

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 932639 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **932639**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification

C08G 77/38

C08G 77/14

C08G 59/30

C08L 83/06

C08L 63/00

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **09.06.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **09.06.1993**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **12.12.1993**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

11.06.1992 US 896935

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • General Electric Company, One River Road, Schenectady, NY 12345, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Crivello, James Vincent, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Fan, Mingxin, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Selektiivisiä katalysaattoreita epoksisilikonimonomeerien ja -polymeerien synteesiä varten

Selektiva katalysatorer för syntes av epoxisilikonmonomerer och -polymerer

Selektiivisiä katalyysaattoreita epoksisilikonimonomeerien ja -polymeerien synteesiä varten

Keksintö koskee menetelmää epoksisilikonien valmistamiseksi katalyysaattorien avulla, jotka edistävät hydrosilaatioadditioreaktiota etyleenisesti tyydyttämättömän epoksidin ja organovetysilaanin tai organovetysiloksaanin välillä, edistämättä kuitenkaan etyleenisesti tyydyttämättömän epoksidilähtöaineen tai epoksisilikonihydrosilaatio-reaktiotuotteen oksiraanirenkaan avaavaa polymeroitumista. Keksintö koskee myös esillä olevan menetelmän avulla valmistettua kovettuvaa epoksisilikonikoostumusta.

Keksinnön tausta

Valmistettaessa epoksisilikonikoostumuksia on jo kauan tiedetty siirtymämetallikatalyysaattorien edistävän hydrosilaatioreaktiota. Katso esimerkiksi, J.L. Speier, "Homogeneous Catalysis of Hydrosilation by Transition Metals", Advances in Organometallic Chemistry, vol. 17, s. 407 - 447, F.G.A. Stone ja R. West, toimittajat, Academic Press (New York, San Francisco, Lontoo), 1979; Aylett, Organometallic Compounds, vol. 1, s. 107, John Wiley & Sons (New York), 1979; ja Crivello ja Lee, "The Synthesis, Characterization, and Photoinitiated Cationic Polymerization of Silicon-Containing Epoxy Resins", J. Polymer Sci., vol. 28, s. 479 - 503, John Wiley & Sons (New York), 1990. Käytetyt hydrosilaatiokatalyysaattorit ovat yleensä platinan, palladiumin, rodiumin, iridiumin, raudan tai koboltin komplekseja. Erityisesti on tähän tarkoitukseen käytetty laajasti platinaa sisältäviä katalyysaattoreita.

Yleisimmin käytettyjä, platinaa sisältäviä hydrosilaatiokatalyysaattoreita ovat ne, jotka on johdettu platina(IV)kloorivetyhaposta.

Nämä katalyysaattorit pyrkivät olemaan epästabiileja ja muodostamaan metalliyhdistelmäyhdisteitä tai kolloideja (Cotton ja Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 4.

painos, John Wiley and Sons (New York), 1980). Itse platina(IV)kloorivetyhappo on sekä termisesti että fotokemiallisesti epästabiili liuoksessa. Lisäksi sen koostumus on vaihteleva riippuen sen hydraatiotilasta. Platina(IV)kloorivetyhappo sisältää tyypillisesti esimerkiksi H_3O^+ -, H_5O_2^+ - ja H_7O_3^+ -ioneja. Seistyyään liuoksessa huoneen lämpötilassa platina(IV)kloorivetyhappo aiheuttaa usein alkuaineplatinnan saostumista. Termisen hajoamisen johdosta muodostuu myös haihtuvaa $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ yhtenä välituotteista (Schweizer ja Kerr, "Thermal Decomposition of Hexachloroplatinic Acis", Inorganic Chemistry, vol. 17, s. 2326 - 2327, 1978).

On huomattu, että hydrosilaatioreaktion katalysoimisen lisäksi monet siirtymämetallikompleksikatalysaattorit edistävät piivetyjen läsnäollessa myös etyleenisesti tyydyttämättömän epoksidilähtöaineen ja hydrosilaatioreaktion epoksisilikonituotteen oksiraanirenkaan avaavaa polymeroitumista. Viitataan esimerkiksi samanaikaisesti viireillä olevaan ja julkisesti siirrettyyn hakemukseen sarjanumero 07/473,802 (Riding et al.), jätetty sisään 2. helmikuuta, 1990, joka esittää platinakatalysaattorin tai platinaan pohjautuvien katalysaattorien käyttämistä edistämään epoksidien oksiraanirenkaan avaavaa polymeroitumista. Tämä renkaan avaava polymeroitumisreaktio epoksisilikonin valmistuksen aikana on ei-toivottava, koska epoksidin polymeroituminen voi saada reaktioseoksen geeliytymään täydellisesti, josta on tuloksena koko valmistuserän menetys ja huomattava ajanhukka liukenemattoman, geeliytyneen hartsin poistamiseksi.

Renkaan avaavan polymeroitumisreaktion johdosta voi lisäksi tapahtua osittaista geeliytymistä epoksisilikonin synteesin aikana, niin että on vaikeata saada epoksisilikonituotetta, jolla on reprodusoitavissa oleva viskositeetti valmistuserästä toiseen. Tällainen viskositeetin reprodusoitavuus on erittäin edullista epoksisilikoniteollisuudessa, koska näitä aineita käytetään tyypillisesti

päällystysaineina, esimerkiksi irrotusainepäällysteinä, ja menetelmä näiden päällysteiden levittämiseksi menestyksellisesti ja yhdenmukaisesti substraatille on suuresti riippuvainen päällystysaineen viskositeetista. Julkisesti siirretyt, samanaikaisesti vireillä olevat Eckberg'n ja muiden patenttihakemukset, patenttiasiamiehen asiakirjainumero 60SI-1466 ja 60SI-1492, molemmat jätetty sisään 5. joulukuuta, 1991, esittävät, että viskositeetin kontrolli voidaan aikaansaada käyttämällä tertiääristä amiinia olevaa stabilisaattoria hydrosilaatiosynteesireaktion aikana. Kuitenkin ainoastaan rajoitettu lukumäärä siirtymämetalli hydrosilaatiokatalyysaattoreita on aktiivinen tämän stabilisaattorin läsnä ollessa.

Arvokkaita metalleja olevien hydrosilaatiokatalyysaattorien läsnäollessa on epoksisilikonien todettu hietaasti geeliytyvän varastoitaessa huoneen lämpötilassa epoksidirenkään avaavan polymeroitumisreaktion johdosta, mikä lyhentää epoksisilikonituotteen varastoimiskestävyyttä. Vaikkakin tätä varastointiprobleemaa voidaan osittain vähentää deaktivoimalla siirtymämetallikompleksikatalyysaattoria sen katalyyttistä aktiviteettia ehkäisevällä aineella, kuten dodesyylimerkaptaanilla tai 2-merkaptobentsotiatsolilla kysymyksen ollessa platinakomplekseista, olisi edullisempaa olla sisällyttämättä tätä ylimääräistä komponenttia ja lisäprosessivaihetta epoksisilikonikoostumukseen ja valmistusprosessiin.

Useimmissa katalyyttisissä järjestelmissä, joihin sisältyy platinakomplekseja, ei katalyysaattorilajeista olla hyvin selvillä. Äskettäin on kolloidien osoitettu olevan aktiivisia lajeja käytettynä joissakin katalyyttisissä hydrosilaatioreaktioissa (Lewis, Journal of the American Chemical Society, vol. 112 s. 5998, 1990) ja renkaan avaavassa epoksidien polymeroitumisessa ("Novel Platinum Containing Initiators for Ring-Opening Polymizations", Journal of Polymer Science, Pt. A; Polymer Chemistry Edi-

tion, vol. 25, 1853 - 1863, 1991). Toiset raportit ehdottavat, että katalysaattorilaji hydrosilaatioreaktiossa on ei-kolloidinen metallikompleksi (katso, esimerkiksi, Harrod ja Chalk, Organic Synthesis Via Metal Carbonyls, s. 673, Wender ja Pino, toimittajat, John Wiley & Sons (New York), 1977).

Oksiraanirenkaan avaavan polymeroitumisreaktion minimoimiseksi on epoksisilikoninesteitä aikaisemmin valmistettu menestyksellisesti vain valvomalla huolellisesti panoksen lämpötilaa ja olefiiniepoksidin syöttönopeutta synteessin aikana, ja suorittamalla sen jälkeen katalysaattorin edellä mainittu inaktivoiminen hydrosilaatioreaktion tapahduttua täydellisesti.

