



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 18 235 T2** 2006.07.27

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 982 346 B1**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08G 77/08** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 18 235.2**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 306 738.8**

(96) Europäischer Anmeldetag: **25.08.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **01.03.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **23.06.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **27.07.2006**

(30) Unionspriorität:

**9818539      26.08.1998      GB**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(73) Patentinhaber:

**Dow Corning Corp., Midland, Mich., US**

(72) Erfinder:

**Currie, John, Penarth CF64 3HA, GB; Griffith,  
Phillip, Penarth CF64 2LY, GB; Herron, William,  
Cowbridge CF71 7AY, GB; Taylor, Richard, Barry  
CF62 8HT, GB**

(74) Vertreter:

**Sternagel, Fleischer, Godemeyer & Partner,  
Patentanwälte, 51429 Bergisch Gladbach**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines Siliconpolymeren**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines Siliconpolymers mit einem niedrigen Gehalt an flüchtigem Material durch Polymerisation von Siloxanen in Gegenwart oder Abwesenheit eines Füllstoffs, katalysiert durch eine Phosphazenenbase.

**[0002]** Cyclosiloxane sind entscheidende Zwischenstufen in der Siliconindustrie, in erster Linie als Ausgangsstoffe für Polymerisationsreaktionen. Einige allgemeine Wege sind für die Herstellung von Cyclosiloxanen bekannt. Zusammen mit hydroxyendblockierten linearen Polydiorganosiloxanen werden sie als ein Produkt der Hydrolyse von entsprechenden Diorganodihalogenosilanen gebildet.

**[0003]** Verschiedene Katalysatoren sind für die Polymerisation von Cyclosiloxanen bekannt. Beispiele sind Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallalkoxide oder Komplexe von Alkalimetallhydroxiden und einem Alkohol, Alkalimetallsilanolate und Phosphonitrilhalogenide (manchmal als saure Phosphazene bezeichnet). Solche Polymerisationsreaktionen können im Wesentlichen in Abwesenheit von Lösungsmittel, in Lösungsmitteln (wie etwa unpolaren oder polaren organischen Lösungsmitteln) oder in Emulsion durchgeführt werden. Ein Endblockierungsmittel kann verwendet werden, um das Molekulargewicht des Polymers zu steuern und/oder Funktionalität hinzuzufügen, z. B. um vinylfunktionelle Endgruppen anzufügen. Polymerisation kann durch Verwendung eines Neutralisationsmittels, das mit dem Katalysator reagiert, um ihn inaktiv zu machen, beendet werden. In den meisten Fällen verbleiben Katalysatorrückstände und Salze, die der Neutralisation folgen, in dem Polymerprodukt, was eine gewisse Reäquilibrierung von Siliconpolymer zurück zu den SiloxanAusgangsmaterialien bewirken kann. Diese Rückstände und Salze werden günstigerweise entfernt, wie etwa durch Filtration. Flüchtige Stoffe, einschließlich Cyclosiloxanen, werden von dem Siliconpolymer durch Abstreifen, typischerweise bei Temperaturen von 120°C bis 200°C und unter reduziertem Druck von 200 bis 20.000 Pa entfernt, um ein Siliconpolymer zu erlangen, das einen Gehalt an flüchtigem Material von typischerweise 1,0 bis 5 Gew.-% aufweist. Abstreifen unter extremeren Bedingungen kann Zersetzung des Siliconpolymers bewirken.

**[0004]** Ein anderes bekanntes Verfahren zur Herstellung eines Siliconpolymers durch Polymerisation von Siloxanen ist Kondensationspolymerisation von Silanol und anderen hydrolysierbare Gruppen enthaltenden linearen Siloxanen. Zum Beispiel wird in GB 2311994 ein Verfahren zur Bewirkung von Polykondensation beschrieben, das Inberührungbringen bei einer Temperatur von 0°C bis 200°C und einem Druck bis zu  $4,67 \times 10^{-4}$  N/m<sup>2</sup> eines silanolhaltigen Organosiloxans mit einer Menge einer peralkylierten Phosphazenenbase, die für die Polykondensation dieses Organosiloxans wirksam ist, umfasst. Die bevorzugte peralkylierte Phosphazenenbase hat die Formel  $R^{\#}N=P\{N=P(NR^{\#}_{2/3})_n\}_{\{R^{\#}_2N\}_{3-n}}$ , worin  $R^{\#}$  ein C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest ist,  $R^*$  ein C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylrest ist und n gleich 2 oder 3 ist.

