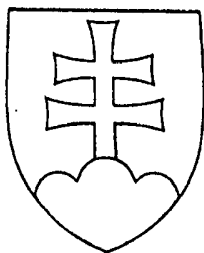


SLOVENSKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA
VYNÁLEZU

(21) 162-93

(13) A3

5(51) C 08 G 77/08

(22) 04.03.93

(32) 06.03.92

(31) P 42 07 212.3

(33) DE

(40) 10.11.93

(71) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Leverkusen, DE;

(72) WEBER Wilhelm Dr., Leverkusen, DE; SOCKEL Karl
Heinz Dr., Leverkusen, DE;

(54) Spôsob výroby polysiloxánov s koncovou organylo-
xyskupinou

(57) Riešenie sa týka spôsobu výroby
poly(diorganosiloxánov) s koncovou triorganyloxy-
lylovou, poprípade organo-diorganyloxysilylovou
skupinou, reakciou α, ω -dihydroxy (diorganosiloxá-
nov) s tetraorganyloxysilánmi alebo organo-trio-
organyloxysilánmi v prítomnosti hydroxidov, alko-
holátov a/alebo silanolátov alkalických kovov
v katalyticky účinnom množstve. Reakcia sa usku-
točňuje v prítomnosti dodatočne aspoň jednej soli
alkalického kovu, rozpustnej v reakčnom systéme.

Spôsob výroby polysiloxánov s koncovou organyloxyskupinou

Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu výroby poly(diorganosiloxánov) s koncovými triorganyloxysilylovými, prípadne organo-diorganyloxysilylovými skupinami a katalyzátorov, použiteľných pre tento spôsob.

Doterajší stav techniky

Poly(diorganosiloxány) s koncovými triorganyloxysilylovými skupinami vytvrdzujú za prítomnosti vody, najmä vzdušnej vlhkosti, a za prítomnosti katalyzátorov na elastomérené silikóny. Tvoria teda základnú látku pre jednokomponentné tesniace a tvarovacie hmoty (RTV 1 K-Massen), zosieťujúce pri teplote miestnosti.

Diorganyloxysilyl-poly(diorganosiloxány) poprípade triorganyloxysilyl-poly(diorganosiloxány) sa obvykle vyrábajú reakciou α,ω -dihydroxy-poly(diorganosiloxánov) s tetraorganyloxysilánmi, alebo triorganyloxysilánmi za prítomnosti bázičných katalyzátorov, poprípade katalyzátorových systémov.

Takéto katalyzátory, prípadne katalyzátorové systémy sú:
amíny (EP-A 21 859 a EP-A 69 256)
deriváty hydroxylamínu (EP-A 70 786)
amóniumkarbamáty (DE-A 3 523 206) a
zmesi amínov a karboxylových kyselín (EP-A 13 883)

Uvedené katalyzátorové systémy predstavujú kompromisy, ktoré majú rad nevýhod. Vyžadujú dlhé reakčné doby, alebo zvýšené teploty. Väčšinou sú potrebné podstatnejšie množstvá katalyzátora.

ktorý sa môže z reakčných zmesí len veľmi ťažko opäť odstraňovať, takže sa musí počítať s nežiadúcou modifikáciou výrobku.

Samo o sebe žiadúcemu použitiu vysoko účinných hydroxidov alkalických kovov, ktoré sú veľmi efektívne so zreteľom na uvedenú reakciu (zavedenie koncových skupín), je na závažiu, že spôsobujú nežiadúcu vedľajšiu reakciu, totiž prešmyky polyméru. Tie to môžu viesť ku štepeniu reťazcov a konečne k rozvetveným polysiloxánom s vždy jednou alkoxylovou skupinou na koncových kremíkových atónoch. Takéto koncové skupiny sú však vzhľadom na svoju nepatrnú aktivitu na výrobu jednokomponentných tesniacich a tvarovacích hmôt nevhodné.

Bola už navrhnutá neutralizácia katalyzátora na báze hydroxidov alkalických kovov po ukončení reakcie následným pridaním kyselín, prípadne látok uvoľňujúcich kyseliny (EP-A 457 693, EP-A 468 239), aby sa nežiadúce vedľajšie reakcie ešte včas zastavili. Takýto priebeh reakcie však najmä pri reakciách, vykonávaných v prevádzkových množstvách predstavuje značné požiadavky, ktoré sú technicky len ťažko riešiteľné.