Kuten on esitetty julkisesti siirretyssä Crivello'n ja Fan'n nimissä olevassa US-patenttihakemuksessa, jossa keksinnön nimityksenä on "Preparation of Epoxysilicon Compounds using Rhodium Catalysts", patenttiasiamiehen asiakirja nro 60SI-1374, eräät rodiumiin pohjautuvat hydrosilaatiokatalysaattorit edistävät selektiivisesti hydrosilaatioreaktiota edistämättä epoksidirenkaan avaavaa polymeroitumisreaktiota. Monia epoksia sisältäviä silikoni-monomeerejä ja -oligomeerejä voidaan syntetisoida käyttämällä näitä katalysaattoreita. Kuitenkin useimmat perinnäisesti epoksisilikonikoostumusten synteisiin käytetyt katalysaattorit, erityisesti platinaa sisältävät katalysaattorit, edistävät epoksidirenkaan avaavaa polymeroitumisreaktiota, eivätkä sen vuoksi tee mahdolliseksi epoksisilikonien selektiivistä hydrosilaatiosynteesiä.

Aikaisemmin on esitetty määrättyjen kvaternääristen oniumheksaklooriplatinaattien käyttämistä katalysaattorina hydrosilaatioreaktioon fenyyliasetyleenin ja trietyylisilaanin välillä. Tällöin viitataan artikkeliin, jonka ovat kirjoittaneet Lovel, I., Goldberg, Y., Shymanska, M. ja Lukevics, E., julkaisussa Organometallics, vol. 6, s. 1410 - 1413, 1987. Tämä tutkimus ei kuitenkaan osoittanut kva-

ternäärysten oniumheksaklooriplatinaattien soveltuvuutta käytettäväksi hydrosilaatiokatalysaattoreina lisättäväksi vinyyliepoksidiin, eikä esittänyt, että tällaiset suolat estäisivät tehokkaasti epoksiryhmien, katalysaattorista johtuvan renkaan avautumisen joko lähtöaineena käytetyssä etyleenisesti tyydyttämättömässä epoksidissa tai hydrosilaatioreaktion epoksisilikonituotteessa.

Edellä olevan tarkastelun yhteydessä on ilmeistä, että epoksisilikoniteollisuudessa on olemassa tarve menetelmästä, jolla eliminoidaan oksiraanirenkaan avautuminen käytettäessä yleisesti käytettyjä hydrosilaatiokatalysaattoreita. On myös olemassa tarve tehokkaasta, mutta silti taloudellisesta menetelmästä epoksisilikonimonomeerien ja -oligomeerien valmistamiseksi niin, ettei tapahdu epoksidirenkaan avaavaa sivureaktiota, jolloin saadaan epoksisilikonikoostumuksia, joilla on valmistuserästä toiseen jatkuva reproduoitava viskositeetti. Lisäksi on olemassa tarve epoksisilikonikoostumuksesta, joka on stabiili epoksidirenkaan avautumisreaktiota vastaan ja sen vuoksi sillä on pidentynyt varastointikestävyys ilman lisäkäsittelyvaihetta ja katalysaattorin myrkyttämisen aiheuttamaa kustannusta sen jälkeen kun hydrosilaatioadditioreaktio on tapahtunut loppuun.

Niinpä esillä olevan keksinnön eräänä kohteena on tarjota menetelmä epoksisilikonikoostumuksen valmistamiseksi etyleenisesti tyydyttämättömän epoksidin ja organovetysilaanin tai organovetysiloksaanin välisen reaktion avulla katalysaattorin läsnäollessa, joka edistää tehokkaasti hydrosilaatioreaktiota edistämättä kuitenkaan joko etyleenisesti tyydyttämättömän lähtöaineena käytetyn epoksidin tai epoksisilikonituotteen edellä mainittua oksiraanirenkaan avaavaa polymeraatiota.

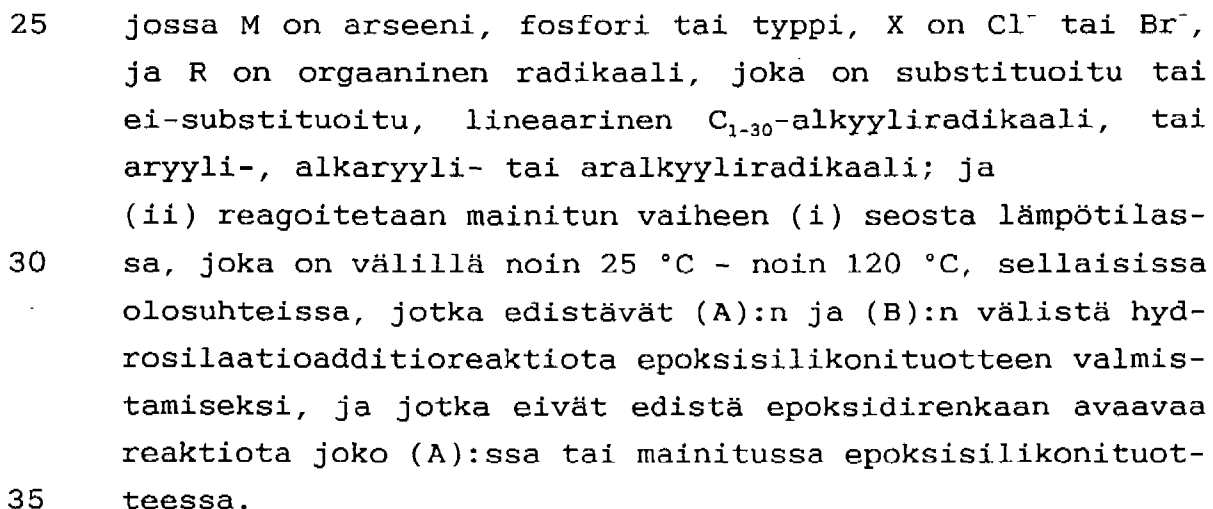
Keksinnön eräänä kohteena on lisäksi aikaansaada hydrosilaatiokatalysaattori olefiinisen epoksidin ja SiH-ryhmiä sisältävän silaanin tai siloksaanin väliseen addi-

Keksinnön vielä eräänä kohteena on aikaansaada kovettuva epoksisilikonikoostumus, jolla on valmistuserästä toiseen reprodusoitava viskositeetti ja parantunut varastointikestävyys, ja joka on stabiili oksiraanirenkaan

10 avaavaa polymeraatiota vastaan huoneen lämpötilassa.

Esillä oleva keksintö tarjoaa menetelmän epoksin sisältävän organosilikoniyhdisteen valmistamiseksi, menetelmän käsittäessä vaiheet, joissa:

- 15 (i) valmistetaan seos, joka sisältää:
(A) yhden paino-osan etyleenisesti tyydyttämätöntä epoksi-
dia;
(B) noin 0,5 - noin 400 paino-osaa organovetysiloksaania
tai organovetysilaania, verrattuna (A):n painoon; ja
20 (C) noin 1 - noin 5000 miljoonaspaino-osaa verrattuna
(A):n painoon hydrosilaatiokatalyysaattoria, jolla on kaava



Keksintö tarjoaa myöskin komponenteista (A), (B) ja (C) johdetun kovetettavan koostumuksen sekä edellä kuvatun menetelmän. Keksinnön mukaisella kovetettavalla koostumuksella on toivottavina laatuominaisuuksina valmistuserästä
 5 toiseen reprodusoitavissa oleva viskositeetti ja parantunut varastointikestävyys huoneen lämpötilassa.

Keksinnön yksityiskohtainen kuvaus

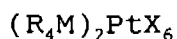
Esillä oleva keksintö pohjautuu siihen odottamattomaan havaintoon, että kvaternääriset bis(onium)heksahalogeeniplatinaatit ovat tehokkaita edistämään etyleenisesti
 10 tyydyttämättömien epoksidien additiota piivetyihin edistämättä kuitenkaan lähtöaineena käytetyn epoksidimateriaalin tai epoksisilikonilopputuotteen oksiraanirenkaan avaavaa polymeroitumisreaktiota.

