



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 61639

(45) Patentti myönnetty 10 09 1982
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ B 01 J 31/28, C 07 F 7/08

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	11/74
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	02.01.74
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	02.01.74
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	03.07.74
(44) Nähtäväksi panon ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.05.82
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	02.01.73
USA(US)	319594

(71) SWS Silicones Corporation, Adrian, Michigan, USA(US)

(72) Eugene Ray Martin, Onsted, Michigan, USA(US)

(74) Leitzinger Oy

(54) Ammonium-platina-addukteja sisältävät pii-orgaaniset yhdisteet, sekä menetelmä niiden valmistamiseksi - Ammonium-platina-addukter innehållande kiselorganiska föreningar samt förfarande för deras framställning

Oheisen keksinnön kohteena ovat ammonium-platina-addukteja sisältävät pii-orgaaniset yhdisteet katalyyttijärjestelmänä sekä menetelmä näiden yhdisteiden valmistamiseksi.

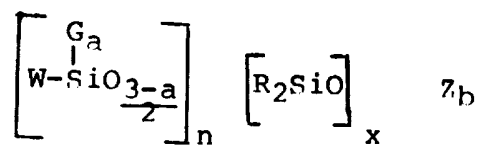
Tähän mennessä erilaisten pii-orgaanisten yhdisteiden valmistuksessa on käytetty erilaisia platinakatalyyttejä ja niiden komplekseja. Näihin platinakatalyytteihin kuuluvat sellaiset yhdisteet, kuten kloori-platinahappo, erilaiset titaaniaalkoksidikompleksit, platinakloridisyklopropanikatalytit ja erilaiset kompleksit, jotka on saatu peräisin saattamalla alkoholit, eetterit ja aldehydit reagoimaan kloori-platinahapon ja platinan kanssa erilaisten kantoaineiden päällä, esimerkiksi riippuen kyseisestä reaktiosta. Additioreaktio on toteutettu vaihtelevalla menestyksellä, esimerkiksi platinoidun hiilen reaktiot ovat vaatineet pitkät reaktioajat, tuotteen saannot ovat olleet alhaisia, ja tuotteet sisältävät sivutuotteita, jotka ovat aiheuttaneet vaikeuksia.

Klooriplatinahappo on yleisesti ottaen eräs hyödyllisimmistä katalyyteistä, mutta sillä on teittyjä haittoja. Esimerkiksi klooriplatina-

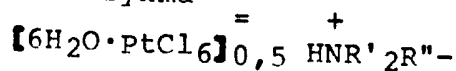
happo ei liukene moniin orgaanisiin aineisiin eikä se ole aina tehokas alhaisissa konsentraatioissa. Nämä haitat ovat johtaneet edellä mainittujen orgaanisten platinakompleksien keksimiseen. Vaikkakin näillä katalyyteillä on joitakin hyviä puolia verrattuna klooriplatinahappoon, niillä on tiettyjä haittoja. Esimerkiksi katalyyttikompleksien valmistukseen, kuten on esitetty amerikkalaisessa patentissa 3,220,970, joka on myönnetty Lamoreaux'lle jne., tarvitaan pitkiä reaktioaikoja korotetuissa lämpötiloissa. Lisäksi lämpötila on kriittinen ja jos sen annetaan nousta yli kuvattujen parametrien, saadaan hajoamisesta johtuen metallista platinaa. Yleisesti puhuen joukko additioreaktioita suoritetaan parhaiten, katalyyttistä riippumatta, lämpötiloissa, jotka ovat selvästi korkeampia kuin lämpötilaparametrit, joita on kuvattu katalyyttikompleksin valmistamiseksi Lamoreaux'n amerikkalaisessa patentissa 3,220,970. Niinpä platina-kompleksin luonne muuttuu huomattavasti näissä oloissa. Vaikkakin nämä platinakompleksit liukenevat paremmin kuin klooriplatinahappo orgaanisiin liuottimiin, ne eivät liukene riittävän hyvin pii-orgaanisiin yhdisteisiin, erityisesti pii-orgaanisiin polymeerijärjestelmiin, joissa piihin sitoutuneita vetyryhmiä liitetään tyydyttymättömiin orgaanisiin yhdisteisiin.

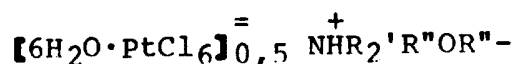
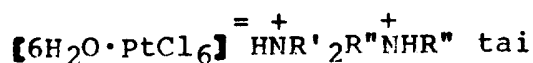
Tämän keksinnön päämääränä on tuoda esiin pii-orgaaninen yhdiste, joka sisältää ammonium-platina-adduktia, katalyytteinä piihin sitoutuneiden vety-yhdisteiden liittämiseksi alifaattisiin tyydyttymättömiin orgaanisiin yhdisteisiin. Tämän keksinnön päämääränä on edelleen tuoda esiin katalyyttisysteemi, joka liukenee orgaanisiin liuottimiin ja myös pii-orgaanisiin yhdisteisiin. Keksinnön päämääränä on edelleen tuoda esiin katalyytti, joka on tehokkaampi alhaisemmissa konsentraatioissa.

Nämä päämäärät saavutetaan keksinnön mukaisilla yhdisteillä, joille on tunnusomaista se, niiden kaava on



jossa G on ryhmä R, OR', OR'' NR₂ tai OSiR₃; Z on R'O_{0,5}, R₃SiO_{0,5} ja/tai R₂'NR''O_{0,5} ja W on ryhmä

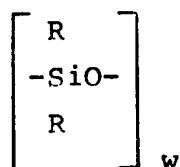




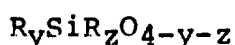
jolloin R on yksiarvoinen hiilivetyryhmä, jossa on 1-6 hiiliatomia; R' on vety tai yksiarvoinen hiilivetyryhmä, jossa on 1-6 hiiliatomia; R'' on kaksiarvoinen tyydytetty hiilivetyryhmä jossa on 2-10 hiiliatomia tai kaksiarvoinen hiilivetyoksiiryhmä, jossa on 2-10 hiiliatomia ja happi on eetterisidoksen muodossa, a on 0-2, b on 0-3, n ja x ovat molemmat 1-20000.

Edellä kuvattuja yhdisteitä voidaan keksinnön mukaisesti valmistaa saattamalla klooriplatinahappo reagoimaan funktionaalisia aminoryhmiä sisältävän orgaanisen piiyhdisteen kanssa lämpötilassa 0-150°C, edullisesti liuottimen läsnäollessa. Yleensä tiedetään, että amiinit inhibitoivat platinakatalyyttien katalyyttistä aktiivisuutta. Yllättäen on havaittu, että aktiivista katalyyttiä voidaan syntetisoida saattamalla aminofunktionaalinen piiseos reagoimaan klooriplatinahapon kanssa, mikä on osoitus tämän uuden katalyyttijärjestelmän yllättävistä tuloksista.

Aminofunktionaalisia piiseoksia voidaan valmistaa sekoittamalla organopolysiloksaania aminofunktionaalisen piiyhdisteen kanssa, kuten aminofunktionaalisten silaanien tai siloksaaninen kanssa, ja sen jälkeen tasapainoittamalla seos katalyytin läsnäollessa. Organopolysiloksaanit, joita voidaan käyttää näiden aminofunktionaalisten piiseosten valmistuksessa, ovat syklisiä siloksaaneja, joiden yleiskaava on



tai suora- tai haaraketjuisia organopolysiloksaaneja, joiden yleiskaava on



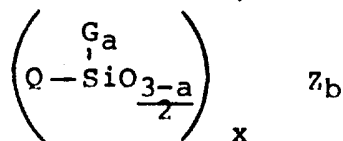
jossa R tarkoittaa monovalenttisiä hiilivetyradikaaleja, joissa on 1-18 hiiliatomia, y on noin 0,5 - 2,49, z on 0,001 - 1, ja y:n ja z:n summa on 1 - 2,5, ja w on 3 - 10.