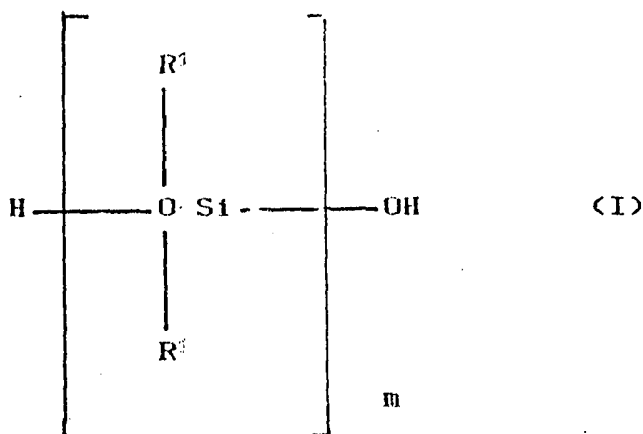
Podstata vynálezu

Zistilo sa, že nežiadúce vedľajšie reakcie sa môžu potlačiť, prípadne do tej miery spomaliť, že je k dispozícii dostatok času na neutralizáciu katalyzátora na báze hydroxidov alkalických kovov, keď sú v priebehu reakcie pre zavádzanie koncových skupín prítomné v podstate neutrálne soli alkalických kovov, dostatočne rozpustné v reakčnom médiu.

Predmetom predloženého vynálezu je teda spôsob výroby poly(diorganosiloxánov) s koncovými triorganyloxysilylovými, prípadne diorganyloxysilylovými koncovými skupinami, reakciou -dihydroxy(diorganosiloxánov) s tetraorganyloxysilánmi za

prítomnosti hydroxidov, alkoholátov a/alebo silanclátov alkalických kovov v katalyticky účinnom množstve, ktorého podstata spočíva v tom, že sa reakcia vykonáva za prítomnosti dodatočne aspoň jednej soli alkalického kovu, rozpustnej v reakčnom systéme.

Na reakciu sú vhodné n. -dihydroxypoly(diorganosiloxány) všeobecného vzorca I

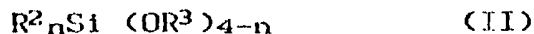


v ktorom

R^1 znamená metylovú skupinu, vinylovú skupinu, fenylovú skupinu, alebo 3,3-trifluórpropylovú skupinu, pričom rôzne zbytky R^1 môžu byť rovnaké, alebo rôzne a

m znamená také číslo, ktoré zodpovedá viskozite polyméru vzorca I v rozmedzí 0,01 až 1,00 Pa s.

ako organosiloxysilány sú vhodné zlúčeniny všeobecného vzorca II



v ktorom

R^2 znamená prípadne substitúovanú alkylovú skupinu, alkenylovú skupinu, alebo arylovú skupinu so vždy až 10 uhlíkovými atómami

R^3 znamená prípadne substituovanú alifatickú, alebo cykloalifatickú uhľovodíkovú skupinu s 1 až 6 uhlíkovými a

n znamená číslo 0 alebo 1.

S výhodou znamená substituent R^2 metylovú, alebo vinylovú skupinu a substituent R^3 metylovú, alebo etylovú skupinu.

Organyloxysilán sa používa v množstve 1 až 20, s výhodou 1 až 10, obzvlášť výhodne 1,5 až 6 mólov pre OH-ekvivalent polyméru I.

Môžu sa tiež použiť zmesi trifunkčných a tetrafunkčných organyloxysilánov.

Podľa predloženého vynálezu sa ako katalyzátory používajú hydroxidy alkalických kovov vzorca $MeOH$, alkoholáty alkalických kovov vzorca $MeOR^4$, alebo silanoláty alkalických kovov vzorca $MeO(SiR^5_2O)_pR^5$, pričom

Me znamená lítium, sodík, draslík, alebo cézium, s výhodou sodík, alebo draslík,

R^4 znamená prípadne substituovanú lineárnu, alebo rozvetvenú alkylovú, alebo cykloalkylovú skupinu s 1 až 10 uhlíkovými atómami

R^5 znamená metylovú skupinu a

p znamená číslo medzi 1 a 100, s výhodou 1 až 20, obzvlášť výhodne 1 až 5.