15 Pyrkimättä rajoittamaan esillä olevaa keksintöä kvaternäärisen suolan toimintamekanismilla heksahalogeeniplatinaattikatalysaattorin spesifisyyden lisäämiseksi hydrosilaatioreaktiota varten uskotaan, että oniumsuola stabiloi aktiivisen, katalyyttisesti vaikuttavan platina-
 20 lajin ja estää kolloidisen platinan muodostumisen.

Esillä oleva keksintö tarjoaa menetelmän epoksin sisältävän organosilikoniyhdisteen valmistamiseksi, joka menetelmä käsittää vaiheet, joissa:

(i) valmistetaan seos, joka sisältää:

- 25 (A) yhden paino-osan etyleenisesti tyydyttämätöntä epoksidia;
 (B) noin 0,5 - noin 400 paino-osaa organovetysiloksaania tai organovetysilaania, verrattuna (A):n painoon, ja
 (C) noin 1 - noin 5000 miljoonaspaino-osaa verrattuna
 30 (A):n painoon hydrosilaattikatalysaattoria, jolla on kaava



jossa M on arseeni(V), fosfori(III) tai typpi, X on Cl⁻
 35 tai B⁻ ja R on orgaaninen radikaali, joka on substituoitu

tai ei-substituoitu, lineaarinen C₁₋₃₀-alkyyli- tai aryyli-,
alkaryyli- tai aralkyyyliradikaali; ja

(ii) reagoitetaan mainitun vaiheen (i) seosta lämpötilassa, joka on välillä noin 25 °C - noin 120 °C, sellaisissa olosuhteissa, jotka edistävät hydrosilaatioadditioreaktiota olefiinisen epoksidin ja piivedyn välillä epoksisilikonituotteen valmistamiseksi, mutta jotka eivät edistä epoksidirenkaan avautumisreaktiota joko olefiinisessä epoksidissa tai epoksisilikonituotteessa.

10 Keksintö tarjoaa myös kovetettavan, komponenteista
 (A), (B) ja (C) johdetun koostumuksen ja edellä kuvatun
 keksinnön mukaisen menetelmän.

Edistämättä oksiraanirenkaan avaavaa polymeraatio-reaktiota esillä olevan keksinnön mukainen menetelmä tekee mahdolliseksi erittäin reaktiivisten, kovetettavien epoksisilikonien synteessin, joiden viskositeetin kontrolli on parantunut ja joilla ei ole geeliytymisvaaraa synteessin aikana tai sen jälkeen. Tällaiset kovetettavat epoksisilikonit ovat käyttökelpoisia valmistettaessa esimerkiksi silikonia olevia paperinirrotusaineita, koristeellisia ja suojaavia päällysteitä, mustetta, liima-aineita, elektronikan kapselointiaineita ja eristeitä sekä muita epoksisiloksaanien käyttökohteita.

Esillä olevan keksinnön mukaisessa menetelmässä ja
25 koostumuksessa käytetty komponentti (A) on etyleenisesti
tyyydyttämätön, s.o. joko vinyyli- tai allyyli-funktionaa-
linen epoksidi. Komponentissa (A) käyttökelpoisia etylee-
nisesti tyydyttämättömiä epoksidgeja ovat yleensä kaikki
alifaattiset (glysidyyli) tai sykloalifaattiset epoksiyh-
30 disteet, joissa on olefiinisia osia, joille helposti ta-
pahtuu hydrosilaatioadditioreaktio komponentin (B) organo-
vetysilikoniyhdisteisiin. Kaupallisesti saatavia esimerk-
kejä tällaisista etyleenisesti tyydyttämättömistä epok-
sideista, jotka ovat käyttökelpoisia keksintöä käytäntöön
35 sovellettaessa, ovat allyyli-glysidyylietteri; metalli-allyli-

glysidyylietteri; 1-metyyli-4-isopropenyylisyklohekseeni-
 oksidi; 2,6-dimetyyli-2,3-epoksi-7-okteeni; 1,4-dimetyy-
 li-4-vinyylisyklohekseenioksidi; 4-vinyylisyklohekseeni-
 oksidi; vinyylinorborneenimonoksidi; disyklopentadieeni-
 5 monoksidi. Muita sopivia esimerkkejä käyttökelpoisista,
 etyleenisesti tyydyttämättömistä epoksidadeista ovat
 1,2-epoksi-6-hepteeni, 1,2-epoksi-3-buteeni sekä kemialli-
 sesti samankaltaiset, tyydyttämättömät alifaattiset, syk-
 loalifaattiset ja alkyyliaromaattiset epoksidit.

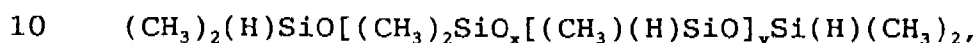
10 Edullinen etyleenisesti tyydyttämätön epoksidi on
 4-vinyylisyklohekseenioksidi.

Komponentti (B) on organovetysiloksaani tai organo-
 vetysilaani. Sopivia piivetyä sisältäviä lähtöaineita ovat
 yleensä jokainen piiyhdiste, joka on johdettu silaanista
 15 tai ainakin kahdesta organosiloksaaniyksiköstä, joissa on
 pääteryhmänä ja/tai sivuryhmänä olevia SiH-ryhmiä. Keksin-
 töä käytäntöön sovellettaessa käyttökelpoisia, SiH-ryhmiä
 sisältäviä silikoneja ovat ne, jotka kykenevät reagoimaan
 edellä esitettyjen komponentin (A) epoksidien etyleenises-
 20 ti tyydyttämättömien osien kanssa hydrosilaatioadditio-
 reaktion johdosta.

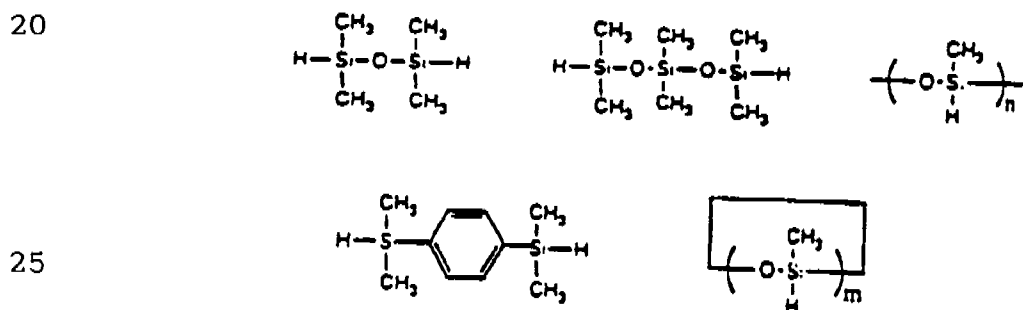
Komponentti (B) voi olla joko lineaarinen vedyllä
 substituoitu polysiloksaani tai silaani tai syklinen ve-
 dyllä substituoitu polysiloksaani tai silaani, tai näiden
 25 kahden yhdistelmä. Lineaarinen vedyllä substituoitu poly-
 siloksaani tai silaani voi olla joko haarautunut tai haa-
 rautumaton. Keksinnössä käyttökelpoisia komponentin (B)
 organovetysiloksaanit voivat lisäksi olla kopolymeerejä,
 terpolymeerejä jne. Tyypillisiä esimerkkejä tällaisista
 30 kopolymeereistä ovat poly(dimetyylisiloksaani)poly(metyy-
 livetysiloksaani)-kopolymeeri tai, jos halutaan UV-kove-
 tusta oniumsuolakatalyysaattorien yhteydessä esillä olevan
 keksinnön mukaisessa kovettuvassa koostumuksessa, poly-
 eetteri/vetysiloksaaniyhdistelmän lineaarinen lohkokese-
 35 polymeeri, jollainen on esitetty samanaikaisesti vireillä

olevassa, julkisesti siirrettyssä Eckberg'n ja muiden US-patenttihakemuksessa, asiamiehen asiakirja nro 60SI-1466, jätetty sisään 5. joulukuuta 1991).

