboksyylihapon kanssa, sekä yleisen kaavan $R^6-O(CO)OMe$ mukaiset hiilihapon puoliesterien alkalimetallisuolat, yleisen kaavan R^7-SO_2-OMe mukaiset aryyli- tai alkyylisulfonylisonihapon alkalimetallisuolat sekä yleisen kaavan $R^8-PO-(OMe)_2$ mukaiset aryyli- tai alkyylifosfonylisonihapon alkalimetallisuolat, jolloin

R^6 , R^7 tai R^8 on alifaattinen tai aromaattinen, mahdollisesti substituoitu hiilivetyryhmä, jossa on 1 - 10 hiiliatomia, ja

Me tai alkalimetalli on Li, Na, K tai Cs, edullisesti Na tai K.

"Antikatalyyttiä" käytetään edullisesti vähintään 1 mooli antikatalyyttiä 4 moolia kohden katalyyttiä. Antikatalyyttimäärän yläraja ei ole rajoitettu reaktion suhteen. Ylisuuret määrät ovat kuitenkin epätoivottavia tuotteeseen jäämisen suhteen. Antikatalyytin määrän ei tulisi edullisesti olla suurempi kuin 4 mol/mol katalyyttiä. Antikatalyytin ja katalyytin välinen moolisuhde on erityisen edullisesti 2:1 - 1:2.

Alkalimetalli-ionien tehokkuus polysiloksaanien toisiintumisen suhteen ei rajoitu tässä kuvattuun reaktioon. Keksinön mukainen "antikatalyytti" on siksi yleisesti tehokas pyrittäessä välttämään alkalimetalliemästen läsnäolon aiheuttamia polysiloksaanien epätoivottavia toisiintumisreaktioita alkoksisilaanien läsnä ollessa.

Keksinnön kohteena on siten myös patenttivaatimuksessa 2 määritelty katalyyttijärjestelmä, joka koostuu katalyytistä ja antikatalyytistä, ja joka voidaan lisätä reaktioseokseen halutussa muodossa. Voidaan esimerkiksi sekoittaa ensin funktionaalisia OH-ryhmiä sisältävä polyorganosiloksaani organyylioksisilaanin kanssa ja lisätä

sen jälkeen ensin antikatalyytti ja sitten katalyytti. Samoin voidaan ensin sekoittaa antikatalyytti funktionaalisia OH-ryhmiä sisältävän polydiorganosiloksaanin kanssa ja sekoittaa katalyytti erikseen organyylioksisilaanin kanssa ja sekoittaa sen jälkeen nämä kaksi reaktiokumppania keskenään.

Katalyyttijärjestelmä, joka koostuu katalyytistä, alkoholista, antikatalyytistä ja osasta reaktioon tarkoitettua organyylioksisilaania, on edullinen.

10 Alkalimetallisuolojen täytyy olla riittävän hyvin käytettävään alkoholiin tai alkoholin ja organyylioksisilaanin seokseen liukenevia. Suolan alkalimetalli voi olla eri kuin emäksen. On kuitenkin edullista käyttää samaa metallia. Natrium ja kalium ovat erityisen edullisia. Kum-
15 paa näistä kahdesta metallista käytetään, riippuu alkoksisilaanin (II) reaktiivisuudesta. Heikosti reaktiivisille silaneeille ovat suositeltavia kalium- tai jopa cesiumyhdisteet. Reaktiivisilla silaaneilla, ennen kaikkea metoksisilaaneilla, tehtävään funktionalisointiin on edullista
20 käyttää natriumyhdisteitä.

Suoloiksi soveltuvat esimerkiksi alkyylikarboksyylihappojen, muurahaishappo mukaan luettuna, suolat. Edullisia ovat etikkahapon tai 2-etyyliheksaanihapon suolat. Myös aromaattisten karboksyylihappojen, kuten bentsoehapon
25 tai metyylibentsoehapon, suolat ovat soveltuvia. Polykarboksyylihappojen suolat ovat usein niukkaliukoisempia kuin monokarboksyylihappojen suolat. Edullista on kuitenkin käyttää esimerkiksi puoliesterien suoloja, esimerkiksi maleiinihapon puoliesterien suoloja.