Katalyzátor sa používa v takých koncentráciách, že je v reakčnej zmesi prítomných 0,5 až 1000 ppm iónov alkalických kovov, vzťahnuté na polymér vzorca I. Koncentrácia v rozmedzí 0,5 až 10 ppm je dostatočná, keď suroviny obsahujú kyslé súčasti. V praxi sú výhodné koncentrácie medzi 20 a 200 ppm iónov alkalických kovov ako katalyzátory.

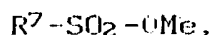
Výhodne sa používa katalyzátor s určitým množstvom alkoholu, ako rozpúšťadlom. Výhodne sa používa taký alkohol, ktorý sa tvorí pri predmetnej reakcii. Obzvlášť výhodný je ale metylalkohol, lebo u metylalkoholu je nebezpečie sfarbenia pri uložení katalyzátorového systému nepatrné. Množstvo alkoholu, používaného ako rozpúšťadlo, nie je rozhodujúce. Všeobecne sú dostatočné množstvá v rozmedzí 0,1 až 1,3 % hmotnostných, vzťahnuté na polymér vzorca I. Vyššie množstvá alkoholu sú neškodné.

Podľa predloženého vynálezu sa na potlačenie nežiadúcich vedľajších reakcií používajú ako "antikatalyzátory" soli alkalických kovov. Vhodné sú soli alkalických kovov s prípadne substituovanými lineárnymi, rozvetvenými, alebo cyklickým alkylkarboxylovými kyselinami, alebo polykarboxylovými kyselinami s 0 až 30 uhlíkovými atómami, alebo

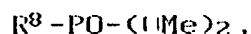
s prípadne substituovanými aromatickými karboxylovými kyselinami, alebo s poloesterami kyseliny uhličitej všeobecného vzorca



alebo s arylsulfónovými, alebo alkylsulfónovými kyselinami vzorca



alebo s arylfosfónovými, alebo alkylfosfónovými kyselinami vzorca



pričom

R^6, R^7 a R^8 znamená alifatický, alebo aromatický, prípadne substituovaný uhlíkovitý zbytok a 1 až 10 uhlíkovými atómami a

Me znamená vyššie uvedený ión alkalického kovu, s výhodou sodíka.

alebo draslíka.

Antikatalyzátor sa s výhodou používa v množstve aspoň 1 mólu antikatalyzátora na 4 móly katalyzátora. Množstvo katalyzátora s ohľadom na predmetnú reakciu zhora nie je ohraničené. Nadbytočné množstvá sú však vzhľadom na ich zotrvanie vo výrobku nežiadúce. S výhodou by množstvo antikatalyzátora nemalo presiahnuť 4 móly na 1 mól katalyzátora. Obzvlášť výhodný je pomer antikatalyzátora ku katalyzátoru 2 : 1 až 1 : 2 (molárne množstvá).

Účinnosť iónov alkalických kovov vo vzťahu k prešmyku polysiloxánov nie je obmedzená len na tu popísanú reakciu. "Antikatalyzátor" podľa predloženého vynálezu je teda všeobecne účinný na potlačenie nežiadúcich prešmykových reakcií polysiloxánov za prítomnosti alkoxysilánov na základe prítomnosti báz alkalických kovov.

Katalyzátorový systém podľa predloženého vynálezu pozostávajúci z katalyzátora a antikatalyzátora, sa môže do reakčnej zmesi pridávať v ľubovoľnej forme. Napríklad sa môže OH-funkčný polyorganosiloxán najprv zmiešať s organyloxysilánom a potom pridať najprv antikatalyzátor a potom katalyzátor. Rovnako je možné zmiešať najprv antikatalyzátor s OH-funkčným polydiorganosiloxánom a oddelene katalyzátor s organyloxysilánom a potom až zmiešať obidvoch reakčných partnerov.

Výhodný je predom zmiešaný katalyzátorový systém z katalyzátora, alkoholu, antikatalyzátora a časti na reakciu potrebného organyloxysilánu.

Alkalické soli musia byť dostatočne rozpustné v použiteľnom alkohole, alebo v zmesi alkoholu a organyloxysilánu. Alkalický kov soli sa môže líšiť od alkalického kovu použitej bázy. Je však výhodné použitie rovnakých alkalických kovov, pričom obzvlášť výhodný je sodík a draslík. Ktorý z obidvoch kovov sa použije, závisí na reaktivite alkoxysilánu všeobecného vzorca II. Pre

menej reaktívne silány sa doporučujú zlúčeniny draslíka, alebo dokonca cízia. Pre funkcionalizáciu s reaktívnymi silánmi predovšetkým metoxysilánmi, je výhodné použitie zlúčenín sodíka.