5 Tyypillisiä esimerkkejä sopivista lineaarisista, SiH-ryhmiä sisältävistä yhdisteistä ovat 1,1,3,3-tetra-alkyyli-
siloksaani, dialkyyli-
vetysiloksi-pääteryhmän omaava polydialkyyli-
siloksaani, kopolymeri, joka sisältää vähin-
tään kaksi alkyyli-
vetysiloksiryhmää (esim.



jossa x ja y ovat suurempia tai yhtä suuria kuin 1). Muita
esimerkkejä SiH-ryhmiä sisältävistä yhdisteistä, jotka
ovat käyttökelpoisia keksinnössä, ovat 1,1,3,3-tetrametyy-
15 lidisiloksaani, 2,4,6,8-tetrametyylisyklotetrasiloksaani,
metyylidimetoksisilaani, trietyylisilaani ja metyyli-
di-
etoksisilaani. Muita esimerkkejä ovat yhdisteet, joilla on
kaavat:



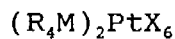
joissa m ja n ovat kokonaislukuja ja n on väliltä noin 4 -
noin 5000 ja m on väliltä noin 3 - noin 20.

30 Edullinen lineaarinen SiH-ryhmiä sisältävä pii-
yhdiste komponentiksi (B) esillä olevassa keksinnössä on
1,1,3,3-tetrametyylidisiloksaani. Edullinen syklinen hyd-
ridipolysiloksaani on 2,4,6,8-tetrametyylisyklotetrasilok-
saani.

Edullinen komponentti (B) esillä olevassa keksinnössä on edellä mainittu 1,1,3,3-tetrametyylidisiloksaani.

Komponenttia (B) käytetään esillä olevan keksinnön mukaisessa menetelmässä ja koostumuksessa määrä, joka on välillä noin 0,5 - noin 400, edullisesti välillä noin 0,5 - noin 100 ja edullisimmin välillä noin 0,75 - noin 5 paino-osaa verrattuna komponentin (A) painoon.

Esillä olevan keksinnön mukainen komponentti (C) käsittää kvaternäärisen bis(onium)heksahalogeniplatinaatti-
10 tihydrosilaatiokatalysaattorin, jolla on kaava



jossa M on arseeni(V), fosfori(III) tai tyyppi, X on Cl⁻ tai Br⁻, edullisesti kloori, ja R on orgaaninen radikaali, joka on substituoitu tai ei-substituoitu lineaarinen C₁₋₃₀-alkyyli-, tai aryyl-, alkaryyli- tai aralkyyiliradikaali. R-substituentit voivat olla samanlaisia tai erilaisia kulloinkin kysymyksessä olevassa kompleksissa ja ne voivat olla esimerkiksi metyyli, etyyli, n-butyyl-, heksyyli, stearyyli, fenyyli, tolyyli ja bentsyyli. Termillä "substituoitu" tarkoitetaan orgaanista radikaalia, jossa on kloori, bromi, jodi, syano-, karboksi-, merkapto-, hydroksi-, tio-, amino-, nitro- tai fosforyhmä tai jokin muu tällä alalla tunnettu funktionaalinen ryhmä. Heterosyklisen ja aromaattisten heterosyklisten orgaanisten radikaalien, kuten pyridyylin, tiofenyylin, pyranyylin ja näiden kaltaisten tällä alalla tunnettujen radikaalien tarkoitetaan lisäksi sisältyvän määritelmän - "substituoidut" orgaaniset radikaalit - puitteisiin. R-substituentit voivat myös tarkoittaa R¹₃SiQ-ryhmiä, joissa Q tarkoittaa divalenttista alifaattista hiilivetyradikaalia, jossa on 1 - 6, raja-arvot mukaanluettuna, hiiliatomia, esimerkiksi radikaaleja -CH₂-, -CH₂CH₂- ja -CH₂CHCH₃CH₂- ja jokainen R¹ tarkoittaa alkyyli-, aryyl-, aralkyyli- tai alkaryylira-

dikaalia, jotka on edellä määritelty ja esitetty esimerkkeinä symbolille R, tai yksi R¹-substituentti voi tarkoittaa trimetyylisilyyliradikaalia.

Seuraavat esimerkit ovat tarkoitettut valaisemaan sopivia kvaternäärisiä bis(onium)platinaattihiydrosilaatiokatalyysaattoreita, jotka ovat käyttökelpoisia keksintöä käytäntöön sovellettaessa:

10 $[(CH_3)_4N]_2PtCl_6$; $[(C_2H_5)_4N]_2PtCl_6$; $[(C_3H_7)_4N]_2PtCl_6$;
 $[(C_4H_9)_4N]_2PtCl_6$; $[(n-C_5H_{11})_4N]_2PtCl_6$; $[(n-C_6H_{13})_4N]_2PtCl_6$;
 $[(n-C_7H_{15})_4N]_2PtCl_6$; $[(n-C_8H_{17})_4N]_2PtCl_6$; $[(n-C_{18}H_{37})_4N]_2PtCl_6$;
 15 $[(n-C_4H_9)_4N]_2PtCl_6$; $[(C_6H_5)_4P]_2PtCl_6$; $[(C_6H_5)_4As]_2PtCl_6$;
 $[(C_4H_9)_4N]_2PtBr_6$; $[(C_4H_9)_4P]_2PtBr_6$; $[poly-CH_2N^+(C_4H_9)_3]_2PtCl_6^{-2}$;
 ja $[poly-CH_2P^+(C_4H_9)_3]_2PtCl_6^{-2}$;

20 Edullinen hiydrosilaatiokatalyysaattori keksinnön soveltamiseksi käytäntöön on $[(n-C_8H_{17})_4N]_2PtCl_6$.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä ovat kyseiset katalyysaattorit käyttökelpoisimpia ja taloudellisimpia
 25 käytettäessä niitä määrässä, joka on välillä noin 1 - noin 5000 miljoonaspaino-osaa, edullisesti välillä noin 1 - noin 500 ja edullisimmin välillä noin 10 - noin 50 miljoonaspaino-osaa, laskettuna komponentin (A) painosta.

Komponenttia (C) voidaan joko valmistaa ensiksi
 30 esimerkiksi edellä Iovel'n ja muiden viitteessä esitetyllä menetelmällä, ennen lisäämistä komponenttiin (A), (B) tai molempiin, tai voidaan valmistaa in situ lisäämällä kvaternääristä oniumhalogenidia, sulfaattia, tai muuta suolaa ja heksahalogeeniplatinahapon suolaa (esim. kaliumheksa-
 35 klooriplatinaattia) hiydrosilaatioreaktion seokseen. Koska

keksinnön mukaisten katalysaattorien muodostamiseen käytetty heksahalogeeniplatinaatti voi itse edistää epoksidi-
 renkaan avautumista ja hydrosilaatioadditioreaktioita pii-
 vetyjen läsnäollessa, on edullista keksintöä käytäntöön
 5 sovellettaessa, että katalysaattori valmistetaan etukäteen
 ennen lisäämistä panokseen, joka sisältää molemmat kompo-
 nentit (A):n ja (B):n. Muussa tapauksessa on olemassa mah-
 dollisuus, että jonkin verran renkaan avaavaa polymeroitu-
 mista saattaa tapahtua hydrosilaatioreaktion varhaisten
 10 vaiheiden aikana, millä on siihen liittyvät haitalliset
 vaikutukset viskositeetin kontrolliin. Tässä kuvattujen
 katalysaattorien on todettu olevan tehokkaita selektiivi-
 selle hydrosilaatioreaktiolle keksinnön mukaisessa mene-
 telmässä ilman, että ne edistävät oksiraanirenkaan avaavaa
 15 polymeroitumisreaktiota.

Menetelmän soveltamiseksi käytäntöön ja keksinnön
 mukaisen kovettuvan koostumuksen valmistamiseksi saatetaan
 komponentit (A), (B) ja (C) yhteen reaktioastiassa, jonka
 koko on sopiva panoksen suuruudelle. Komponenttien lisää-
 20 minen suoritetaan edullisesti samalla hämmentäen. Haih-
 tuvaa liuotinta, esimerkiksi tolueenia, ksyleeniä tai hek-
 saania voidaan myös lisätä reaktioseokseen sekoittamis-
 prosessin ja komponenttien dispergoitumisen helpottamiseksi.

25 Keksinnön mukaista kovettuvaa epoksisilikonikoostu-
 musta valmistetaan sen jälkeen reagoittamalla komponent-
 tien (A), (B) ja (C) seos lämpötilassa, joka on välillä
 noin 25 °C - noin 120 °C, edullisesti välillä noin 25 °C -
 noin 110 °C ja edullisimmin välillä noin 50 °C - noin
 30 100 °C. Reaktioseoksen lämpötilaa ylläpidetään sen jälkeen
 siksi, kunnes additioreaktio on tapahtunut täydellisesti,
 mikä voidaan sopivasti määrittää IR-spektroskopian avulla
 SiH-ryhmän aiheuttaman arvon 2200 cm⁻¹ kohdalla sijaitsevan
 voimakkaan absorptiokyvyn häviämisen avulla.