**[0005]** Es ist bekannt, dass Phosphazenenbasen extrem starke Basen sind. Zahlreiche Phosphazenenbasen und Wege zu ihrer Herstellung wurden in der Literatur beschrieben, z. B. in Schwesinger et al, Liebigs Ann. 1996, 1055–1081. Die Verwendung eines Phosphazenenbasenkatalysators für die ringöffnende Polymerisation eines Cyclosiloxans im Labormaßstab wurde von Molenberg und Möller, Macromol Rapid Commun. 16, 449–453 (1995) beschrieben. Octamethylcyclotetrasiloxan (D4, wobei D eine -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O-Einheit bedeutet) wurde in Toluollösung in Gegenwart von Methanol und der Phosphazenenbase I, die hierin unten beschrieben ist, verwendet als eine 1 M Lösung in Hexan, polymerisiert. Alle Komponenten wurden sorgfältig vor der Reaktion getrocknet, die unter einer Argonatmosphäre, die weniger als 1 ppm O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O enthielt, durchgeführt wurde. Das Methanol wurde durch die Phosphazenenbase deprotoniert, um Methoxidionen zu bilden, die die Reaktion initiieren. Der Phosphazenenbasenkatalysator wurde in einer Menge von mindestens 871 ppm, bezogen auf das Gewicht von D4, verwendet. Ein ähnliches Reaktionssystem wurde von Van Dyke und Clarson in Poly Prep ACS Div Polym Chem 1996, 37, 668 verwendet. In diesem Fall wurde Tetraphenyltetramethylcyclotetrasiloxan, das Phenylmethyl-Analogue zu D4, polymerisiert. Das Katalysatorsystem war das Gleiche wie in Molenberg und Möller, wurde aber in Konzentrationen verwendet, die bezogen auf das Gewicht von D4 höher waren, und wiederum wurden alle Reaktionskomponenten vorher sorgfältig getrocknet.

**[0006]** Die vorliegenden Erfinder haben herausgefunden, dass Zugabe dieses mit Hexan/Methanol aktivierten Katalysators unberechenbares Polymerisationsverhalten ergibt. Deshalb suchten sie ein Katalysatormedium, das reproduzierbare Polymerisation, vorzugsweise ohne die Notwendigkeit eines Lösungsmittels, ergibt, und haben überraschend herausgefunden, dass es möglich ist, Polymerisation von Siloxanen mit einem Phosphazenenbasenkatalysator in Gegenwart von Wasser durchzuführen. Um das Vorhandensein von Wasser sicherzustellen, ist es ausreichend, völlig wasserfreie Bedingungen zu vermeiden. Es wurde festgestellt, dass sehr kleine Mengen von Wasser, z. B. ein paar Moleküle, ausreichen, um zu erlauben, dass die Polymerisation stattfindet. Des weiteren haben die vorliegenden Erfinder herausgefunden, dass es im Gegensatz zu der Lehre

des Standes der Technik nicht wesentlich ist, ein Methoxidion, z. B. durch Verwendung von Methanol, zu bilden. Überraschenderweise können sogar geringere Mengen von Phosphazenenbasenkatalysator verwendet werden, wo Wasser vorhanden ist, als im Stand der Technik verwendet wurden, während die Polymerisationseffizienz beibehalten oder verbessert wird.