Edellä ryhmän R esittämiä radikaaleja ovat alkyyiliradikaalit, esimerkiksi metyyli, etyyli, propyyli, butyyli- oktyyli- dedecyyli ja okta-
desyyli; aryyiliradikaalit, esimerkiksi fenyyli-, difenyvli- ja naftyv-
liradikaalit; alkenyyiliradikaalit, esimerkiksi vinyyli- ja allyylira-
dikaalit; sykloalkyyiliradikaalit, esimerkiksi syklobutyyli, syklo-
pentyyli ja sykloheksyyli; alkaryyliradikaalit, esimerkiksi tolvyyli,
ksylyyli, etyylifenyyli; aralkyyiliradikaalit, esimerkiksi bentsyyli,
 α -fenyylietyyli, R-fenyylietyyli ja α -fenyylibutyyli.

Esimerkkejä sopivista syklisistä organopolysiloksaaneista, joita voi-
daan käyttää muodostettaessa näitä aminofunktionaalisia piiyhdisteitä,
ovat heksametyylisyklotrisiloksaani, heksafenyylsyklotrisiloksaani,
1,2,3-trimetyyli-1,2,3-trifenyylsyklotrisiloksaani, 1,2,3-trimetyyli-
1,2,3-trivinyylisyklotrisiloksaani, oktametyylisyklotetrasiloksaani,
1,2,3,4-tetrametyyli-1,2,3,4-tetravinyylisyklotetrasiloksaani ja vas-
taavat. Parhaina pidetään syklisiä siloksaaneja, joissa w on 3 - 4.

Esimerkkejä käyttökelpoisista suora- tai haaraketjuisista siloksa-
neista ovat triorganosiloksilla päätesalvatut (endblocked) organopolv-
siloksaanit, kuten trimetyylisiloksilla päätesalvatut polydimetyyli-
siloksaanit, polydietyylisiloksaanit, polymetyylifenyylisiloksaanit,
polydifenyylisiloksaanit ja niiden kopolymeerit.

Aminofunktionaaliset silaanit tai siloksaanit, jotka saatetaan rea-
goimeen organopolysiloksaanien kanssa, voidaan esittää yleiskaavalla



jossa G on ryhmä R, OR', OR''NR₂ tai OSiR₃,

Q on ryhmä R'₂NR''-, R'₂NR''NR''- tai R'₂NR''OR'', ja

Z on ryhmä R'O_{0,5}, R₃SiO_{0,5} ja/tai R'₂NR''O_{0,5}

jolloin R on yksiarvoinen hiilivetyryhmä, jossa on 1-6 hiiliatomia,

R' on vety tai yksiarvoinen hiilivetyryhmä, jossa on 1-6 hiiliatomia,

R'' on kaksiarvoinen tyydytetty hiilivetyryhmä, jossa on 2-10 hiili-

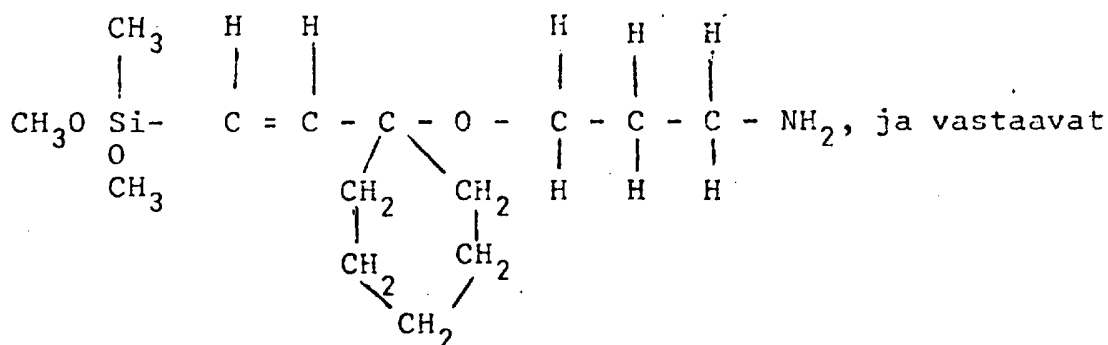
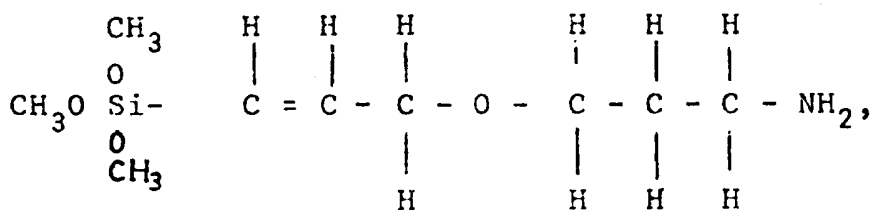
atomia, tai kaksiarvoinen hiilivetyoksi-ryhmä, jossa on 2-10 hiili-

atomia, jossa happiatomi on eetterisidoksen muodossa, a on 0-2,

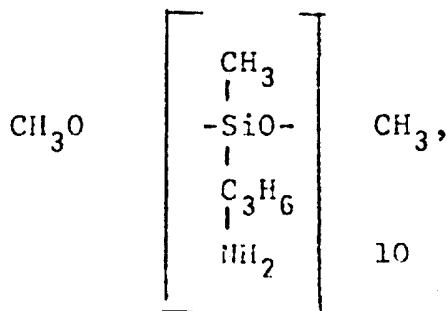
b on 0-3 ja x on 1-20000.

Esimerkkejä sopivista ryhmän R" esittämistä divalenttisista radikaaleista ovat hiilivetyradikaalit, joissa on 1 - 18 hiiliatomia, kuten etyleeni, trimetyyleni, tetrametyyleni, heksametyyleni, oktametyyleni; hiilivetykarboksiradikaalit, joiden kaava on $(-OC_2H_4)_r$, $(-OC_2H_4OCH_2-)_r$, $(-OC_3H_6-)_r$, joissa r on 1 - 50, kuten etyleenioksidi, trimetyylenioksidi ja niiden polymeerit ja alkyleeniradikaalit, kuten vinyleeni, propenyleeni, butenyleeni, heksenyleeni ja vastaavat.

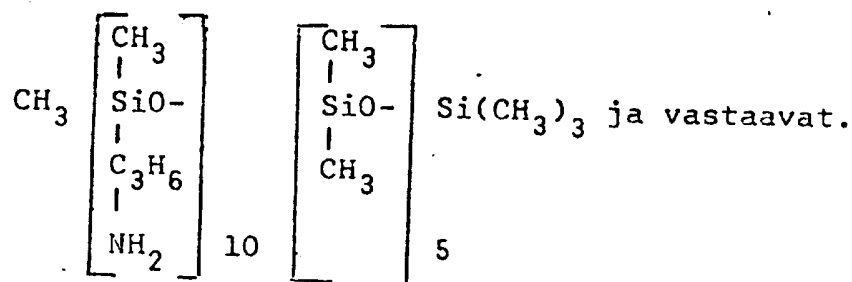
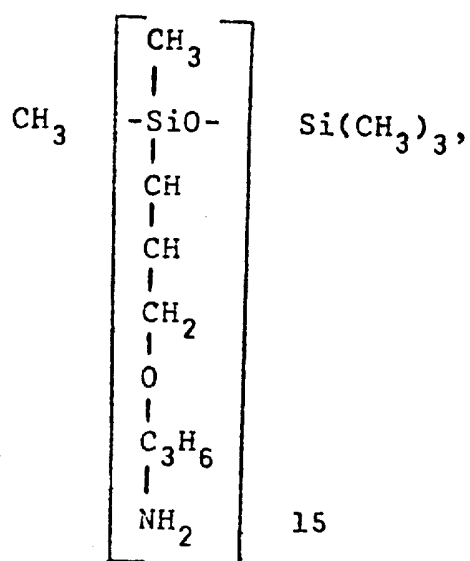
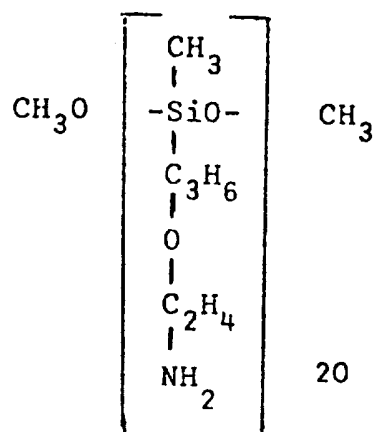
Esimerkkejä sopivista aminofunktionaalisista silaaneista ovat B-amino-propyyli-trietoksisilaani, r-aminopropyyli-trimetoksisilaani, metyyli-B-(aminoetyyli)-r-aminopropyyli-dimetoksisilaani, omega-aminoheksyyli-tributoksisilaani, B-(aminoetoksi)-propyyli-trimetoksisilaani, B-(aminoetoksi)-heksyyli-trietoksisilaani, B-(aminopropoksi)-butyyli-tributoksisilaani, metyyli-B-(aminopropoksi)-propyyli-di-(aminoetoksi)-silaani,