Esillä olevan keksinnön mukainen edullinen kovettuva koostumus käsittää (sykloheksenioksidi)etyylisilaa-
nin tai (sykloheksenioksidi)etyylisiloksaanin.

Keksinnön eräässä suoritusmuodossa valmistetaan
5 kyseistä koostumusta helposti sekoittamalla ensiksi kompo-
nentit (A) ja (B) joko reaktioastiassa tai muulla tavoin.
Hydrosilaatioreaktion saattamiseksi alulle lisätään kompo-
nentti (C) sen jälkeen, edullisesti samalla hämmentäen, ja
lämpötilaa ylläpidetään sen jälkeen edellä kuvatulla ta-
10 valla

Keksinnön eräässä toisessa suoritusmuodossa valmis-
tetaan kyseistä koostumusta sekoittamalla komponentti (A)
tai (B), tai molemmat sopivassa reaktioastiassa, jonka
jälkeen lisätään sopiva määrä keksinnön mukaisen menetel-
15 män mukaisen yhdisteen (C) valmistamiseen käytettyä kva-
ternääristä oniumsuolaa, ja tämän jälkeen lisätään heksa-
halogeeniplatinaahapon suolaa sellainen määrä, joka tar-
vitaan katalyyttistä aktiviteettia varten.

Vielä eräässä keksinnön suoritusmuodossa voidaan
20 sekoittaa etukäteen keskenään mitkä tahansa kaksi edellä
mainituista komponenteista (A), (B) tai (C), ja tämän jäl-
keen lisätään kolmas komponentti myöhemmin keksinnön mu-
kaisen koostumuksen valmistamiseksi esillä olevalla mene-
telmällä.

Vielä eräässä keksinnön suoritusmuodossa voidaan
25 ensiksi sekoittaa keskenään mitkä kaksi tahansa kompen-
teista: komponentti (A), komponentti (B), kvaternäärinen
oniumsuola tai heksahalogeeniplatinaatti, jotka ovat käyt-
tökelpoisia komponentin (C) valmistamiseksi. Lisäkompo-
30 nentit voidaan sen jälkeen lisätä jälkeinpäin, joko seok-
sena tai erikseen, ja keksinnön mukainen reaktioprosessi
saatetaan sen jälkeen tapahtumaan täydellisesti. Tällaiset
seokset tässä ja aikaisemmassa suoritusmuodossa ovat esi-
merkkinä siitä, että keksinnön mukaiset komponentit voi-

daan sekoittaa etukäteen niin, että saavutetaan se, mikä on keksinnön käytäntöön soveltamiselle oleellista, 2-komponenttinen järjestelmä kovettuvan epoksisilikonin valmistamiseksi.

5 Sen jälkeen kun hydrosilaatioreaktio on tapahtunut täydellisesti, voidaan mikä tahansa, aikaisemmin lisätty, haihtuva liuotin poistaa keksinnön mukaisesta koostumuksesta haihduttamalla, edullisesti kohotetussa lämpötilassa ja alipaineessa.

10 Haihdutuslämpötila voi olla välillä noin 50 °C - noin 130 °C, edullisesti välillä noin 50 °C - noin 100 °C ja edullisimmin välillä noin 80 °C - 100 °C. Jos tertiääristä amiinia olevaa stabilisaattoria on sisällytetty mukaan esillä olevaa keksintöä käytäntöön sovellettaessa,
15 niin haihdutuslämpötila voi tällöin olla välillä noin 100 °C - noin 250 °C, edullisesti välillä noin 125 °C - noin 225 °C ja edullisimmin välillä noin 150 °C - 200 °C.

 Poistotislausvaiheen paineen suositellaan yleensä olevan ilmakehän painetta alempi, koska tällainen alipaine auttaa haihtuvien molekyylien vapautumista keksinnön mukaisesta koostumuksesta. Poistotislausvaiheen paine on
20 edullisesti pienempi kuin 25 torria ja edullisemmin pienempi kuin 10 torria.

 Haihtuvien molekyylien poistaminen, joita ovat
25 ei-reagoineet haihtuvat komponentit ja hydrosilaatioreaktion pienimolekyyllipainoiset sivutuotteet, voidaan sopivasti aikaansaada käyttämällä kierto haihdutinta, ohutkerroshaihdutinta, pyyhkäisykalvohaihdutinta tai näiden kaltaista.

30 Keksinnön mukaista kovettuvaa koostumusta voidaan levittää selluloosasubstraateille ja muille substraateille, joita ovat paperi, metalli, kalvo, polyetyleenillä päällystetty voimapaperi (PEK), superkalanteroitu voimapaperi, polyetyleenikalvot, polypropyleenikalvot ja polyesterikalvot. Päällysteet voidaan yleensä levittää näille
35

päällysteille toivotun paksuisiksi. Keksinnön mukainen koostumus on esimerkiksi helposti levitettävissä kaavinterän avulla. Irrottavana päällysteenä (release coating) käytettäviä sovellutuksia varten levitetään keksinnön mukainen koostumus paksuuteen, joka on välillä noin 0,0254 mm - noin 0,254 mm; on myös sopivaa käyttää tällaisista päällysteistä termejä, jotka tarkoittavat päällysteen painoja, tyypillisesti arvoa noin 1 g/m².

Keksinnön mukaisen kovettuvan koostumuksen levittämistä ja jakamista substraatille voidaan helpottaa, jos koostumus levitetään liuoksena tai dispersiona haihtuvassa nestemäisessä kantaja-aineessa, johon epoksisilikonikoostumus on liukoinen. Jos kovettava koostumus on polydimetyylisiloksaani, niin edullisia haihtuvia nestemäisiä kantaja-aineita ovat esimerkiksi heksaani, ksyleeni tai tolueni. On kuitenkin huomattava, että jos keksinnön mukainen kovettava koostumus on kopolymeeri, terpolymeeri jne, niin haihtuva liuotin tulee valita siten, että polymeeri on liukoinen liuottimeen, mikä seikka voi riippua polymeerin erityisistä fysikaalisista ja kemiallisista ominaisuuksista, kuten tällä alalla on tunnettua. Koostumukseen sisällytetyn haihtuvan nestemäisen kantaja-aineen määrä ei saa ylittää noin kolmea paino-% verrattuna kovettuvan koostumuksen kokonaispainoon, jos toivotaan suhteellisen liuotinvapaan koostumuksen käyttämisen toivottuja etuja.

Keksinnön mukaisen koostumuksen kovettaminen voi tapahtua joko termisesti tai sopivan fotokatalyysaattorin ja mahdollisesti kovettumista nopeuttavan aineen läsnä ollessa, UV-säteilytyksen avulla. On huomattu, että keksinnön mukaisen koostumuksen kvaternäärisen bis(onium)-halogeeniplatinaatin läsnäolo ei vaikuta oleellisesti haihtallisesti kumpaankaan näistä kovetusmenetelmistä.

Polymeroiminen lämpöä käyttäen käsittää yksinkertaisen vaiheen, jossa epoksisilikoneja kuumennetaan lämpötilaan, joka on noin 120 °C tai korkeampi, mikä saa oksi-

raanirenkaan avautumaan ja sen johdosta reagoimaan. Tältä osalta viitataan Pleudemann'n ja Fanger'n artikkeliin "Epoxyorganosiloxanes" julkaisussa Journal of the American Chemical Society, vol. 81, s. 2632 - 2635, 1959.

- 5 Polymerointi UV-säteilytystä käyttäen käsittää fotokatalyysaattorin käyttämisen, joka UV-valolla säteilytetäessä, muodostaa happoa, joka katalysoi epoksisilikonimonomeerien verkkoutumisen epoksidirenkaan avaavan reaktion johdosta. Tällaisia reaktioita selostetaan esimerkik-
- 10 si US-patenttijulkaisuisissa nro 4 279 717 (Eckberg) ja 4 617 238. Fotoinitiaattorisuolojen valmistusta, jotka ovat käyttökelpoisia epoksisilikonipolymeraatioissa, selostetaan esimerkiksi Crivello'n ja Lee'n artikkelissa "Alkoxy-Substituted Diaryliodonium Salt Cationic Photoini-
- 15 tiators", julkaisussa Journal of Polymer Science, osa A: Polymer Chemistry, vol. 27, John Wiley, New York 1989, s. 3951 - 3968.