30 Käytännön kannalta voi hiilihapon puoliesterien suolojen käyttö olla erityisen kiintoisaa. Niiden muodostamista alkalialkoholaateista ja hiilidioksidista on kuvattu [W. Behrendt, G. Gattow ja M. Dräger, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 397 (1973) 237 - 246].
35 Niiden yhteydessä on kyse veden suhteen herkistä ja termisesti labiileista aineista. Huoneenlämpötilaolosuhteissa

ne ovat kuitenkin stabiileja. Funktionalisointia seuraavan neutraloinnin yhteydessä ne hajoavat muodostaen hiilidioksidia, eikä niistä jää järjestelmään ylimääräisiä vieraita ioneja. Mainitunlaisen katalyyttiliuoksen valmistamiseksi on tarkoituksenmukaista jakaa alkali-alkoholaatin liuos alkoholissa ja mahdollisesti alkoksisilaanissa kahtia, johtaa toiseen puoliskoon CO_2 :a kyllästyspisteeseen asti ja yhdistää kyseiset kaksi liuosta.

Muita soveltuvia suoloja ovat alkyyli- tai aryyli-sulfonihappojen, edullisesti bentseeni- tai tolueenisulfonihapon, alkalimetallisuolat. Myös perfluorialkaanisulfonihappojen suoloja voidaan käyttää.

Muita soveltuvia suoloja ovat fosfonihappojen alkalimetallisuolat, esimerkiksi metyyli- fosfonihapon tai fenyyli- fosfonihapon alkalimetallisuolat.

Keksinnön kohteena on myös edellä määriteltujen, reaktiojärjestelmään liukenevien alkalimetallisuolojen käyttö antikatalyytteinä.

Keksinnön mukaiset katalyyttijärjestelmät voivat sisältää emästä ja suolaa moolisuhteessa 4:1 - 1:4. Suhde on erityisen edullisesti 2:1 - 1:2. Suhteen valinnan kannalta on kuitenkin tärkeää tietää polymeerin (I) koostumus. Polymeerin kaikki pieninä pitoisuuksina esiintyvät emäksiset ja happamat aineosat vaikuttavat tarvittaviin määriin ja määräsuhteisiin. Kaupallisesti saatavissa olevat polydimetyylisiloksaanit sisältävät esimerkiksi happamia fosfaatteja. Tällaiset fosfaatit, joita voidaan yksinkertaistetusti kuvata esimerkiksi kaavalla KH_2PO_4 , kuluttavat emästä, esimerkiksi alkalimetallialkoholaattia, katalyyttijärjestelmästä. Se merkitsee, että alkalimetallihydroksidin tai alkalimetallialkoholaatin määrää täytyy suurentaa vastaavasti. Sama koskee alkoksisilaanin happamia aineosia, esimerkiksi synteessin aiheuttamia HCl -jäännöksiä. Keksinnön mukaisten katalyyttijärjestelmien etuna ei ole pelkästään polymeerin epätoivottavien toisiintumisten vähentäminen, vaan niillä on myös kyky tasoittaa raaka-aineessa esiintyviä vaihteluja. Tällä tavalla taataan sa-

manlaisena pysyvä menettelyn eteneminen, kun pieninä pitoisuuksina esiintyvien happamien aineosien pitoisuudet käytettävissä raaka-aineissa vaihtelevat.

5 Alkoksisilaanina käytetään edullisesti samaa yhdistettä, kuin millä polysiloksaani (I) funktionalisoidaan.

Katalyyttijärjestelmän valmistuksessa täytyy toimia kuivan suojakaasun alla. Erityisesti on vältettävä hiilidioksidin kontrolloimatonta tuloa järjestelmään. On erityisen edullista liuottaa kiinteä alkalimetallihydroksidi alkoksisilaanin ja alkoholin seokseen ja annostella sitten 10 varovasti joukkoon alkalimetallisuolaa vastaava vapaa happo.