Hyviä esimerkkejä aminofunktionaalisista siloksaaneista ovat



61639



Aminofunktionaaliset piiseokset valmistetaan tasapainoittamalla seos, joka sisältää aminofunktionaalista silaania tai siloksaania ja organopolysiloksaania, emäskatalyytin läsnäollessa.

Tasapainoittamisreaktiossa käyttökelpoisia katalyyttejä ovat emäkset, kuten hydroksidit, esimerkiksi natriumhydroksidi, kaliumhydroksidi, litiumhydroksidi, seriumhydroksidi, tetrametyyliammoniumhydroksidi ja vastaavat; alkalimetallialkoksidit, esimerkiksi litiummetoksidi, litiumbutoksidi, natriumbutoksidi ja vastaavat; alkalimetallihydridit, esimerkiksi litiumhydridi, natriumhydridi ja vastaavat; silanoaatit, esimer-

kiksi litiumsilanoaatti, kaliumsilanoaatti, tetrametyyliammoniumsilanoaatti ja vastaavat; alkalimetallialkyylit, esimerkiksi etyyllilitium, etyylinatrium, butyyllilitium; alkalimetallialkenyyli, esimerkiksi vinyyllilitium; alkalimetalliaryylit, esimerkiksi bifenyylinatrium, fenyyllilitium, kaliumnaftaleeni, litiumnaftaleeni ja vastaavat. Vaikkakin voidaan käyttää myös muita katalyyttejä, on suositeltavaa käyttää tasapainoittamisreaktiossa alkalimetallihydrosideja.

Vaikkakaan katalyytin määrä ei ole kriittinen, tasapainoittamisen suorittamiseen käytetään parhaiten 0,0001 - noin 10 painoprosenttia katalyyttinä laskettuna aminofunktionaalisen silaanin tai siloksaanin painosta.

Yleensä on toivottavaa poistaa tai hävittää katalyytit tasapainoittamisen jälkeen, koska ne vaikuttavat haitallisesti syntyneen polymeerin ominaisuuksiin. Katalyytit voidaan poistaa esimerkiksi pesemällä vedellä tai ne voidaan hävittää neutralisoimalla happamilla reagensseillä. Lisäksi eräät katalyytit voidaan hävittää kuumentamalla reaktioseos korotettuun lämpötilaan tasapainoittamisreaktion jälkeen.

Tasapainoittamisreaktiot voidaan suorittaa missä tahansa lämpötilassa välillä noin 25 - noin 200°C, ajan ollessa 0,5 tunnin ja useiden päivien välillä ja liuottimen mukana ollessa tai ilman sitä. Tasapainoittamisreaktio suoritetaan parhaiten inertissä kaasukehässä.

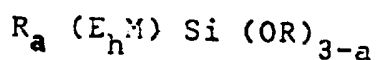
Yleensä on suositeltavaa, että tasapainoittaminen suoritetaan ilman liuotinta; kuitenkin kun käytetään litiumia sisältäviä katalyyttejä, tasapainoittaminen suoritetaan parhaiten "aproottisten" liuotinten läsnäollessa.

Nimityksellä "aproottinen liuotin" tarkoitetaan jokaista orgaanista liuotinta, jossa ei ole aktiivisia protoneja. Näihin voivat kuulua sellaiset liuottimet, kuten erilaiset tertiääriset amiinit, kuten trietyyliamiini, tributyyliamiini, pyridiini ja vastaavat. Muita sopivia liuottimia ovat dimetyylisulfoksidit, dioksaani, alkyylieetterit; glykolit, kuten dietyleeniglykolidietyylieetteri, dietyleeniglykolidimetyylieetteri, dietoksietaani, tetrahydrofuraani ja vastaavat. Nämä liuottimet valitaan siten, että niiden elektroneja luovuttavat keskukset kykenevät muodostamaan kationin kanssa koordinaatiokompleksin, mikä lisää sen reaktiivisuutta diorganosyklosiloksaania kohtaan.

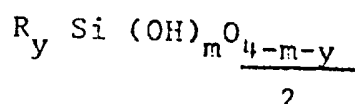
Parhaiten käytetään aproottisia liuottimia, joilla on Lewis-emäksen ominaisuudet, koska ne voivat luovuttaa elektroneja kationille koordinoituen siten kationin kanssa ja tällaisen koordinaation ansiosta lisäten sen reaktiivisuutta.

Edellä kuvattujen aproottisten liuottimien kanssa voidaan käyttää eräitä muita hiilivety-aproottisia liuottimia, jotka eivät koordinoitu kationin kanssa, jolloin saadaan tehokkaampi kosketus reaktioaineiden välillä. Esimerkkejä sopivista hiilivety-aproottisista liuottimista ovat heptaani, bentseeni, tolueeni, ksyleeni ja vastaavat. Parhaiten käytetään Lewis-emäksen ominaisuuden omaavaa aproottista liuotinta 0,05 - noin 10 %, ja loput liuottimesta voidaan valita hiilivety-aproottisista liuottimista.

Muita aminofunktionaalisia piiseoksia, jotka voidaan saattaa reagoimaan klooripaltinahapon kanssa, ovat kopolymeerejä, jotka valmistetaan saattamalla (polyaminoalkyyli) alkoksisilaanit, joiden kaava on



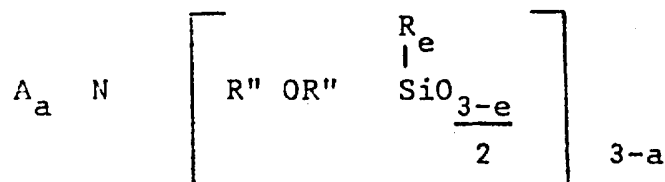
tai vastaavat siloksaanit reagoimaan organosiloksaanin kanssa, joiden yleiskaava on



joissa R tarkoittaa samaa kuin edellä, M on alifaattinen hiilivetyradikaali, jossa on 1 - 18 hiiliatomia ja jonka valenssi $h + 1$, jossa h on luku 1 - 3, E on monovalenttinen radikaali, joka on kiinnittynyt hiili-typpi-sidoksella ryhmään M ja koostuu hiili-, typpi- ja vety-atomeista, a on 0 - 2, m on positiivinen keskiarvo 2 asti, ja y on 0,5 - 2,49, ja $m:n$ ja $y:n$ keskiarvo on 3 asti.

Nämä aminofunktionaaliset siloksaanikopolymeerit voidaan valmistaa saattamalla aminofunktionaaliset silaanit tai vastaavat siloksaanit kosketukseen organosiloksaanin kanssa nestefaasissa Brownille myönnetyssä amerikkalaisessa patentissa 3,355,424 kuvatun menettelyn mukaisesti. Yleensä reaktio etenee melko hitaasti huoneen lämpötilassa. Reaktionopeutta voidaan kuitenkin nopeuttaa kuumentamalla reaktioseosta lämpötiloissa 50 - noin 200°C.