**[0007]** Polymerisation von Siloxanen kann in Gegenwart eines Füllstoffs stattfinden. Siliconpolymer/Füllstoff-Mischungen zur Verwendung als Grundlagen für verschiedene Siliconkautschukzusammensetzungen, Siliconmischungen und -schmierungen usw. sind bekannt. Übliche Mischungen werden im Allgemeinen hergestellt, indem zuerst Siliconoligomer zu einem Siliconpolymer mit der gewünschten Viskosität polymerisiert wird und dann das resultierende Siliconpolymer mechanisch mit dem ausgewählten Füllstoff vermischt wird. Solche Verfahren jedoch involvieren zwei unterschiedliche Prozessarten und machen einen separaten Polymerisationsschritt und Mischschritt erforderlich.

**[0008]** Als ein Ergebnis ist das Verfahren kompliziert und nachteilig auf einer Kostenbasis. Zusätzlich ist es in solchen Verfahren schwierig, Füllstoff in hochviskose Siliconpolymere einzumischen und darin zu verteilen und große Mengen von Energie werden verbraucht. Dieses Problem wird besonders bedeutend, wenn das Molekulargewicht des Siliconpolymers so hoch wie das eines sogenannten "Gums" ist.

**[0009]** Versuche wurden unternommen, um diese Probleme zu überwinden, indem die Polymerisation in Gegenwart des Füllstoffs durchgeführt wurde. US-A 4,448,927 offenbart ein Verfahren zum Polymerisieren eines hydroxyendblockierten Polydiorganosiloxans und/oder eines Polydiorganocyclosiloxans in Gegenwart eines sauren oder neutralen verstärkenden Füllstoffs und durch Trifluormethansulfonsäure katalysiert. EP-A 0 119 816 offenbart ein Verfahren zur Massepolymerisation eines hydroxyendblockierten Polydiorganosiloxans und/oder eines Polydiorganocyclosiloxans in Gegenwart eines sauren oder neutralen verstärkenden Füllstoffs und durch Schwefelsäure oder eine Sulfonsäure katalysiert. EP-A 0 119 093 offenbart ein Verfahren zum Polymerisieren eines hydroxyendblockierten Polydiorganosiloxans in Gegenwart eines anorganischen verstärkenden oder verstreckenden Füllstoffs und eines basischen Diorganosilanolkatalysators. GB 2154596 beschreibt eine kontinuierliche Herstellung von Silicongums, umfassend ein Verfahren, das Erwärmen einer Mischung aus einem oder mehreren Cyclopolydimethylsiloxanmonomeren mit Kettenabbruchsmitteln, Hinzufügen von Katalysator, Polymerisieren der resultierenden Mischung in einem Schneckenextruder, der darin durchgehend Propfenströmung aufweist, und Neutralisieren des Katalysators in dem Polymer umfasst. Der beispielhaft dargestellte Katalysator ist Kaliumsilanolat. EP 0 119 092 beschreibt ein Verfahren zum Polymerisieren von hydroxyendblockierten Polydiorganosiloxanen unter Verwendung einer Katalysatormischung aus quartärem Ammoniumcarboxylat und Carbonsäure.

**[0010]** US-A-4,431,771 offenbart die Polymerisation eines hydroxyendblockierten Polydiorganosiloxans in Gegenwart eines sauren oder neutralen verstärkenden Füllstoffs und eines Katalysators, ausgewählt aus Schwefelsäure, Sulfonsäuren, perfluorierten Alkylsulfonsäuren und einer Kombination von quartärem Ammoniumcarboxylat und Carbonsäure. Während diese Verfahren mit linearen Ausgangsstoffen erfolgreich waren, waren sie weniger erfolgreich mit Cyclosiloxanen, da die Polymerisationsgeschwindigkeit im Allgemeinen als zu niedrig betrachtet wurden.

**[0011]** So haben die vorliegenden Erfinder herausgefunden, dass Phosphazenenbasenkatalysatoren zur Polymerisation von Siloxanen in Gegenwart oder Abwesenheit von Füllstoffen gut geeignet sind.