- Keksinnön mukaisen koostumuksen kovettumiskykyä ja epoksisilikonituotteen tartuntaa voidaan parantaa lisää-
- 20 mällä epoksidimonomeerejä keksinnön mukaiseen koostumukseen sen jälkeen kun hydrosilaatioreaktio on tapahtunut loppuun. Esimerkiksi enintään 10 osan suuruisen määrän alifaattista epoksidimonomeeriä lisäämisestä jokaista kymmentä osaa kohti epoksisilikonია voi olla tuloksena koos-
- 25 tumus, joka osoittaa parempaa kovettumista UV-valon vaikutuksesta ja paprempaa kiinnittymistä huokoiseen sellulosapaperiin verrattuna samankaltaisiin koostumuksiin, joissa ei ole näitä "reaktiivisia laimennusaineita".

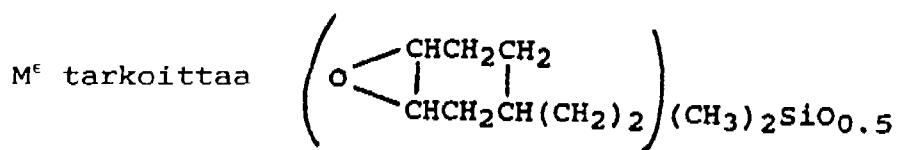
- Jotta alan ammattimiehet voisivat paremmin ymmärtää esillä olevan keksinnön käytäntöön saattamista, esitetään seuraavat esimerkit asian valaisemiseksi mutta ei suinkaan sen rajoittamiseksi. Lisää tietoa, joka saattaa olla käyttökelpoista tekniikan tason kannalta, on löydettävissä jokaisesta tässä viitatussa julkaisusta ja patentista,
- 35 jotka on sisällytetty tähän viittauksena.

Kokeellinen osa

Ellei toisin ole ilmoitettu, kaikkia hartseja ja katalysaattoreita on saatavissa toiminimeltä General Electric Silicones, Waterford, New York. 1,1,3,3-tetrametyylidisiloksaani ja n-butyylisilaani hankittiin toiminimeltä Silar Laboratories. Keksinön mukaisten katalysaattorien valmistukseen käytettyjä kvaternäärisiä oniumsuoloja on ostettavissa toiminimeltä Aldrich Chemical Co. ^1H -NMR-spektrit rekisteröitiin Varian XL 200-MHz-spektrometrillä, Hewlett-Packard 5840A-kaasukromatografiaa käytettiin kaasufaasin kromatograafiseen analyysiin.

Vaikkakin keksintöä käytäntöön sovellettaessa voidaan käyttää kvaternääristä ammoniumhalogeeniplatinaattisuolaa suoraan selektiivisenä hydrosilaatiokatalysaattorina, käytettiin useimmissa järempänä esitetyissä esimerkeissä kvaternäärisen ammoniumhalogeeniplatinaattisuolan 1:2-seosta kvaternäärisen ammoniumhalogenidin (yleensä tetra-n-butyyliammoniumbromidin) kanssa katalyyttisen järjestelmän stabiliteetin lisäämiseksi kolloidin muodostumista vastaan ja estämään oksiraanirenkaan avaavaa polymeroitumista.

Jäljempänä pätee epoksisilikonirakenteen lyhenteenä seuraava merkintä:



Esimerkki 1

Syklohekseenioksidin renkaan avaava polymeroiminen

2,0 g:an syklohekseenioksidia lisättiin 4 tippaa (noin 0,2 ml) Ashby'n katalysaattoria ja seosta hämmennettiin huoneen lämpötilassa. Sen jälkeen lisättiin 40 μl

n-butyylisilaania, samalla hämmentäen, syklohekseeni/katalyysaattori-seokseen. Tällöin tapahtui hyvin nopea epoksidirenkaan avaava polymeroituminen, josta oli tuloksena poly(syklohekseenioksidin) muodostuminen.

5 **Vertailuesimerkki 1A**

2,0 g:an syklohekseenioksidia liuotettiin 10,0 mg tetra-n-butyylIAMMONIUMBROMIDIA. Tähän seokseen lisättiin samalla hämmentäen 0,2 ml Ashby'n katalyysaattoria ja 40 µl n-butyylisilaania. Mitään lämmön vapautumista, värin muutosta tai viskositeetin muutosta ei todettu. Mitään polymeerisiä tuotteita ei muodostunut geelinläpäisykromatografia-analyysin perusteella.

Esimerkki 2

15 Huoneenlämpötilassa sekoitettiin keskenään 2,0 g syklohekseenioksidia, 2,0 g 1,1,3,3-tetrametyylidisiloksaania ja 5 mg platina(IV)kloorivetyhappoa. Hyvin nopea, eksoterminen epoksidin polymeroituminen oli seurauksena lyhyen alkuvaiheen jälkeen.

Vertailuesimerkki 2A

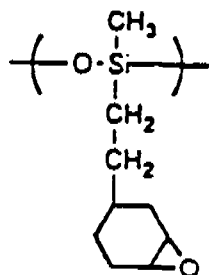
20 Esimerkin 2 reaktio toistettiin korvaamalla platina(IV)kloorivetyhappo yhdisteellä, joilla on kaava $[(n-C_4H_9)_4N]_2PtCl_6$. Mitään polymeroitumista ei todettu edes 24 tuntia kestäneen, huoneen lämpötilassa tapahtuneen seisotuksen jälkeen.

25 **Esimerkki 3**

Epoksi-silikonimonomeerien ja polymeerien valmistus

100 ml:n vetoiseen pyöreäpohjaiseen kolviin, joka oli varustettu magneettisella hämmennyslaitteella ja palautusjäähdyttäjällä, lisättiin 4,0 g 4-vinyylisyklohekseenioksidia, 2,0 g poly(metyylivetysiloksaania), $M_n = 4700$ g/mol, ja 30 ml kuivaa tolueenia. Tähän lisättiin 5 mg $[(n-C_4H_9)_4N^+]_2PtCl_6^{-2}/(n-C_4H_9)_4N^+Br^-$:n 1:2-seosta ja saatua liuosta kuumennettiin välillä 115 - 120 °C öljyhauteessa. 24 tunnin kuluttua eristettiin poly(metyyli-2-etyyli[4-sykloheksyyli(1,2)epoksi]siloksaani)-tuotetta

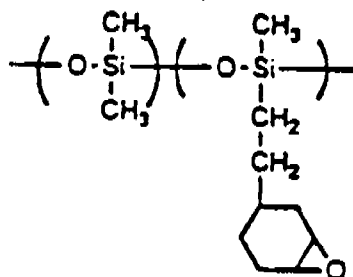
kvantitatiivinen saanto poistamalla liuotin tyhjössä. Mitään geelin muodostumista, mikä olisi osoituksena renkaan avaavasta polymeroitumisesta, ei todettu. Polymeerin rakenteen vahvistettiin ^1H -NMR-spektroskopian avulla olevan seuraavanlainen



Esimerkki 4

Noudattamalla esimerkin 3 menetelmää sekoitettiin keskenään 4,0 g 4-vinyylisykloheksenioksidia, 4,0 g poly(dimetyylisiloksaani)-poly(metyylivetysiloksaani)(50:50)-kopolymeriä, 30 ml tolueenia ja 5 mg

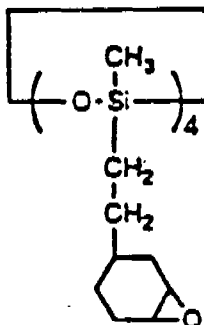
$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+]_2\text{PtCl}_6^{-2}/(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{Br}^-$:n 1:2-seosta 100 ml:n vetoisessa pyöreäpohjaisessa kolvissa ja kuumennettiin välillä 115 - 120 °C 24 tuntia. Tällöin saatiin kvantitatiivinen saanto polymeeriä, jolla oli rakenne



Mitään merkkiä renkaan avaavasta polymeroitumisesta ei todettu.