Toisessa valmistustavassa lähdetään esimerkiksi natriummetylaatin metanoliliuoksesta, johon lisätään suola 15 tai vapaa happo. Tässä tapauksessa voidaan luopua alkoksisilaanin lisäämisestä.

Funktionalisoinnin tekemiseksi voidaan luonnollisesti myös käyttää alkupanoksena suolaa yhdessä polymeerin ja alkoksisilaanin ja mahdollisesti alkoholin kanssa ja 20 annostella joukkoon pelkkä emäsluos. Tämä menettelytapa aiheuttaa kuitenkin useimmiten liukenevuusongelmia ja vaikeampi toteuttaa.

Keksinnön mukaisten katalyyttijärjestelmien etuna on, että ne katalysoivat nopeasti haluttua pääteryhmiä 25 suojausreaktiota. Pääteryhmiä suojausreaktio voidaan siis toteuttaa huoneenlämpötilassa lyhyessä ajassa. Polymeerin epätoivottava toisiintuminen hidastuu kuitenkin voimakkaasti verrattuna pelkkien alkalimetallihydroksidien tai alkalimetallialkoholaattien käyttöön. Tämä hidastuminen 30 helpottaa menettelyn ohjaamista funktionalisoinnin yhteydessä, koska emäksisen katalyytin neutralointiin on käytettävissä pitkä aika ja epätoivottavat sivureaktiot voidaan pitkälti välttää myös sangen reaktiivisten alkoksisilaanien ollessa kyseessä. Tämä menetelmä mahdollistaa erityisesti RTV 1 K -massojen valmistuksen funktionaalisia 35 OH-ryhmiä sisältävistä polydimetyylisiloksaaneista yksiatamiämenetelmällä.

Seuraavien esimerkkien tehtävänä on valaista keksintöä lähemmin.

Ellei toisin mainita, kokeisiin käytettiin OH-pääteistä polydimetyylisiloksaania, jonka viskositeetti oli 18 Pa·s ja joka oli valmistettu happoaktivoidun bentonitin avulla. Tällä tavalla valmistettu polysiloksaani ei sisältänyt happamia eikä emäksisiä hivenaineosia. Reaktiivisten ryhmien määrä oli 0,006 mol SiOH:a/100 g polymeeriä. Käytetyt alkoksisilaanit sisälsivät alle 50 ppm hydrolysoitavissa olevaa klooria.

Esimerkki 1

Valmistettiin seuraavat katalyyttiliuokset:

Liuos A:

Liuotettiin kuivassa argonatmosfäärissä 0,6 g kiinteää natriummetylaattia 38 g:aan vedetöntä metanolia ja johdettiin liuokseen lämpötilassa 23 °C kaasumaista CO₂:a kyllästystypisteeseen asti.

Liuos B:

Liuotettiin kuivassa argonatmosfäärissä 0,6 g kiinteää natriummetylaattia 38 g:aan vedetöntä metanolia.

Liuos C (katalyyttijärjestelmä):

Yhdistettiin 10 g liuosta A ja 10 g liuosta B kuivassa argonatmosfäärissä.

Lisättiin 500 g:aan OH-pääteryhmiä sisältävää polydimetyylisiloksaania, jonka viskositeetti oli 18 Pa·s, kuivan typen alla 25 g metyyli(trimetoksisilaania. Lisättiin sekoittaen lämpötilassa 23 °C 0,84 g liuosta C (katalyyttijärjestelmää).

Seoksen viskositeettia seurattiin noin 60 min:n ajan (taulukko 1).

Suuresta alkoksisilaaniylimäärästä huolimatta ei seoksen viskositeetti muuttunut 10 min:n aikana. Tämä tarkoittaa, ettei tapahtunut polymeerin rungon muuttumista.