**[0012]** Die vorliegenden Erfinder haben festgestellt, dass Siliconpolymere, die durch Polymerisation von Siloxanen, die durch Phosphazenenbasen katalysiert wurde, hergestellt wurden, verbesserte thermische Stabilität gegenüber Siliconpolymeren, die unter Verwendung von konventionellen Katalysatoren hergestellt wurden, aufweisen. Diese verbesserte thermische Stabilität wird den sehr geringen Mengen von Katalysatorrückständen, die in dem Produkt nach Katalysatorneutralisation verbleiben, zugeschrieben. Infolgedessen kann das Abstreifen von Siliconpolymeren mit verbesserter thermischer Stabilität bei entsprechend höheren Temperaturen als die, die zum Abstreifen von Siliconpolymeren, die unter Verwendung von konventionellen Katalysatoren hergestellt wurden, verwendet wurden, durchgeführt werden, was in einem entsprechend niedrigeren Gehalt an flüchtigen Stoffen in dem endgültigen Siliconpolymer resultiert. Die geringen Mengen von Katalysatorrückständen bedeuten auch, dass ein Filtrationsschritt im Allgemeinen nicht notwendig ist.

**[0013]** Um irgendwelche Zweifel auszuschließen, das Konzept von "enthaltend" bedeutet hierin "bestehend aus" und "einschließend".

**[0014]** Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung eines Siliconpolymers mit ei-

nem Gehalt an flüchtigem Material von weniger als 1 Gew.-% bereitgestellt, wobei das Verfahren die aufeinanderfolgenden Schritte umfasst: (i) Erzeugen eines nicht abgestrippten Siliconpolymers durch Polymerisation eines silanolgruppenhaltigen linearen Siloxans durch Kondensationspolymerisation oder eines Cyclosiloxans durch ringöffnende Polymerisation oder einer Mischung aus diesen linearen Siloxanen und Cyclosiloxanen mit einer Phosphazenenbase in einer Menge von 1 bis 750 Gew.-ppm, bezogen auf das Gewicht von Siloxan, in Gegenwart von mindestens 0,5 mol Wasser pro mol Phosphazenenbase und in Gegenwart oder Abwesenheit eines Füllstoffs, (ii) Neutralisieren des Katalysators und (iii) Abstreifen des nicht abgestrippten Siliconpolymers.

**[0015]** Um irgendwelche Zweifel zu vermeiden, die Verwendung des Wortes "enthält" bedeutet hierin "besteht aus" oder "umfasst".

**[0016]** Der Begriff "flüchtiges Material" bedeutet hierin einen flüssigen Stoff mit einem Siedepunkt, der niedriger ist als die Zersetzungstemperatur des Siliconpolymers. Dieser flüssige Stoff ist mit Siliconpolymer vermischt und ist als ein Ergebnis der Polymerisationsreaktion vorhanden. Das flüchtige Material besteht im Wesentlichen aus nicht umgesetztem Siloxan Ausgangsmaterial, enthält aber auch geringfügige Mengen von anderen Stoffen, wie etwa Lösungsmitteln und Wasser.

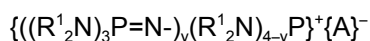
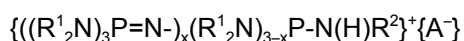
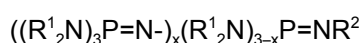
**[0017]** Siliconpolymere, die gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung erzeugt werden, haben einen Gehalt an flüchtigem Material von weniger als 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 Gew.-% oder weniger, bevorzugter 0,1 Gew.-% (1.000 Gew.-ppm) oder weniger (z. B. 0,01 bis 0,1 Gew.-% (100 bis 1.000 Gew.-ppm), am meisten bevorzugt 0,01 Gew.-% (100 Gew.-ppm) oder weniger. Dies ist im Vergleich zu typischen Gehalten an flüchtigem Material von 1,0 bis 5,0 Gew.-% für Siliconpolymere, die unter Verwendung von konventionellen Katalysatoren hergestellt wurden.