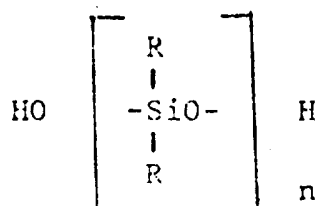
Muita aminofunktionaalisia piiseoksia, jotka voidaan saattaa reagoimaan klooriplatinahapon kanssa, ovat tertiääriset pii-amino-orgaaniset yhdisteet, joissa on orgaanisessa ryhmässä ainakin yksi eetterisidos, joka yhdistää tertiäärisen aminoryhmän piiatomeihin. Tertiääriset amino-organosiloksaanit voidaan esittää yleiskaavalla



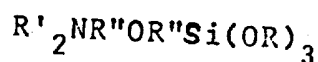
jossa A on monovalenttinen hiilivetyradikaali, hydroksiin päättyvä polyalkyleenioksidiradikaali, alkenyylioksiin päättyvä polyalkyleenioksidiradikaali, hydroksialkyyli-aminoradikaali, tertiäärinen aminoalkyyli-aminoradikaali tai divalenttinen radikaali, joka yhdessä typpi-atomin kanssa muodostaa hetrosyklisen renkaan, R on monovalenttinen hiilivetyradikaali, R'' tarkoittaa samaa kuin edellä, a on 0 - 2 ja e on 0 - 2.

Nämä tertiääriset aminosiloksaanit voidaan valmistaa platinakatalysoimalla tertiäärisen hydroksialkyyli-amiinin alkenyyli-etterin ja hydro-piyyhdisteen (so. silaani tai siloksaani, joka sisältää piihin sitoutuneen vedyn) additioreaktion avulla menetelmällä, jota on kuvattu Morehouse'n amerikkalaisessa patentissa 3,402,191. Yleensä pidetään parhaana lämpötiloja 100 - noin 160°C. Voidaan käyttää reaktioaineiden liuottimia (esimerkiksi alkoholeja, kuten etanolia, aromaattisia hiilivetyjä, kuten tolueenia ja eettereitä, kuten etyleeniglykolidimetyyli-etteriä), erityisesti, kun reaktioaineet eivät sovi yhteen ja/tai halutaan minimoida poikittaissitoutumista. Additioreaktio suoritetaan parhaiten inertsissä kaasukehässä sivureaktioiden pienentämiseksi.

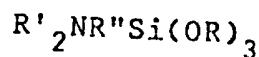
Muita aminofunktionaalisia piiseoksia, jotka voidaan saattaa reagoimaan klooriplatinahapon kanssa, ovat ne seokset, jotka saadaan osittaishydrolysoitaessa tai kondensoitaessa nestemäistä, silanoliketjuun päättyvää polydiorganosiloksaania, jonka kaava on



ja aminoalkoksisialkyyli-silaania tai aminoalkoksisialkenyyli-silaania, jonka kaava on



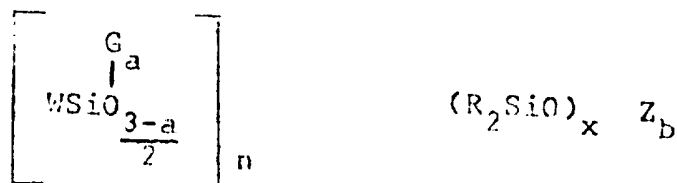
ja haluttaessa aminoalkyyilisilaania, jonka kaava on



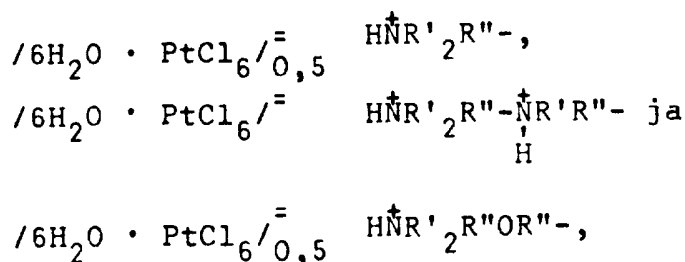
joissa R, R', R'' ja n tarkoittavat samaa kuin edellä. Nämä aminofunktionaaliset organopolysiloksaanikopolymeerit voidaan valmistaa Holdstock'in amerikkalaisessa patentissa 3,544,498 kuvatulla menetelmällä, jossa silanoliketjuun päättyvää polyorganosiloksaania ja aminoalkoksialkyyilisilaania tai aminoalkoksioksialkenyyilisilaania ja haluttaessa aminoalkyyilisilaania sisältävä seos osittaishydrolysoidaan ja kondensoidaan lisäämällä tarvittava määrä vettä niin, että saadaan haluttu hydrolyysi- ja kondensaatioaste. Yleensä haluttu hydrolyysi- ja kondensaatiomäärä on sellainen, että saadaan kopolymeeri, jolla on haluttu viskositeetti ja haluttu alkoksipitoisuus, osittaishydrolyysin ja kondensaation jälkeen reaktioseos sisältää organopolysiloksaani-kopolymeeriä, vapaata alkoholia, joka vastaa alkoksiryhmää, joka on hydrolysoitu vettä liittämällä silaanista, ja vettä, joka on peräisin silanoliryhmien kondensaatiosta. Vesialkoholi voidaan jättää reaktioseokseen tai se voidaan helposti poistaa alipaineessa ja lämpötiloissa, jotka ovat huoneen lämpötilassa 60°C:een, ja parhaiten lämpötiloissa aina 40°C asti.

Tässä keksinnössä käytetty klooriplatinahappo on kaupallisesti saatavissa oleva aine, joka helpoimmin saatavassa olevassa muodossaan on klooriplatinahappo-heksahydraatti $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$. Kuitenkin ainetta voidaan käyttää vedettömänä, jolloin se toimii yhtä hyvin kuin heksahydraatti.

Tarkemmin sanoen uudet katalyyttiseokset, jotka saadaan klooriplatinahapon ja aminofunktionaalisten silaanien tai siloksaanien reaktiosta, voidaan esittää kaavalla



G, R ja Z tarkoittavat samaa kuin edellä; a, b ja x ovat edellä määriteltyjä lukuja; n on 1 - 20.000; W on orgaaninen ammonium-platinaaddukti, joka voidaan edelleen esittää kaavoilla

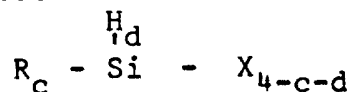


joissa R, R' ja R'' tarkoittavat samaa kuin edellä, tai katalyytti-seos voi koostua aminofunktionaalisten organopolysiloksaaniseosten orgaanisista ammonium-platina-addukteista, jotka on saatu edellä kuvatulla emäksen katalysoivalla tasapainoittamisella.

Esimerkkejä sopivista liuottimista, joita voidaan käyttää tämän keksinnön mukaisten katalyyttien valmistuksessa, ovat dialkyylieetterit, joissa alkyyliryhmässä on 1 - 6 hiiliatomia, kuten dietyylieetteri, dibutyylieetteri ja vastaavat; sykliset eetterit, kuten dioksaani; alkoholit, joissa on 1 - 10 hiiliatomia, kuten metanoli, etanoli, propanoli, butanoli, ja dekanoli; alifaattiset hiilivetyliuottimet, kuten pentaani, heksaani, heptaani; aromaattiset hiilivetyliuottimet, kuten bentseeni, tolueeni, ksyleeni, nafta ja organopolysiloksaani-polymeerit ja -kopolymeerit, kuten trimetyylisilyylillä päätesalvatut dimetyylipolysiloksaani-polymeerit. Liuottimesta on parhaiten ainakin 1 - 50 % alkoholia, kuten metanolia, etanolia tai isopropanolia.

Ammonium-platina-addukteja sisältävät pii-orgaaniset seokset ovat tehokkaita liitettäessä luokaltaan rajoittamattomia, pii-vetysidoksen sisältäviä pii-orgaanisia yhdisteitä rajoittamattomaan luokkaan orgaanisia yhdisteitä, jotka omaavat hiili-hiili-tyydyttämättömyyttä. Tämän keksinnön mukaiset katalyytit ovat tehokkaita kaikissa additio-reaktioissa, joita on kuvattu Speir et al.'in patentissa 2,823,218, Bailey'n patentissa 2,970,150 ja Amoreaux'in patentissa 3,220,970.