Yritys toistettiin, ja toteutettiin 10 min:n reaktioajan jälkeen seuraava SiOH-ryhmätesti:

100 massaosaan tutkittavaa seosta lisättiin 5 mas-

saosaa testiliuosta. Tämä liuos oli valmistettu liuottamalla ilman kosteudelta suojattuna 20 % dibutyylitinaoksidia tetraetoksisilaaniin lämpötilassa 100 °C. Testiliuoksen lisäämisen jälkeen tapahtuva geeliytymiseen johtava viskositeetin nopea nousu on tulkittava osoitukseksi OH-pääteryhmiä sisältävän polysiloksaanin SiOH-ryhmien epätäydellisestä reagoinnista:

Merkittävää geeliytymistä ei tapahtunut. Haluttu pääteryhmien suojaus oli siten tapahtunut.

10 **Vertailuesimerkki 1a**

Esimerkki 1 toistettiin käyttämällä liuoksen C sijasta 0,42 g liuosta B. Viskositeetin muuttuminen on nähtävissä taulukosta 1.

15 Viskositeettiluvuista käy ilmi, että viskositeetti oli laskenut merkittävästi jo 10 min:n reaktioajan jälkeen. Se merkitsee, että toisiintumisreaktiot olivat jo vaikuttaneet polymeerin runkoon.

Vertailuesimerkki 1b

20 Esimerkki 1 toistettiin käyttämällä liuoksen C sijasta 0,42 g liuosta A (taulukko 1). Viskositeetti ei muuttunut koko tunnin kestäneen tarkkailun aikana. SiOH-ryhmätesti oli positiivinen 10 min:n reaktioajan kuluttua. Tämä merkitsee, että läsnä oli vielä olennaisia määriä SiOH-ryhmiä.

Taulukko 1

Viskositeettiluvut vastaavat mittauslaitteen asteikkoja

Aika (min)	Suhteellinen viskositeetti [lukema asteikolla]			
5		Koe 1	Vertailukoe 1a	Vertailukoe 1b
	0	17,5	17,5	17,5
	10	17,5	13,5	17,5
	16	16,5	11,5	17,5
	21	15,5	-	17,5
10	27	-	9,5	-
	30	-	8,5	17,5
	33	-	8,0	-
	39	13,5	-	-
	47	12,5	-	17,5
15	62	-	4,5	-
	78	9,5	-	17,5

Esimerkki 2

20 Liuotettiin 10 g 2-etyyliheksaanihappoa 90 g:aan kuivaa metanolia. Yhdistettiin 0,42 g tätä liuosta 2 g:n kanssa esimerkin 1 mukaista liuosta B, jolloin saatiin liuos D.

25 Liuotettiin 10 g natriumasetaattia 90 g:aan kuivaa metanolia. Yhdistettiin 0,24 g tätä liuosta 1 g:n kanssa esimerkin 1 mukaista liuosta B, jolloin saatiin liuos E.

30 Liuotettiin 10 g p-tolueenisulfonihappoa 90 g:aan kuivaa metanolia. Yhdistettiin 0,22 g tätä liuosta 2 g:n kanssa liuosta, joka sisälsi 0,68 g natriummetylaattia 100 g:ssa kuivaa metanolia, jolloin saatiin liuos F.

35 Toteutettiin koe 1 käyttämällä liuosta D - F liuoksen C sijasta. Taulukossa 2 esitetään viskositeetin muuttuminen reaktioajan ja käytettyjen katalyyttijärjestelmämäärien funktiona.

35 Geeliytymistesti ei osoittanut yhdessäkään kolmesta tapauksesta 10 min:n reaktioajan jälkeen merkittävää viskositeetin nousua. Tämä merkitsee, että pääteryhmien suojaus oli onnistunut olennaisilta osiltaan.