Esimerkki 5

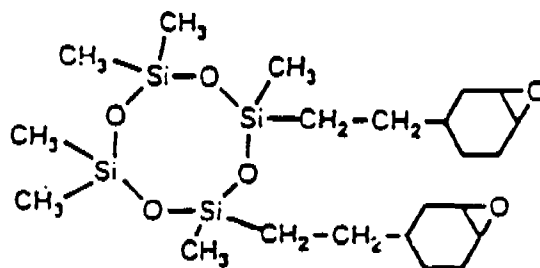
Sekoitettiin keskenään 4,0 g 4-vinyylisykloheksenioksidia, 2,0 g 2,4,6,8-tetrametyylisyklotetrasiloksaania, 30 ml tolueenia ja 5 mg $[(n-C_4H_9)_4N^+]_2PtCl_6^{-2}/-(n-C_4H_9)_4N^+Br^-$:n 1:2-seosta. Tätä reaktioseosta kuumennettiin 20 tuntia lämpötilassa, joka oli välillä 115 - 120 °C, jolloin saatiin toivottua, seuraavassa esitettyä syklistä tetrafunktionaalista silikoniepoksidia. Tuote eristettiin sen jälkeen kun siitä oli poistettu liuotin ja ylimäärä lähtöaineita tyhjössä edellä kuvatulla tavalla.



Tällöinkään ei huomattu mitään merkkiä renkaan avaavasta polymeroitumisesta.

Esimerkki 6

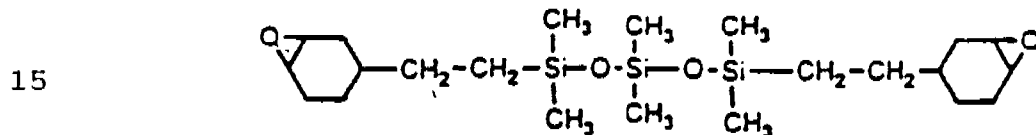
Esimerkin 5 reaktio toistettiin korvaamalla syklinen silaani 2,2,4,4,6,8-heksametyylisyklotetrasiloksaanilla. Edellä kuvatulla tavalla suoritettua jatkokäsittelyn jälkeen saatiin kvantitatiivinen saanto tuotetta, jonka rakenne on esitetty seuraavassa valmistusmenetelmän perusteella.



Ainoastaan edellä esitetty monomeeri eristettiin. Ei ilmennyt mitään merkkiä epoksidirenkaan avaavasta polymeroitumisesta, mikä olisi antanut geeliytyneen tuotteen.

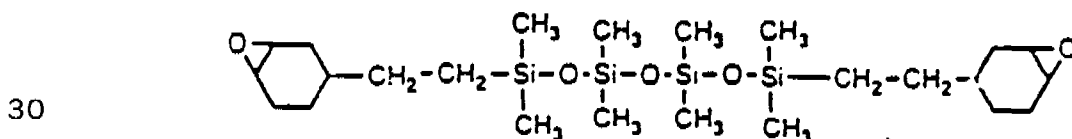
Esimerkki 7

5 Valmistettiin difunktionaalista silikoniepoksidia käyttämällä 4,0 g 4-vinyylisykloheksenioksidia, 3,35 g 1,1,3,3,5,5-heksametyylitrisiloksaania, 30 ml tolueenia ja 5 mg $[(n-C_4H_9)_4N^+]_2PtCl_6^{-2}/(n-C_4H_9)_4N^+Br^-$:n 1:2-seosta. Sen jälkeen kun seosta oli pidetty 26 tuntia välillä 115 -
10 120 °C, eristettiin seuraavassa esitetty toivottu monomeeri reaktion ainoana tuotteena.



Esimerkki 8

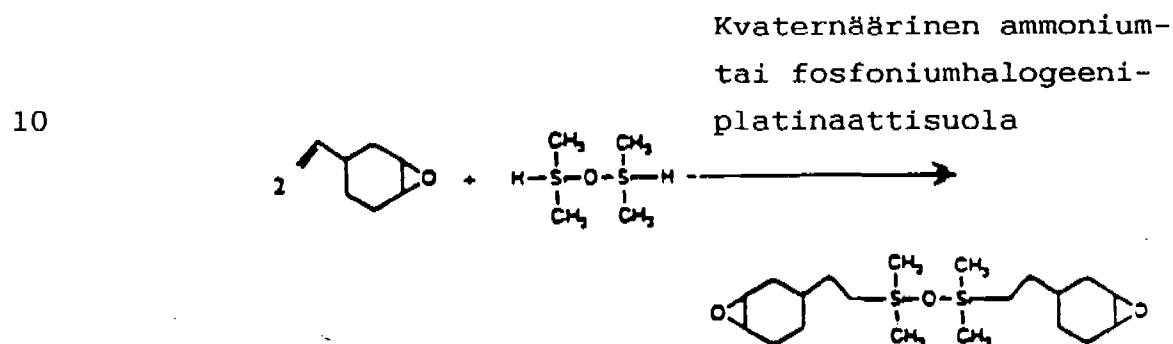
20 Esimerkin 7 reaktio toistettiin kaikilta yksityiskohdilta lukuunottamatta sitä, että käytettiin 1,1,3,3,5,5,7,7-oktametyylitetrasiloksaania. Jatkokäsittelyn jälkeen, johon sisältyi liuottimen ja kaikkien jäljellä olevien haihtuvien lähtöaineiden haihdutus tyhjössä, saatiin
25 kvantitatiivinen saanto seuraavassa esitettyä monomeeriä.



Esimerkit 9 - 16

Epoksisilikonimonomeerien valmistus ilman liuot-
timia

Seuraavat reaktiot suoritettiin käyttämällä kataly-
saattorina erilaisia kvaternäärisiä ammonium- ja fosfo-
niumheksahalogeeniplatinaattisuoloja.



100 ml:n vetoisessa pyöreäpohjaisessa kolvissa, joka oli
varustettu magneettisella hämmennyslaitteella ja palautus-
jäähdyttäjällä, sekoitettiin keskenään 4,0 g 4-vinyylisyk-
lohekseenioksidia, 2,0 g 1,1,3,3-tetrametyylidisiloksa-
nia, 5 mg halogeeniplatinaattisuolan ja tetra-alkyyliammo-
nium- tai tetra-alkyylifosfoniumhalogenidin 1:2-seosta.
Seoksia kuumennettiin välillä 80 - 85 °C öljyhauteessa ja
sen jälkeen tutkittiin renkaan avaavan polyroitumisen
esiintyminen 6 - 18 tunnin kuluttua. Kaikissa niissä ta-
pauksissa, joissa käytettiin kvaternäärisiä ammonium- ja
fosfoniumhalogeeniplatinaattisuoloja, todettiin ainoastaan
hydrosilaatiota ja siitä johtuva toivotun difunktionaali-
sen epoksidin muodostuminen, mutta ei todettu mitään osoi-
tusta renkaan avaavasta polymeroitumisesta.

Vertailuesimerkit 9A, 9B ja 9C

Vastakohtana esimerkkien 9 -16 reaktioissa saaduille
tuloksille, kun käytettiin totunnaisia Ashby'n,
Lamoreaux'n ja Karstedt'n katalyysaattoreita muuten saman-

laisissa reaktio-olosuhteissa, todettiin nopea geeliytyminen oksiraanirenkaan avaavan reaktion johdosta.

Taulukossa 1 on koottuna kvaternääristen ammonium-, fosfonium- ja arsoniumheksahalogeeniplatinaattisuolojen stabiliteetti ja reaktiokyky, joita suoloja on käytetty katalysoimaan erilaisia hydrosilaatio-additioreaktioita esimerkeissä 9 - 16 ja vertailuesimerkeissä 9A, 9B ja 9C.