Sopivia monomeerisiä piiyhdisteitä ja pii-orgaanisia yhdisteitä, jotka sisältävät pii-vetysidoksia ja joita voidaan käyttää oheista keksintöä toteutettaessa, esitetään kaavalla



jossa R tarkoittaa samaa kuin edellä; X on radikaali luokasta, johon kuuluvat halogeeni, alkoksiradikaalit, aryylioksiradikaalit ja asyylioksi-(OOCR)-radikaalit; c on 0 - 3, d on 1 - 3; ja c:n ja d:n summa on 1 - 4. Kun yhdisteissä on useampia kuin yksi R-radikaali, eri R-

Ryhmän R esittämiä radikaaleja ovat mm. alkyyliradikaalit, esimerkiksi metyyli, etyyli, propyyli, oktyyli, oktadesyyli ja vastaavat; syklo-alkyyliradikaalit, kuten sykloheksyyli, sykloheptyyli ja vastaavat, aryyli-alkyyliradikaalit, kuten fenyyli, naftyyli, tolyyli, ksylyyli ja vastaavat; aralkyyliradikaalit, kuten bentsyyli, fenyylietyyli ja vastaavat, halogeeniaryyliradikaalit ja halogeenialkyyliradikaalit, kuten kloorifenyyli, kloorimetyyli, dibromifenyyli ja vastaavat. Suositellussa suoritussuodossa R on metyyli tai metyyli- ja fenyyli-alkyyliradikaalien seos.

Oheista keksintöä toteutettaessa hyödyllisiä sopivia piitä ja vetyä sisältäviä yhdisteitä ovat sellaiset yhdisteet, joissa jokainen molekyyli sisältää vähintään yhden pii-vetysidoksen. Tähän luokkaan kuuluvat organopolysiloksaanit ja erilaiset polysilyylialkyleeniyhdisteet, jotka sisältävät esimerkiksi -Si - Y - Si-sidoksen, jossa Y on divalenttinen hiilivetyradikaali, jossa on 1 - 8 hiiliatomia, tai typpi atomi, kuten organosilatsaanit, joille on tunnusomaista polymeerin - Si - N - Si - sidos.

Yhdisteisiin, joissa on hiili-hiili-tyyydyttämättömyyttä, erityisesti tyydyttämättömiin yhdisteisiin, joissa on olefiinista tai asetyleenistä tyydyttämättömyyttä ja jotka voivat reagoida edellä kuvattujen, pii-

vetysidoksen sisältävien yhdisteiden kanssa, kuuluvat oleellisesti kaikki alalla tunnetut alifaattisesti tyydyttämättömät yhdisteet. Alifaattisesti tyydyttämättömät yhdisteet voivat olla siten monomeerisia tai polymeerisia. Ne voivat sisältää vain hiiltä ja vetyä tai ne voivat sisältää myös jotain muuta alkuainetta tai alkuaineita. Kun alifaattisesti tyydyttämättömät yhdisteet sisältävät jotain muuta alkuainetta kuin hiiltä ja vetyä, se on parhaiten happi, halogeeni, typpi, pii tai niiden seokset. Alifaattisesti tyydyttämättömät yhdisteet voivat sisältää yhden ainoan moninkertaisten sidosten yhdistämän hiiliatomiparin. Niistä monista tyydyttämättömistä hiilivedyistä, joita voidaan soveltaa oheiseen keksintöön mainittakoon havainnollisuuden vuoksi etyleeni, propyleeni, butyleeni, oktyleeni, styreeni, butadieeni, pentadieeni, 2-penteeni, 2-divinyylibentseeni, vinyyliaesityleeni ja vastaavat. Tyydyttämätön yhdiste ei sisällä ketjussa yli 24 hiiliatomia.

Keksintöä toteutettaessa käyttökelpoisiin happea sisältäviin tyydyttämättömiin yhdisteisiin kuuluvat metyylivinyylieetteri, divinyylieetteri ja vastaavat; etyleeniglykolin monoalkyyalieetterit, allyyialdehydi, metyylivinyyliketoni, fenyylivinyyliketoni, akryylihapo, metakrylaatti, fenyyli-metakrylaatti, vinyylietikkahapto, vinyylioktoaatit, vinyyliasetaatit, maleiinihapto, linolihapto ja vastaavat. Muita tyydyttämättömiä yhdisteitä ovat sykliset ja heterosykliset aineet, joissa renkaassa on alifaattista tyydyttämättömyyttä, kuten syklohekseni, syklohepteeni, syklopentadieeni, dihydrofuraani, dihydropyreeni ja vastaavat. Keksintöä toteutettaessa voidaan käyttää myös tyydyttämättömien, happea sisältävien aineiden rikkianalogeja. Hiiltä, vetyä, happea ja rikkiä sisältävien yhdisteiden lisäksi voidaan käyttää myös muita alkuaineita sisältäviä yhdisteitä. Siten voidaan käyttää kaikkien edellä kuvattujen aineiden halogenoituja johdannaisia mukaanlukien asyylikloridit sekä yhdisteet, jotka sisältävät halogeenisubstituentin hiiliatomissa. Halogeenia sisältäviä aineita ovat esimerkiksi vinyylidikloridi, vinyylikloorifenyyliesterit, trikloorietikkahapon allyyliesterit ja vastaavat.

Muun tyyppisiä, tässä keksinnössä hyödyllisiä tyydyttämättömiä aineita ovat yhdisteet, jotka sisältävät typpisubstituentteja, kuten akrylonitriili, allyylisyanidi, nitroetyleni ja vastaavat. Keksintöä toteutettaessa voidaan käyttää myös tyydyttämättömiä polymeerisiä aineita, joissa on alifaattista tyydyttämättömyyttä, kuten polyesterihartsit, jotka on valmistettu moniemäksisistä tyydytetyistä tai tyydyttämättö-

mistä hapoista ja moniarvoisista tyydyttämättömistä alkoholeista.

Muita, tässä keksinnössä hyödyllisiä tyydyttämättömiä yhdisteitä ovat yhdisteet, jotka sisältävät piitä, kuten aineet, joita yleisesti kutsutaan pii-orgaanisiksi monomeereiksi tai polymeereiksi. Menetelmään soveltuvien pii-orgaanisten yhdisteiden alue on identtinen keksintöä toteutettaessa hyödyllisten pii-vety-yhdisteiden alan kanssa. Esimerkiksi tyydyttämättömät pii-orgaaniset yhdisteet ovat identtisiä pii-vety-yhdisteiden kanssa, paitsi että piihin sitoutunut vety korvataan piillä, joka on sitoutunut orgaanisiin radikaaleihin, jotka sisältävät vähintään yhden parin moninkertaisilla sidoksilla sitoutuneita alifaattisia hiiliatomeja. Vaikkakin on suositeltavaa, että pii-orgaanisissa ei ole piihin sitoutuneita vetyatomeja, voidaan käyttää pii-orgaanisia yhdisteitä, jotka sisältävät sekä piihin sitoutuneita vetyatomeja että piihin sitoutuneita tyydyttämättömiä radikaaleja. Näiden tyydyttämättömien piiyhdisteiden ainoana vaatimuksena on se, että ainakin yksi tyydyttämättömän orgaaninen radikaali on kiinnittynyt piiatomiin molekyyliä kohti. Tyydyttämättömiin, pii-orgaanisiin yhdisteisiin kuuluvat siten silaanit, siloksaanit, silatsaanit sekä monomeeriset että polymeeriset aineet, jotka sisältävät piiatomeja, jotka ovat liittyneet yhteen metyleeni- tai polymetyleeniryhmien tai fenyleeniryhmien avulla.