**[0018]** In Schritt (i) des Verfahrens der vorliegenden Erfindung reagiert die Phosphazenenbase mit Spuren Mengen von vorhandenem Wasser, um hochaktive Hydroxidionen zu bilden, die die Polymerisation initiieren. Die Phosphazenenbase wird auch mit bestimmten anderen chemischen Gruppen, die vorhanden sein mögen, z. B. Silanol oder Alkohol, reagieren, um ähnlich aktive polymerisationsinitiiierende Spezies zu bilden. Die Phosphazenenbase kann in ionischer Form mit einem starken Anion, wie etwa Fluorid oder Hydroxid, vorliegen, das bei der Initiierung der Polymerisation aktiv ist.

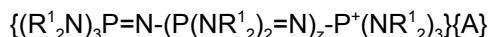
**[0019]** Da die Phosphazenenbase ein sehr wirkungsvoller Katalysator für die Polymerisation ist, kann sie in einem relativ niedrigen Anteil, z. B. 1 bis 750 Gew.-ppm, bezogen auf das Gewicht von Siloxan, vorhanden sein. Ein bevorzugter Bereich ist 1 bis 500 Gew.-ppm, bevorzugter 10 bis 100 ppm. Der Anteil von Katalysator, der tatsächlich verwendet wird, wird in Abhängigkeit von dem Polymerisationsprodukt, das gesucht wird, ausgewählt.

**[0020]** Im einfachsten Fall kann ausreichend Wasser für die ringöffnende Polymerisationsreaktion einfach bereitgestellt werden, indem keine speziellen Schritte zum Trocknen des Füllstoffs oder des Siloxan Ausgangsmaterials unternommen werden. Der Anteil von Wasser, der in der Reaktion vorhanden ist, ist vorzugsweise mindestens 0,5, bevorzugter 0,5 bis 10 mol pro mol Phosphazenenbase, am meisten bevorzugt 1 bis 10 mol pro mol Phosphazenenbase. Es ist möglich, höhere Anteile von Wasser einzusetzen und dies kann den Vorteil haben, eine größere Kontrolle über die Polymerisationsreaktion zu ermöglichen, wie detaillierter unten beschrieben ist.

**[0021]** Im Prinzip ist jede Phosphazenenbase zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet. Phosphazenenbasen haben die folgende Kernstruktur  $P=N-P=N$ , in welcher freie N-Valenzen mit Wasserstoff, Kohlenwasserstoff,  $-P=N$  oder  $=P-N$  verbunden sind und freie P-Valenzen mit  $-N$  oder  $=N$  verbunden sind. Ein breiter Bereich von geeigneten Phosphazenenbasen wurde in Schwesinger et al (siehe oben) beschrieben. Einige Phosphazenenbasen sind kommerziell von Fluka Chemie AG, Schweiz, erhältlich. Die Phosphazenenbasen haben vorzugsweise mindestens 3 P-Atome. Einige bevorzugte Phosphazenenbasen haben die folgenden allgemeinen Formeln:



oder

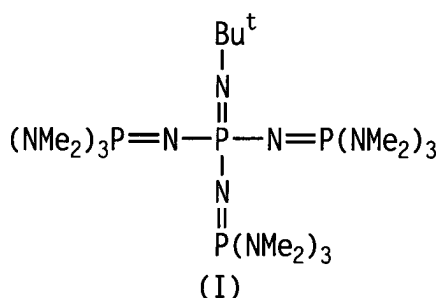


in welchen  $R^1$ , das in jeder Position gleich oder unterschiedlich sein kann, Wasserstoff oder eine optional substituierte Kohlenwasserstoffgruppe, vorzugsweise eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe, ist oder in welchen zwei  $R^1$ -Gruppen, die an dasselbe N-Atom gebunden sind, miteinander verbunden sein können, um einen heterocyclischen Ring, vorzugsweise einen 5- oder 6-gliedrigen Ring, zu vervollständigen;  $R^2$  gleich Wasserstoff oder eine optional substituierte Kohlenwasserstoffgruppe, vorzugsweise eine  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylgruppe, bevorzugter einer  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppe, ist; x gleich 1, 2 oder 3, vorzugsweise 2 oder 3 ist; y gleich 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise 2, 3 oder 4 ist; z eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 1, 2 oder 3, ist und A ein Anion, vorzugsweise Fluorid, Hydroxid, Silanolat, Alkoxid, Carbonat oder Bicarbonat ist.