Ako soli sú vhodné napríklad soli alkylkarboxylových kyselín, zahrňujúce aj kyselinu mravčiu. Výhodné sú soli kyseliny octovej, alebo kyseliny 2-etylhexánovej. Tiež sú vhodné soli aromatických karboxylových kyselín, ako je napríklad kyselina benzoová, alebo kyselina metylbenzoová. Soli polykarboxylových kyselín sú často menej rozpustné, ako soli monokarboxylových kyselín. Vhodné je, ale napríklad použitie poloesterových solí, napríklad kyseliny maleínovej.

V praxi môže mať obzvláštny význam použitie poloesterových solí kyseliny uhličitej. Ich tvorba z alkoholátov alkalických kovov a oxidu uhličitého bola popísaná napríklad v publikácii W. Behrendt, G. Gattow a M. Dränger, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 397 (1973) 237 až 246. Jedná sa o látky citlivé na vodu a tepelne labilné. Za teploty miestnosti sú však stabilné. Pri neutralizácii po funkcionalizácii sa rozkladajú za tvorby oxidu uhličitého a nezanechávajú v systéme žiadne cudzie anióny. Na výrobu takéhoto roztoku katalyzátora sa rozdelí účelne roztok alkoholátu alkalického kovu v alkohole a poprípadе alkoxysilánu na dve polovice, do jednej polovice sa zavádza oxid uhličitý až do nasýtenia a potom sa obidva roztoky spoja.

Ďalšie vhodné soli sú soli alkalických kovov alkylsulfónových, alebo arylsulfónových kyselín, výhodne kyselinybenzénsulfónovej, alebo kyseliny toluénsulfónovej. Je možné tiež použiť soli perfluóralkánsulfónových kyselín. Ďalšie vhodné soli sú soli alkalických kovov fosfónových kyselín, napríklad soli alkalických kovov metylfosfónovej kyseliny, alebo fenylfosfónovej kyseliny.

Katalyzátorové systémy podľa predloženého vynálezu môžu obsahovať bázy a soli v molárnych pomeroch medzi 4 : 1 a 1 : 4. Obzvlášť výhodný je pomer medzi 2 : 1 a 1 : 2. Pre voľbu

tohoto pomeru je však dôležitá presná znalosť zloženia pomeru vzorca I. Všetky alkalické, alebo kyslé stopové súčasti polyméru ovplyvňujú potrebné množstvá a hmotnostné pomery. Na trhu bežné polydimetilsiloxány obsahujú napríklad kyslé fosfáty. Takéto fosfáty, ktoré sa pre zjednodušenie môžu napríklad popísať ako alkoholát alkalického kovu z katalyzátorového systému. To znamená, že musia byť zodpovedajúcim spôsobom zvýšené množstvo hydroxidu, alebo alkoholu alkalického kovu. Toto platí obdobne pre kyslé súčasti alkoxysilánu, napríklad pre zvyšky kyseliny chlorovodíkovej zo syntézy.

Katalyzátorové systémy podľa predloženého vynálezu majú nielen výhodu v potlačovaní nežiadúcich prešmykov polyméru, ale sú tiež schopné vyrovnávať zmeny v zložení surovín. Týmto spôsobom je zaručený rovnomerný priebeh postupu v prípade, keď sa mení koncentrácia kyslých stopových súčastí v používaných surovinách.

Ako alkoxysilán sa používa výhodne rovnaká zlúčenina, ktorou má byť polysiloxán všeobecného vzorca I funkcionalizovaný.

Pri výrobe katalyzátorových systémov sa musí pracovať za použitia suchého ochranného plynu. Najmä je treba zabrániť nekontrolovanému prístupu oxidu uhličitého. Je obzvlášť vhodné, keď sa pevný hydroxid alkalického kovu rozpustí v zmesi alkoxysilánu a alkoholu a potom sa opatrne dávkuje voľná kyselina zodpovedajúca danej soli.

Ďalší typ výroby vychádza napríklad z metanolickeho roztoku metylátu sodného, ku ktorému sa pridáva soľ, alebo voľná kyselina. V tomto prípade sa môže upustiť od prídavku alkoxysilánu.