Esimerkkejä sopivista tyydyttämättömistä piiyhdisteistä, joita voidaan käyttää, ovat metyyliniinyylidikloorisilaani, vinyylitrikloorisilaani, allyylitrikloorisilaani, metyyli-fenyylivinyylidikloorisilaani, fenyylivinyylidikloorisilaani, diallyylidikloorisilaani, vinyylisianoetyylidikloorisilaani, sykliset polysiloksaanit, kuten metyyliniinyylisiloksaanin syklinen trimeeri, metyyliniinyylisiloksaanin syklinen tetrameeri, syklinen pentameeri tai metyyliniinyylisiloksaanin, vinyli-fenyylisiloksaanin syklinen tetrameeri ja vastaavat.

Käytetyn pii-vety-yhdisteen ja tyydyttämättömän yhdisteen suhde voi vaihdella erittäin laajoissa rajoissa. Yleensä yksi pii-vetysidos vastaa yhtä olefiinista kaksoissidosta tai puolta asetyleenistä kolmoissidosta, jolloin tämä vastaavaisuus määrää molempien käytettyjen reaktioaineiden suuruusluokan. Kuitenkin useisiin tarkoituksiin voi olla toivottavaa käyttää ylimäärää toista reaktioainetta, jotta helpotettaisiin reaktion tapahtumista loppuun tai varmistuttaisiin siitä, että reaktiotuote sisältää yhden tai useamman parin moninkertaisilla sidok-

silla sitoutuneita hiiliatomeja. Reaktioaineiden suhde valitaan yleensä kuitenkin siten, että pii-vetysidoksia on saatavissa noin 0,5 - 20 jokaista tyydyttämätöntä hiili-hiili-kaksoissidosta kohden ja noin 1,0 - 15 pii-vetysidosta jokaista hiili-hiili-kolmoissidosta kohden.

Piiorgaanisten seosten additioreaktioiden suorittamiseksi ammonium-platina-adduktien läsnäollessa reaktioaineet ja katalyytit sekoitetaan hyvin ja reaktioseos kuumennetaan haluttuun lämpötilaan, joka on yleensä suuruusluokkaa 50 - 150°C, ja reaktion annetaan tapahtua loppuun. Additioreaktion tarvitsema aika on lämpötilan funktio. Lämpötilassa 50 - 100°C, joka on suositeltu alue, reaktioaika voi vaihdella muutamassa minuutista 4 tai 5 tuntiin tai kauemminkin riippuen käytetyistä reaktioaineista.

Eräissä tapauksissa on toivottavaa käyttää toisen tai molempien reaktioaineiden liuotinta. Käytetty liuottimen määrä ei ole kriittinen ja voi vaihdella laajoissa rajoissa. Sama aine voi eräissä tapauksissa luonnollisestikin toimia sekä reaktioaineena että liuottimena.

Tämän keksinnön mukaisen katalyytin määrä voi vaihdella laajoissa rajoissa. On suositeltavaa, että katalyyttiä käytetään niin paljon, että platinan määräksi tulee 1×10^{10} moolia per mooli olefiinia - 1×10^{-1} moolia per mooli olefiinia. Yleensä reaktion taloudellisuus määrää käytetyn katalyyttimäärän.

Tämän keksinnön mukaisten uusien katalyyttien eräänä etuna on se, että ne saavat hyvin pieninä määrinä aikaan halutun reaktion pii-vety-yhdisteen ja tyydyttämättömän yhdisteen välillä.

Tämän keksinnön mukaisten additioreaktioiden avulla valmistetuilla tuotteilla on erilaisia käyttömahdollisuuksia riippuen kyseisestä muodostuneesta tuotteesta. Siten tuote, joka on muodostunut piihin sitoutuneen vetyatomin ja hydrolysoitavan ryhmän sisältävän monomeerisen silaanin ja olefiinisen aineen reaktiosta, kuten esimerkiksi reaktiotuote, joka on saatu metyyliidikloorisilaanin ja 1-okteenin reaktiosta voidaan hydrolysoida ja kondensoida tavalliseen tapaan niin, että muodostuu erilaisia organopolysiloksaaneja, joita voidaan käyttää pölyllistysseoksina ja muottiaineina.

Seuraavissa esimerkeissä on havainnollistettu keksinnön eri suoritusmuotoja. Kaikki osat ovat paino-osia ellei toisin ole ilmoitettu.

Esimerkki 1

Aminofunktionaalinen piiseos valmistetaan kuumentamalla 3 tuntia 145°C:ssa seosta, joka sisältää noin 266,4 osaa oktametyylisyklotetrasiloksaania, 22,4 osaa B-(aminoetyyli)- γ -aminopropyyli-trimetoksisilaania ja 0,29 osaa kaliumhydroksidia. Sen jälkeen kun nestemäinen tuote on jäähdytetty huoneen lämpötilaan, lisätään katalyytin neutralisoimiseksi 0,29 osaa etikkahappoa. Tuote suodatetaan ja otetaan talteen nestemäinen tuote, jonka viskositeetti on noin 40 cs. Tuotteiden NMR-analyysin perusteella aminopropyyli-ryhmien suhde OCH₃- ja Me₂SiO-ryhmiin on noin 1:3:36.

Noin 15,4 osaa edellä valmistettua aminofunktionaalista piiseosta lisätään reaktoriin typpikaasun alaisena. Reaktoriin lisätään noin 78,4 osaa isopropanolia, 1,6 osaa klooriplatinahapohexahydraattia ja 26,0 osaa tolueenia. Reaktioseosta sekoitetaan 30 minuuttia 27°C:ssa.

Osa katalyyttiliuoksesta poistetaan reaktorista ja liuosta tislataan pois lämpötilassa noin 30°C 0,25 mm elohopean paineessa 4 tunnin aikana. Syntynyt tuote on oranssinväristä ja läpikuultavaa. IR-analyysi vahvistaa ammoniumionin mukanaolon. Tuote sisältää 3,0 painoprosenttia platinaa märkäänalyysin perusteella.

β -(aminoetyyli)- γ -aminopropyyli-trimetoksi-silaanin asemesta voidaan seuraavia aminosilaaneja yhdessä oktametyylisyklotetrasiloksaanin kanssa ekvilibroida kaliumhydroksidin läsnäollessa:

(1) 3-(3-aminopropoksi)propyyli-metyyli-dimetoksisilaani

- (2) 4-(6-aminoheksoksi)butyylifenyylidipropoksisilaani
- (3) 3-(6-aminoheksoksi)propyyli-tributoksisilaani
- (4) 6-(3-aminopropoksi)heksyyli-trimetoksisilaani
- (5) $(C_2H_4)_2N(-CH_2CH_2O)_5C_4H_8Si(OC_2H_5)_3$
- (6) $(C_4H_8)_2NC_8H_{16}Si(OC_4H_8)_2$

Funktionaalisia aminoryhmiä sisältävänä orgaano-piiyhdisteenä voidaan lisäksi käyttää kopolymeeria, jossa on $H_2NCH_2CH_2NH(CH_2)_3SiO_{3/2}$ - ja $(CH_3)_2SiO$ -yksiköitä, joka on valmistettu kuumentamalla 4 paino-osaa β -(aminoetyyli)- γ -aminopropyyli-trimetoksi-silaania ja 396 paino-osaa hydroksyyli-pääte-ryhmiä sisältävää dimetyyli-polysiloksaania lämpötilassa $100^\circ C$.

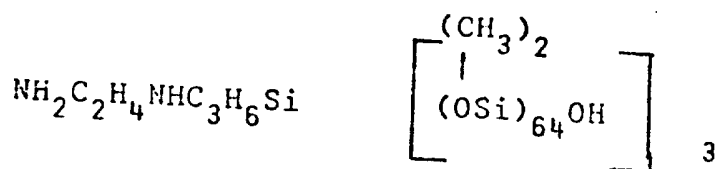
Funktionaalisia aminoryhmiä sisältävä orgaano-piiyhdiste antaa kloori-platinahappoheksahydraatin, isopropanolin ja toluolin kanssa mainituissa painosuhteissa vastaavaa ammonium-platina-adduktia.