Taulukko 2

Viskositeettiluvut vastaavat mittauslaitteen asteikkoja

Aika (min)	Suhteellinen viskositeetti (lukema asteikolla)		
	Liuos D	Liuos E	Liuos F
5			
	0	18,5	17,5
	6	-	17,5
	7	19,0	-
	8	-	17,5
10	11	-	17,0
	15	-	16,5
	16	18,5	-
	22	-	15,5
	27	-	16,0
15	30	-	14,5
	33	-	15,5
	43	-	14,5
	48	-	14,5
	61	15,0	-
20	79	-	11,5
	108	14,5	-
	110	-	12,0

25	Käytetyt katalyytti-järjestelmä-määrät	1,0 g	0,51 g	2,2 g
----	--	-------	--------	-------

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä triorganyylioksisilyyli- tai organodi-
organyylioksisilyylipääteryhmiä sisältävän poly(diorgano-
5 siloksaanin) valmistamiseksi saattamalla α, ω -dihydroksipo-
ly(diorganosiloksaani) reagoimaan tetraorganyylioksisilaa-
nin tai organotriorganyylioksisilaanin kanssa katalyyttis-
ten alkalimetallihydroksidi-, alkalimetallialkoholaatti
ja/tai alkalimetallisilanolaattimäärien läsnä ollessa,
10 t u n n e t t u siitä, että reaktio toteutetaan vähintään
yhden reaktiojärjestelmään liukenevan alkalimetallisuolan
ollessa lisäksi läsnä, ja alkalimetallisuoloina käytetään
mahdollisesti substituoidun, lineaarisen, haaroit-
tuneen tai syklisen, 1 - 30 C-atomia sisältävän alkyli-
15 karboksyylihapon tai polykarboksyylihapon alkalimetallisuoloja, tai
mahdollisesti substituoidun aromaattisen karboksyyli-
hapon alkalimetallisuoloja, tai
yleisen kaavan $R^6-O(CO)OMe$ mukaisia hiilihapon puo-
20 liesterien alkalimetallisuoloja, tai
yleisen kaavan R^7-SO_2-OMe mukaisia aryyli- tai al-
kyylisulfonihapon alkalimetallisuoloja, tai
yleisen kaavan $R^8-PO-(OMe)_2$ mukaisia aryyli- tai al-
kyylifosfonihapon alkalimetallisuoloja,
25 jolloin
 R^6, R^7 tai R^8 on alifaattinen tai aromaattinen, mah-
dollisesti substituoitu hiilivetyryhmä, jossa on 1 - 10
hiiliatomia, ja
Me tai alkalimetalli on Li, Na, K tai Cs, edulli-
30 sesti Na tai K.
2. Katalyyttijärjestelmä α, ω -dihydroksipoly(diorga-
nosiloksaanin) saattamiseksi reagoimaan organotri- tai
tetraorganyylioksisilaanin kanssa, t u n n e t t u sii-
tä, että se sisältää katalyyttinä alkalimetallihydrokse-
35 ja, alkalimetallialkoholaatteja ja/tai alkalimetall-

lisilanolaahteja ja antikatalyyttinä epätoivottavien sivu-reaktioiden estämiseksi reaktiojärjestelmään liukenevaa alkalimetallisuolaa, jolloin alkalimetallisuolana käytetään

- 5 mahdollisesti substituoidun, lineaarisen, haaroituneen tai syklisen, 1 - 30 C-atomia sisältävän alkyyli-karboksyylihapon tai polykarboksyylihapon alkalimetallisuoloja, tai
- 10 mahdollisesti substituoidun aromaattisen karboksyylihapon alkalimetallisuoloja, tai
- yleisen kaavan $R^6-O(CO)OMe$ mukaisia hiilihapon puoliesterien alkalimetallisuoloja, tai
- yleisen kaavan R^7-SO_2-OMe mukaisia aryyli- tai alkyylisulfonihapon alkalimetallisuoloja, tai
- 15 yleisen kaavan $R^8-PO-(OMe)_2$ mukaisia aryyli- tai alkyylifosfonihapon alkalimetallisuoloja, jolloin
- R^6 , R^7 tai R^8 on alifaattinen tai aromaattinen, mahdollisesti substituoitu hiilivetyryhmä, jossa on 1 - 10
- 20 hiiliatomia, ja
- Me tai alkalimetalli on Li, Na, K tai Cs, edullisesti Na tai K.