Pre vykonanie funkcionálizácie sa môže prirodzene tiež predložiť soľ s polymérom a alkoxysilánom a poprí prípade alkoholom a dávkovať čistý roztok bázy. Tento pracovný postup však prináša väčšinou problémy s rozpustnosťou a je väčšinou ťažko

realizovateľný.

Katalyzátorové systémy podľa predloženého vynálezu majú tú výhodu, že rýchle katalyzujú požadovaný proces zavádzania koncovej skupiny. Reakcia zavádzania koncovej skupiny sa môže teda vykonávať v krátkej dobe pri teplote miestnosti. Nežiadúci prešmyk polyméru sa však v porovnaní s použitím čistých hydroxidov alkalických kovov, poprípade alkoholátov alkalických kovov silne potlačí. Toto potlačenie uľahčuje vedenie reakcie pri funkcionalizácii, lebo je k dispozícii veľký časový úsek na neutralizáciu bázičného katalyzátora a nežiadúce vedľajšie reakcie sa môžu i pri veľmi reaktívnych alkokoxysilánoch potlačiť. Uvedený spôsob umožňuje najmä výrobu jednokomponentnej tesniacej a tvarovacej hmoty z OH-funkčných polydimetylsiloxánov v jedno nádobovom procese.

Príklady realizácie vynálezu

Nasledujúce príklady realizácie slúžia na bližšie objasnenie predloženého vynálezu.

Pokiaľ nie je udávané inak, používa sa pre experimenty polydimetylsiloxán s terminálnymi OH-skupinami o viskozite 18 Pa.s, ktorý bol vyrobený za pomoci kyselou aktivovanej bieliacej hlinky. Týmto spôsobom vyrobený polysiloxán bol bez kyslých, alebo alkalických stopových súčastí. Obsah reaktívnych skupín činil 0,006 mólov SiOH na 100 g polyméru. Používané alkokoxysilány obsahovali menej ako 50 ppm hydrolyzovateľného chlóru.

P r í k l a d 1

Vyrobia sa nasledovné roztoky katalyzátora

Roztok A :

Pod atmosférou suchého argónu sa rozpustí 0,6 g pevného metylátu sodného v 38 g bezvodého metylalkoholu a do roztoku sa pri teplote 23°C zavádza plyný oxid uhličitý až do nasýtenia. Používaný oxid uhličitý bol predom vysušený.

Roztok B :

Pod atmosférou suchého argónu sa rozpustí 0,6 g pevného metylátu sodného v 38 g bezvodého metylalkoholu.

Roztok C (katalyzátorový systém) :

Pod atmosférou suchého argónu sa zmieša 10 g roztoku A s 10 g roztoku B.

K 500 g polydimetylsiloxánu s koncovými OH-skupinami o viskozite 18 Pa.s sa pod atmosférou suchého dusíka pridá 25 g metyltrimetoxysilánu. Za miešania sa pri teplote 23°C pridá 0,84 g roztoku C (katalyzátorový systém).

Počas 60 minút sa zaistuje priebeh viskozity v zmesi (tabuľka 1).

Napriek vysokému prebytku alkoxyasilánu sa nemení viskozita zmesi počas 10 minút. To znamená, že nanasáva žiadne zmena polymérnej mriežky.

Pokus sa opakuje a po desaťminútovej reakčnej dobe sa vykoná nasledujúci test na obsah SiOH skupín :

100 hmotnostných dielov skúšanej zmesi sa zmieša s 5 hmotnostnými dielmi testovaného roztoku. Tento roztok bol vyrobený za vylúčenia vzdušnej vlhkosti rozpustením 20% dibutylcínnoxidu v tetraetoxysiláne pri teplote 100°C. Keď nastane po prídavku testovaného roztoku rýchly vzostup viskozity až do zgelovania, možno toto interpretovať ako dôkaz neúplného nasýtenia SiOH skupín polysiloxánu s koncovými OH-skupinami.

Nenastalo žiadne zreteľné zgelovanie. Požadovaná reakcia koncových skupín teda prebehla.

P r í k l a d 1a (porovnávací)

Postup podľa príkladu 1 bol opakovaný, avšak namiesto roztoku C sa použilo 0,42 g roztoku B. Priebeh viskozity je zaznamenaný v tabuľke 1.