Esimerkki 2

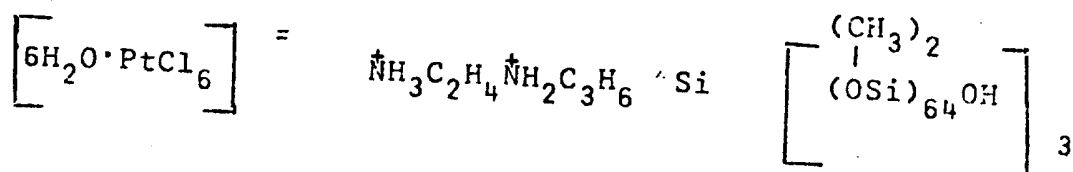
Typpikaasun alaisena lisätään reaktoriin noin 28,8 osaa edellä olevan menettelyn mukaisesti valmistettua aminofunktionaalista dimetyyli-polysiloksaania, jossa N,B-(aminoetoksi)-r-aminopropyyli-ryhmien suhde metoksiryhmiin ja $(CH_3)_2SiO$ -ryhmiin on 1:3.192 ja jonka viskositeetti on 290 senttistokea $25^\circ C$:ssa. Reaktoriin lisätään noin 1,04 osaa klooriplatinahappo-heksahydraattia, 19,8 osaa isopropanolia ja 21,8 osaa tolueenia. Reaktioseosta sekoitetaan 30 minuuttia $30^\circ C$:ssa. Syntynyt liuos on läpikuultava, oranssivärinen neste, joka sisältää platinaa 0,56 painoprosenttia.

Esimerkki 3

Toistetaan esimerkin 2 menettely paitsi, että aminofunktionaalinen neste korvataan kaavan



mukaisella aminofunktionaalisella dimetyylipolysiloksaanipolymeerillä. Aminofunktionaalinen polymeeri valmistetaan kondensoimalla silanoliin päätyvää nestettä N,3-(aminoetoksi) -r- aminopropyyli-trimetoksisilain kanssa. Tällä tavoin valmistettu katalyytti voidaan esittää kaavalla

Esimerkki 4

Noin 20,0 osaa esimerkin 3 mukaisella menetelmällä valmistettua katalyyttiliuosta lisätään 40 osaan dimetyylipolysiloksaania, jonka viskositeetti on 200 senttistokea 25°C:ssa. Liuotin poistetaan tyhjiössä (0,25 mm Hg) 30°C:ssa noin 6 tunnin aikana. Saadaan läpikuultava oranssinvärinen liuos.

Tämä esimerkki osoittaa, että tämän keksinnön mukaiset amino-platinaadduktit liukenevat dimetyylipolysiloksaani-nesteeseen.

Esimerkki 5

Reaktoriin syötetään 17,2 osaa 1-hekseeniä, 21,0 osaa metyyliidikloorisilaania ja 0,2 osaa katalyyttiliuosta, joka on valmistettu esimerkissä 1 kuvatulla tavalla. Reaktioseosta kuumennetaan 150°C:ssa noin 1 tunti, jäähdytetään 40°C:een ja sen jälkeen tislataan tyhjiössä. Syntynyt tuote kiehuu lämpötilassa 37 - 38°C paineessa 2 mm elohopeaa. Noin 27,2 osaa tuotteesta tunnistetaan NMR-analyysin avulla heksyyli-metyyli-dikloorisilaaniksi. Kaasukromatograafinen analyysi osoittaa puhtauden olevan noin 98,5 %. Tässä esimerkissä käytetty katalyyttimäärä on noin $2,51 \times 10^{-6}$ moolia platinaa per olefiinimooli.

Esimerkki 6

Toistetaan esimerkin 5 menettely, paitsi, että esimerkin 5 katalyytti korvataan klooriplatinaliuoksella, joka sisältää yhtä paljon platinaa, kuin esimerkissä 4. Saadaan noin 23,7 osaa heksyyylimetyylikloorisilaaniksi tunnistettua tuotetta. Kaasukromatograafisen analyysin perusteella tuotteen puhtaus on noin 97,2 %. Tämä esimerkki havainnollistaa tämän keksinnön mukaisen katalyyttiseoksen parempaa tehokkuutta klooriplatinahappoon verrattuna.

Esimerkki 7

Riittävä määrä liuotinta sisältämättömä katalyyttiseosta, joka on valmistettu esimerkin 1 tavan mukaisesti, lisätään tolueeniin niin, että muodostuu 13,5-prosenttinen katalyyttiliuos. Reaktoriin lisätään noin 0,14 osaa tolueeni-katalyyttiliuosta, 17,2 osaa 1-hekseeniä ja 12,0 osaa trimetyylisilyyllillä päätesalvattua metyyllivetypolysiloksaania. Reaktioseosta kuumennetaan 98°C:ssa noin 1 tunti. Sen jälkeen haihtuvat tuotteet poistetaan tunnin aikana lämpötilassa 85°C ja paineessa 2 mm elohopeaa. Analyysin perusteella noin 93,4 % tuotteen alkuperäisistä = SiH-ryhmistä on liittynyt 1-hekseeniin. Katalyytin määrä on noin $1,9 \times 10^{-5}$ moolia platinaa per olefiinimooli.

Esimerkki 8

Toistetaan esimerkin 7 menettely, paitsi että reaktioseosta kuumennetaan noin 3 tuntia 95°C:ssa. Oleellisesti 100 % = SiH-ryhmistä on liittynyt 1-hekseeniin.

Esimerkit 9 - 20

Useita erilaisia silaaneja ja olefiineja sekoitettiin esimerkin 1 tavan mukaisesti valmistetun katalyytin kanssa ja kuumennettiin noin 3 tuntia lämpötiloissa 60 - 85°C. Tulokset on annettu seuraavassa taulukossa:

Taulukko

Esimerk- ki n:o	Olefiini	Pii-vety-yhdiste	Additiotuote	Liittymis-%
9.	1-hekseeni	metyyli dimetoksisilaani	metyyliheksyyli- metoksisilaani	93 %
10.	1-okteeni	trietoksisilaani	oktyylitrietoksisilaani	90 %
11.	1-tetradeseeni	dimetyylimetoksisilaani	tetradesyylimetyyli- metoksisilaani	87 %
12.	1-deseeni	trikloorisilaani	desyylitrikloorisilaani	89 %
13.	vinyyli trietoksi- silaani	trietoksisilaani	trietoksisilylietyyli- trietoksisilaani	85 %
14.	1-hepteeni	triasetoksisilaani	heptyylitriasetoksi- silaani	75 %
15.	1-eikoseeni	etyyli dimetoksisilaani	eikosyylietyyli dimetoksi- silaani	80 %
16.	1-penteeni	dimetyylisilaani	dipentyli dimetyylisilaani	82 %
17.	1-dodeseeni	propyyli dibutoksisilaani	dodesyyli propyyli dibutoksi- silaani	85 %
18.	allyyli kloridi	metyyli dimetoksisilaani	3-klooripropyylimetyyli- metoksisilaani	65 %
19.	allyyli kloridi	trietoksisilaani	3-klooripropyylitri- etoksisilaani	70 %
20.	allyyli kloridi	tributyylisilaani	3-klooripropyylitri- butyyliisilaani	72 %

Esimerkki 21

Trimetyylisilyylillä päätesalvattu metyyllivinyylipolysiloksaani valmistetaan ammattimiesten tuntemalla normaalilla tekniikalla heksametyylidisiloksaanista, oktyylimetyylisyklotetrasiloksaanista ja metyyllivinyylisiloksaanin syklisestä tetrameeristä. Tämä neste sisältää 0,8 painoprosenttia vinyyliryhmiä ja sen viskositeetti on noin 3000 senttistokea 25°C:ssa. Metyyllivetypolysiloksaanineste valmistetaan kohydrolysoimalla niin suuret määrät metyylidikloorisilaania ja dimetyylidikloorisilaania, että saadaan 1 metyyllivetysiloksaaniyksikkö 10 dimetyylisiloksaaniyksikköä kohden. Valmistetaan seos, joka sisältää noin 50 osaa nestemäistä metyyllivinyylipolysiloksaania, 10 osaa nestemäistä metyyllivetypolysiloksaania ja 0,10 osaa katalyyttiseosta, joka on valmistettu esimerkin 2 mukaisella tavalla. Seosta kuumentaan 110°C:ssa, kunnes muodostuu kumimainen polymeeri. Syntynyt polymeeri kovettuu elastomeeriseksi materiaaliksi noin 15 minuutissa.