Taulukko 1

Erilaisten kvaternääristen ammonium- ja kvaternääristen fosfonium halogeeniplatinaattisuolojen stabiliteetti ja reaktiokyky

15	Esim. nro	Katalysaattori	Reaktioaika (tuntia)
	9	$[(n-C_8H_{17})_4N]_2PtCl_6 / (C_8H_{17})_4NBr$	9
	10	$[(n-C_7H_{15})_4N]_2PtCl_6 / (C_7H_{15})_4NBr$	9
	11	$[(n-C_4H_9)_4P]_2PtCl_6 / (n-C_4H_9)_4PBr$	12
	12	$[(n-C_4H_9)_4N]_2PtCl_6 / (n-C_4H_9)_4NBr$	12
20	13	$[(n-C_6H_5)_4P]_2PtCl_6 / (n-C_6H_5)_4PBr$	6
	14	$[(n-C_6H_5)_4As]_2PtCl_6 / (n-C_6H_5)_4AsCl$	6
	15	$[poly-CH_2-N(n-C_4H_9)_3]_2PtCl_6 / -$ $[poly-CH_2-N(n-C_4H_9)_3]Br$	18
	16	$[poly-CH_2-P(n-C_4H_9)_3]_2PtCl_6 / -$ $[poly-CH_2-P(n-C_4H_9)_3]Br$	18
25	9A	Ashby'n katalysaattori	nopea geeliyty- minen
	9B	Lamoreaux'n katalysaattori	nopea
30			geeliyty- minen
	9C	Karstedt'n katalysaattori	nopea geeliyty- minen

Lisäavuksi keksintöä käytäntöön soveltajille esittää taulukko 2 sellaisten valittujen katalysaattorien sulamispisteen tai hajoamislämpötilan, jotka on valmistettu ja todettu käyttökelpoisiksi keksinnön mukaiselle menetelmälle ja kovetettavalle koostumukselle.

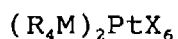
Taulukko 2

	Yhdiste	Sulamispiste (°C)	Hajoaminen (°C)
10	$[R_4N]_2PtCl_6$		
	R= CH ₃		>250
	C ₂ H ₅		>230
15	C ₃ H ₇		>210
	C ₄ H ₉	202-205	
	n-C ₅ H ₁₁	102-104	
	n-C ₆ H ₁₃		>194
20	n-C ₇ H ₁₅		>210
	n-C ₈ H ₁₇		>195
	n-C ₁₈ H ₃₇	107-109	
	$[R_4P]_2PtCl_6$		
25	R= n-C ₄ H ₉	108-110	
	C ₆ H ₅	>230	
	$[(C_6H_5)_4As]_2PtCl_6$		>220
	$[(C_4H_9)_4N]_2PtBr_6$		>190
30	$[(C_4H_9)_4P]_2PtBr_6$		>130

On selvää, että monet muut muunnokset ovat ilmeisiä alan ammattimiehille ja ovat helposti heidän suoritettavissa poikkeamatta esillä olevan keksinnön puitteista ja ideasta. Niinpä tarkoituksena ei ole ollut, että oheisten patenttivaatimuksien piiri olisi rajoitettu edellä esitettyyn selitykseen, vaan sitävästoin patenttivaatimukset on laadittu sulkemaan piiriinsä kaikki patentoitavan uutuuden piirteet, jotka ilmenevät esillä olevassa keksinnössä, mukaanlukien kaikki ne piirteet, jotka alan ammattimiehet voisivat katsoa ekvivalenteiksi sille, johon keksintö kohdistuu.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä epoksisilikonin valmistamiseksi, joka
 5 käsittää vaiheet, joissa
 (i) valmistetaan seos, joka sisältää:
 (A) yhden paino-osan etyleenisesti tyydyttämätöntä epoksidia;
 (B) noin 0,5 - noin 400 paino-osaa organovetysilaania tai
 10 organovetysiloksaania, verrattuna (A):n painoon; ja
 (C) noin 1 - noin 5000 miljoonapaino-osaa kvaternääristä bis(onium)halogeeniplatinaattia, jolla on kaava



- 15 jossa M on arseeni, fosfori tai typpi, X on halogeeni, ja R-ryhmät ovat yksilöllisesti orgaanisia radikaaleja, joita ovat substituoitu tai ei-substituoitu, lineaarinen C₁₋₃₀-alkyyli, tai aryyli-, alkaryyli- tai aralkyyli- tai aralkyyli-
 20 ja
 (ii) reagoitetaan mainitun vaiheen (i) seosta sellaisissa olosuhteissa, jotka edistävät hydrosilaatioadditioreaktiota (A):n ja (B):n välillä epoksisilikonituotteen valmistamiseksi, mutta jotka eivät edistä epoksidirenkään
 25 avaavaa reaktiota joko (A):ssa tai mainitussa epoksisilikonituotteessa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa vaiheessa (i) valitaan mainittu etyleenisesti tyydyttämätön epoksidi ryhmästä, johon kuuluvat allyylyglysidyyli-
 30 eetteri; metallallyylyglysidyyli-
 eetteri; 1-metyyli-4-isopropenyylisykloheksenioksidi; 2,6-dimetyyli-2,3-epoksi-7-okteeni; 1,4-dimetyyli-4-vinyylisykloheksenioksidi; 4-vinyylisykloheksenioksidi; vinyylinorborneenimonoksidi; disyklopentadieenimonoksidi; 1,2-epoksi-6-hepteeni; ja
 35 1,2-epoksi-3-buteeni.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa vaiheessa (i) mainittu organovetysiloksaani on poly(dime-tyyylisiloksaani)-poly(metyyylivetysiloksaani)kopolymeeri.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa
5 vaiheessa (i) mainittu kvaternäärinen bis(onium)halogeeni-
platinaatti valmistetaan mainitussa seoksessa lisäämällä
mainittuun seokseen kvaternääristä ammonium-, arsonium-
tai fosfoniumsuolaa ja halogeeniplatinahapon suolaa.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa
10 vaiheessa (i) mainitussa kvaternäärisessä bis(onium)halo-
geeniplatinaatissa olevia R-ryhmiä ovat yksilöllisesti
orgaaniset radikaalit, jotka on valittu ryhmästä, johon
kuuluvat metyyli-, etyyli-, propyyli-, butyyli-, n-pentyy-
li-, n-heksyyli-, n-heptyyli-, n-oktyyli-, stearyyli-,
15 tolyyli-, bentsyyli- ja fenyyiliradikaalit.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa vaihe (ii) käsittää mainitun vaiheen (i) seoksen reagoittamisen lämpötilassa, joka on välillä noin 25 °C - noin 120 °C.

20 7. Kovetettava koostumus, joka sisältää epoksisi-
laania tai epoksisiloksaania, sekä kvaternääristä ammo-
nium-, fosfonium- tai arsoniumhalokeeniplatinaattia.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen koostumus, jossa mainittu epoksisilaani on (syklohekseenioksidi)etyyli-
25 silaani tai mainittu epoksisiloksaani on (syklohekseeni-
oksidi)etyylisiloksaani.

9. Menetelmä oksiraanirenkaan avaavan polymeroitumisen estämiseksi etyleenisesti tyydyttämättöman epoksidin ja organovetysilaanin tai organovetysiloksaanin välisen hydrosilaatioadditioreaktion aikana, joka menetelmä käsittää vaiheet, joissa

(1) valmistetaan seos, joka sisältää etyleenisesti tyydyttämätöntä epoksidia, organovetysilaania tai organovety-siloksaania ja kvaternääristä ammonium-, fosfonium- tai arsoniumhalogeeniplatinaattia; ja

(ii) reagoitetaan mainitun vaiheen (i) seosta sellaisissa olosuhteissa, jotka edistävät mainitun etyleenisesti tyydyttämättömän epoksidin ja mainitun organovetysilaanin tai organovetysiloksaanin välistä hydrosilaatioadditioreaktiota, epoksisilikonituotteen valmistamiseksi, mutta jotka eivät edistä mainitun etyleenisesti tyydyttämättömän epoksidin ja mainitun epoksisilikonituotteen epoksidirenkään avaavaa polymeroitumisreaktiota.

10. Menetelmä halogeeniplatinaattihiydrosilaatio-
10 katalysaattorin estämiseksi muodostamasta kolloidia, joka
menetelmä käsittää vaiheet, joissa:

(i) hankitaan halogeeniplatinaattihydrosilaatiokatalysaattoria;

15 (ii) sekoitetaan mainitun vaiheen (i) katalyysaattoria kvaternäärisen ammonium-, fosfonium- tai arsoniumsuolan kanssa, mainitun suolan käsittäessä kationilajia, jolla on kaava



20

jossa M on tyyppi, fosfori tai arseeni, ja R-ryhmät ovat yksilöllisesti orgaanisia radikaaleja, joita ovat substituoitu tai ei-substituoitu, lineaarinen C₁₋₃₀-alkyyli, tai aryyli-, alkaryyli- tai aralkyyli-radikaali, ja siten, että

25 mainittu suola estää mainittua katalyysaattoria muodostamasta kolloidia