3. Patenttivaatimuksessa 2 määriteltyjen, reaktiojärjestelmään liukenevien alkalimetallisuolojen käyttö, t u n n e t t u siitä, että niitä käytetään antikatalyytteinä organopolysiloksaanien toisiintumisen estämiseksi organyylioksisilaanien ja alkalimetalliemästen läsnä ollessa.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av triorganyloxisilyl- eller organodiorganyloxisilyl-ändstoppad poly(diorganosiloxan) genom omsättning av α,ω -dihydroxipoly-
5 (diorganosiloxan) med tetraorganyloxisilan eller organotriorganyloxisilan i närvaro av alkalimetallhydroxider, alkalimetallalkoholater och/eller alkalimetallsilanolater i katalytiskt verksamma mängder, k ä n n e t e c k n a t
10 därav, att omsättningen genomföres i närvaro av ytterligare, minst ett i omsättningssystemet lösligt alkalimetallsalt, och som alkalimetallsalt används

alkalimetallsalter av en eventuellt substituerad, linjär, förgrenad eller cyklisk alkylkarboxylsyra eller
15 polykarboxylsyra med 1 - 30 C-atomer, eller

alkalimetallsalter av en eventuellt substituerad aromatisk karboxylsyra, eller

alkalimetallsalter av halvestrar av kolsyran med den allmänna formeln $R^6-O(CO)OMe$, eller

20 alkalimetallsalter av en aryl- eller alkylsulfonsyra, med den allmänna formeln R^7-SO_2-OMe , eller

alkalimetallsalter av en aryl- eller alkylfosfonsyra, med den allmänna formeln $R^8-PO-(OMe)_2$,

varvid

25 R^6 , R^7 eller R^8 betecknar en alifatisk eller aromatisk, eventuellt substituerad kolvätegrupp med 1-10 kolatomer och

Me eller alkalimetall är Li, Na, K eller Cs, företrädesvis Na eller K.

30 2. Katalysatorsystem för omsättningen av α,ω -dihydroxipoly(diorganosiloxan) med organotri- eller tetraorganyloxisilan, k ä n n e t e c k n a t därav, att det innehåller som katalysator alkalimetallhydroxider, alkalimetallalkoholater och/eller alkalimetallsilanolater och
35 som antikatalysator för hindrande av icke-önskvärda sidoreaktioner ett i omsättningssystemet lösligt alkalimetall-

salt, varvid som alkalimetallsalt används

alkalimetallsalter av en eventuellt substituerad, linjär, förgrenad eller cyklisk alkylkarboxylsyra eller polykarboxylsyra med 1 - 30 C-atomer, eller

5 alkalimetallsalter av en eventuellt substituerad aromatisk karboxylsyra, eller

alkalimetallsalter av halvestrar av kolsyran, med den allmänna formeln $R^6-O(CO)OMe$, eller

10 alkalimetallsalter av en aryl- eller alkylsulfonsyra med den allmänna formeln R^7-SO_2-OMe , eller

alkalimetallsalter av en aryl- eller alkylfosfonsyra, med den allmänna formeln $R^8-PO-(OMe)_2$,

varvid

15 R^6 , R^7 eller R^8 betecknar en alifatisk eller aromatisk, eventuellt substituerad kolvätegrupp med 1-10 kolatomer och

Me eller alkalimetall är Li, Na, K eller Cs, företrädesvis Na eller K.

20 3. Användning av i omsättningssystem lösliga alkalimetallsalter, vilka definierats i patentkrav 2, k ä n - n e t e c k n a d därav, att man använder dem som antikatalysatorer för hindrande av omlagring av organopolysiloxaner i närvaro av organyloxisilaner och alkalimetallbaser.

25