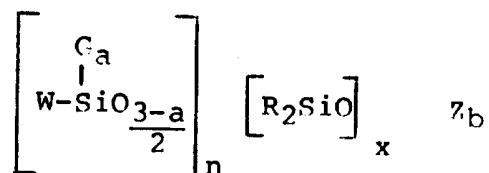
Esimerkki 22

Toistetaan esimerkin 21 menettely paitsi, että käytetään 0,10 osaa katalyyttiliuosta, joka on valmistettu esimerkin 3 mukaisesti. Saadaan oleellisesti samanlaiset tulokset kuin esimerkissä 21.

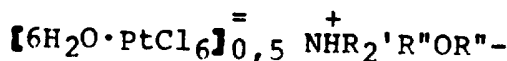
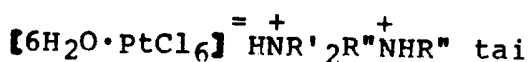
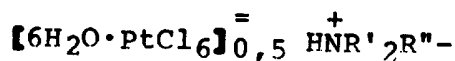
Vaikkakin tässä yhteydessä on kuvattu keksintöä erityisesimerkkien avulla, keksintö ei rajoitu ainoastaan näihin vaan se sisältää kaikki patenttivaatimusten alaan ja henkeen lukeutuvat variaatiot ja modifikaatiot.

Patenttivaatimukset

Ammonium-platina-addukteja sisältävät pii-orgaaniset yhdisteet katalyyttijärjestelmänä, t u n n e t t u siitä, että niiden kaava on



jossa G on ryhmä R, OR', OR" NR₂ tai OSiR₃; z on R'O_{0,5}, R₃SiO_{0,5} ja/tai R₂'NR"O_{0,5} ja W on ryhmä

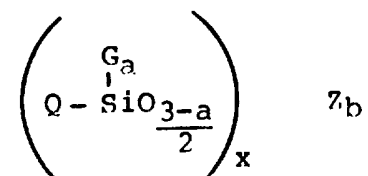


jolloin R on yksiarvoinen hiilivetyryhmä, jossa on 1-6 hiiliatomia; R' on vety tai yksiarvoinen hiilivetyryhmä, jossa on 1-6 hiiliatomia; R" on kaksiarvoinen tyydytetty hiilivetyryhmä jossa on 2-10 hiiliatomia tai kaksiarvoinen hiilivetyoksiiryhmä, jossa on 2-10 hiiliatomia ja happi on eetterisidoksen muodossa, a on 0-2, b on 0-3, n ja x ovat molemmat 1-20000.

2. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen ammonium-platina-adduktia sisältävän pii-orgaanisen yhdisteen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että kloori-platinahappo saatetaan reagoimaan funktionaalisia aminoryhmiä sisältävän orgaanisen piiyhdisteen kanssa lämpötilassa 0-150°C, edullisesti liuottimen läsnäollessa.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että funktionaalisia aminoryhmiä sisältävänä orgaanisena piiyhdisteenä käytetään sellaisia, jotka on valmistettu tasapainottamalla orgaaninen polysiloksaani aminofunktionaalisen silaanin ja/tai siloksaanin kanssa emäksisen katalysoittorin läsnäollessa.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetyn aminofunktionaalisen silaanin ja/tai siloksaanin kaava on



jossa

G on ryhmä R, OR', OR"NR₂ tai OSiR₃,

Q on ryhmä R'₂NR"-, R'₂NR"^RNR"- tai R'₂NR"OR", ja

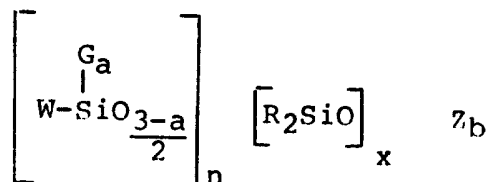
Z on ryhmä R'O_{0,5}, R₃SiO_{0,5} ja/tai R'₂NR"O_{0,5}

jolloin R on yksiarvoinen hiilivetyryhmä, jossa on 1-6 hiiliatomia, R' on vety tai yksiarvoinen hiilivetyryhmä, jossa on 1-6 hiiliatomia, R" on kaksiarvoinen tyydytetty hiilivetyryhmä, jossa on 2-10 hiiliatomia, tai kaksiarvoinen hiilivetyoksiiryhmä, jossa on 2-10 hiiliatomia, jossa happiatomi on eetterisidoksen muodossa, a on 0-2, b on 0-3 ja x on 1-20000.

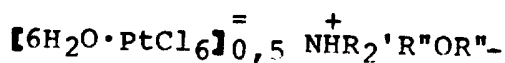
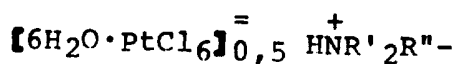
5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että orgaanisena polysiloksaanina käytetään syklistä siloksaania.

Patentkrav

1. Ammonium-platina-addukter innehållande kiselorganiska föreningar som katalysatorsystem, k ä n n e t e c k n a d e därav, att deras formel är



där G är gruppen R, OR', OR" NR₂ eller OSiR₃; z är R'O_{0,5}, R₃SiO_{0,5} och/eller R₂'NR"O_{0,5} och W är gruppen

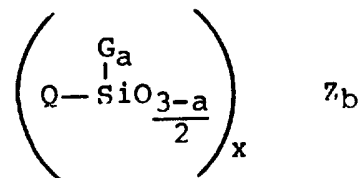


varvid R är en envärd kolvätegrupp med 1-6 kolatomer; R' är väte eller en envärd kolvätegrupp med 1-6 kolatomer; R" är en tvåvärd mättad kolvätegrupp med 2-10 kolatomer eller en tvåvärd kolväteoxigrupp med 2-10 kolatomer och syret är i form av en eterbindning, a är 0-2, b är 0-3, n och x är bägge 1-20000.

2. Förfarande för framställning av en ammonium-platina-addukt innehållande kisel-organisk förening, k ä n n e t e c k n a t därav, att klor-platinasyra omsätts med en funktionella aminogrupper innehållande organisk kiselförening vid en temperatur av 0-150°C, företrädesvis i närvaro av ett lösningsmedel.

3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att som funktionella aminogrupper innehållande organisk kiselförening används sådana, som framställts genom ekvibrering av en organisk polysiloxan med en aminofunktionell silan och/eller siloxan i närvaro av en basisk katalysator.

4. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att den använda aminofunktionella silanens och/eller siloxanens formel är



där

G är gruppen R, OR', OR"NR₂ eller OSiR₃,

Q är gruppen R'₂NR"-, R'₂^RNR"NR"- eller R'₂NR"OR", och

Z är gruppen R'O_{0,5}, R₃SiO_{0,5} och/eller R'₂NR"O_{0,5}

varvid R är en envärd kolvätegrupp med 1-6 kolatomer, R' är väte eller en envärd kolvätegrupp med 1-6 kolatomer, R" är en tvåvärd mättad kolvätegrupp med 2-10 kolatomer eller en tvåvärd kolväteoxigrupp med 2-10 kolatomer där syreatomen är i form av en eterbindning, a är 0-2, b är 0-3 och x är 1-20000.

5. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att som organisk polysiloxan används en cyklisk siloxan.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Ruotsi-Sverige(SE) 377 942 (C 08 L 83/04).
USA(US) 3 715 334 (C 08 f 11/04), 3 474 123 (C 07 f 7/08).