Z priebehu viskozity vyplýva, že sa po desaťminútovej reakčnej dobe viskozita zreteľne znižuje. To znamená, že polymérna sieťka bola už napadnutá prešmykovými reakciami.

P r í k l a d 1b (porovnávací)

Postup podľa príkladu 1 bol opakovaný, avšak namiesto roztoku C sa použilo 0,42 g roztoku A. Priebeh viskozity je zaznamenaný v tabuľke 1. Viskozita sa nemenila v celej oblasti pozorovania po dobu 1 hodiny. Test na SiOH-skupiny po desaťminútovej reakčnej dobe prebehol pozitívne. To znamená, že je prítomných ešte podstatné množstvo skupín SiOH.

Tabuľka 1

Doba	relatívna viskozita (dielky stupnice)		
	pokus 1	pokus 1a(porovn.)	pokus 1b(porovn.)
0	17,5	17,5	17,5
10	17,5	13,5	17,5
16	16,5	11,5	17,5
21	15,5	-	17,5
27	-	9,5	-
30	-	8,5	17,5
33	-	8,0	-
39	13,5	-	-
47	12,5	-	17,5
62	-	4,5	-
78	9,5	-	17,5

Pr í k l a d 2

10 g kyseliny 2-etylhexánovej sa rozpustí v 90 g vysušeného metylalkoholu. 0,42 g tohoto roztoku sa zmieša s 2 g roztoku B z príkladu 1, čím sa získa roztok D.

10 g octanu sodného sa rozpustí v 90 g vysušeného metylalkoholu. 0,24 g tohoto roztoku sa zmieša s 1 g roztoku B z príkladu 1, čím sa získa roztok E.

10 g kyseliny p-toluénsulfónovej sa rozpustí v 90 g vysušeného metylalkoholu. 0,22 g tohoto roztoku sa zmieša s 2g roztoku 0,68 g metylátu sodného v 100 g vysušeného metylalkoholu a získa sa roztok F.

Pokus 1 sa vykoná za použitia roztokov D až F namiesto roztoku C. V nasledujúcej tabuľke 2 je ukázaný priebeh viskozity

v závislosti na reakčnej dobe a použitom množstve katalyzátorového systému.

Pri gélovacom teste nebol v žiadnom zo všetkých troch prípadov zistený po desaťminútovej reakčnej dobe žiadny zreteľný vzostup viskozity. To znamená, že v podstate prebehla reakcia koncovkej skupiny.

T a b u l k a 2

Doba relatívna viskozita (dieliky stupnice)
 roztok D roztok E roztok F

0	18,5	17,5	17,5
6	-	17,5	-
7	19,0	-	-
8	-	-	17,5
11	-	-	17,0
15	-	-	16,5
16	18,5	-	-
22	-	-	15,5
27	-	16,0	15,5
30	-	-	14,5
33	-	15,5	-
43	-	-	14,5
48	-	14,5	-
61	15,0	-	-
79	-	-	11,5
108	14,5	-	-
110	-	12,0	-

Použité množství katalyzátorového systému :

roztok D : 1,0 g

roztok E : 0,51 g

roztok F : 2,2 g

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Spôsob výroby pol/(diorganosiloxánov) s koncovými triorganyloxysilylovými, poprípade diorganyloxysilylovými koncovými skupinami, reakciou α,ω dihydroxy(diorganosiloxánov) s tetraorganyloxysilánmi, alebo organotriorganyloxysilánmi za prítomnosti hydroxidov, alkoholátov a/alebo silanolátov alkalických kovov v katalyticky účinnom množstve,

v y z n a ŕ u j ú c i s a t ý m, že sa reakcia vykonáva za prítomnosti dodatočne aspoň jednej soli alkalického kovu, rozpustnej v reakčnom systéme.

2. Katalyzátorový systém pre reakciu α,ω dihydroxypoly(diorganosiloxánu) s organotriorganyloxysilánom, alebo organotetraorganyloxysiloxánom, obsahujúci ako katalyzátor hydroxidy, alkoholáty a/alebo silanoláty alkalických kovov a ako antikatalyzátor pre nežiadúce vedľajšie reakcie soľ alkalického kovu, rozpustnú v reakčnom systéme.

3. Použitie solí alkalických kovov rozpustných v organosiloxánoch, ako antikatalyzátorov pre prešmyk organopolysiloxánov za prítomnosti organyloxysilánov a báz alkalických kovov.