**[0022]** Die Verbindungen der Formel  $\{(R^1_2N)_3P=N-(P(NR^1_2)_2=N)_z-P^+(NR^1_2)_3\}[A]^-$  können durch ein Verfahren hergestellt werden, das Umsetzen einer linearen Phosphonitrilhalogenidverbindung, vorzugsweise Chlorid, mit einer Verbindung, ausgewählt aus einem sekundären Amin, einem Metallamid und einem quartären Ammoniumhalogenid, um ein aminiertes Phosphazenenmaterial zu bilden, gefolgt von einer Ionenaustauschreaktion, die das Anion durch ein Nucleophil ersetzt, umfasst. Phosphonitrilhalogenidverbindungen und Verfahren zu deren Herstellung sind in der Technik wohl bekannt; z. B. umfasst ein besonders nützliches Verfahren die Reaktion von  $PCl_5$  mit  $NH_4Cl$  in Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels.

**[0023]** Sekundäre Amine sind die bevorzugten Reagenzien zur Reaktion mit dem Phosphonitrilhalogenid, und ein geeignetes sekundäres Amin hat die Formel  $R^3_2NH$ , worin  $R^3$  eine Kohlenwasserstoffgruppe mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen ist oder beide  $R^3$ -Gruppen formen eine heterocyclische Gruppe mit dem Stickstoffatom, z. B. eine Pyrrolidingruppe, eine Pyrrolgruppe oder eine Pyridingruppe. Vorzugsweise ist  $R^3$  eine niedrige Alkylgruppe, bevorzugter eine Methylgruppe, oder beide  $R^3$ -Gruppen bilden einen Pyrrolidinring. Geeignete bevorzugte sekundäre Amine umfassen Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin und Pyrrolidin. Vorzugsweise wird die Reaktion in Gegenwart eines Stoffes durchgeführt, der fähig ist, die ausgetauschten Halogenide abzufangen, z. B. ein Amin, wie etwa Triethylamin. Das resultierende Nebenprodukt (z. B. Triethylammoniumchlorid) kann dann von der Reaktionsmischung, z. B. durch Filtration, entfernt werden. Die Reaktion kann in Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittel für das Phosphonitrilchlorid und die lineare Phosphazenenbase durchgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel umfassen aromatische Lösungsmittel wie etwa Toluol. Das lineare Phosphazenenmaterial, das in dieser Art und Weise gebildet wird, muss dann durch eine Ionenaustauschreaktion (vorzugsweise ein Ionenaustauschharz) geführt werden, wobei das Anion durch ein hartes Nucleophil, vorzugsweise Hydroxyl oder Alkoxy, am meisten bevorzugt Hydroxyl, ersetzt wird. Geeignete Ionenaustauschsysteme umfassen irgendwelche bekannten Ionenaustauschsysteme, z. B. Ionenaustauschharze, und keine weitere detaillierte Beschreibung wird angegeben. Das Phosphazenen wird vorzugsweise in einem geeigneten Medium dispergiert, bevor es durch ein Ionenaustauschsystem geführt wird. Geeignete Medien umfassen Wasser, Alkohol und Mischungen daraus.

**[0024]** In besonders bevorzugten Phosphazenenbasenverbindungen zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung ist  $R^1$  gleich Methyl,  $R^2$  gleich tert.-Butyl oder tert.-Octyl, x gleich 3, y gleich 4 und A gleich Fluorid oder Hydroxid. Eine bevorzugte Verbindung ist die Phosphazenenbase I:



**[0025]** Die Polymerisation kann in Abwesenheit oder Anwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel sind flüssige Kohlenwasserstoffe oder Siliconflüssigkeiten. Der Phosphazenenbasenkatalysator kann in einem Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie etwa Hexan oder Heptan, verdünnt oder in einer Siliconflüssigkeit dispergiert werden. Wo der Phosphazenenbasenkatalysator zu Anfang in einem Lösungsmittel, wie etwa Hexan, vorhanden ist, kann das Hexan durch Verdampfung unter Vakuum entfernt werden und der Katalysator kann in einer Siliconflüssigkeit dispergiert werden, um eine stabile klare Lösung zu ergeben. Wenn dieser in Silicon gelöste Katalysator für Polymerisationsreaktionen verwendet wird, verteilt sich der Katalysator gleichmäßig und ergibt reproduzierbare Ergebnisse. Der Katalysator kann auch in Wasser gelöst werden und dies hat den Vorteil der Verlangsamung und ermöglicht größere Kontrolle über die Polymerisationsre-

aktion wie unten beschrieben.

**[0026]** Die Polymerisationsreaktion kann bei Umgebungstemperatur oder unter Erwärmen durchgeführt werden. Erwärmen, z. B. auf 100°C oder höher, ist angemessen, wenn die Katalysatoraktivität wie unten beschrieben verlangsamt worden ist. Die Zeit, die für die Polymerisation benötigt wird, hängt von der Aktivität des Katalysators in dem ausgewählten System und von dem gewünschten Polymerprodukt ab. Zum Beispiel sind die Phosphazenenkatalysatoren in Abwesenheit von Verlangsamung ausreichend aktiv, um Cyclosiloxane, wie etwa D4, zu hochmolekularen Polysiloxanen innerhalb von ein paar Sekunden umzuwandeln.

**[0027]** Ausgangsstoffe für die Kondensationsreaktion von silanolhaltigen Siloxanen sind Organosiloxane mit siliciumgebundenen Hydroxylgruppen oder hydrolysierbaren Gruppen, wie etwa Alkoxy- oder Aryloxygruppen, die in situ Silanolgruppen bilden können. Diese umfassen z. B. Organosiloxane mit der allgemeinen Formel  $R^4O(SiR^5_2O)_tH$ , worin  $R^4$  ein Wasserstoff oder eine Alkyl- oder Arylgruppe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen ist, jedes  $R^5$  gleich oder unterschiedlich ist und eine monovalente Kohlenwasserstoffgruppe, vorzugsweise mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, oder eine halogenierte Kohlenwasserstoffgruppe, vorzugsweise mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, bedeutet und  $t$  eine ganze Zahl von mindestens 2 ist. Vorzugsweise bedeutet  $R^5$  eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und bevorzugter eine Methylgruppe. Der Wert von  $t$  ist vorzugsweise so, dass die mittlere Viskosität der Organopolysiloxane 200 mm<sup>2</sup>/s bei 25°C nicht übersteigt.

**[0028]** Geeignete Organosiloxane können siliciumgebundene Hydroxylgruppen oder andere silanolbildende hydrolysierbare Gruppen aufweisen, die in der Polymerkette vorliegen, aber vorzugsweise sind diese in Endgruppen vorhanden. Organosiloxane mit endständigen siliciumgebundenen Hydroxylgruppen sind in der Technik wohl bekannt und sind kommerziell erhältlich. Sie können durch Techniken hergestellt werden, die in der Technik bekannt sind, z. B. durch Hydrolyse eines Chlorsilans, Auftrennung des linearen und cyclischen Materials, das durch die Hydrolyse erzeugt wurde, und nachfolgend Polymerisieren des linearen Materials. Vorzugsweise haben geeignete Organosiloxane eine siliciumgebundene Hydroxylgruppe in jeder endständigen Gruppe und mindestens 80% der  $R^5$ -Gruppen bedeuten eine Methylgruppe. Geeignete Organosiloxane zur Verwendung als Reagenzien in einem Polymerisationsverfahren, in welchem die Phosphazenenkatalysatoren verwendet werden, umfassen Organosiloxane mit endständigen Hydroxydiorganosiloxaneinheiten, z. B. hydroxydimethylsiloxanendblockierte Polydimethylsiloxane, hydroxydimethylsiloxanendblockierte Polydimethylpolymethylphenylsiloxan-Copolymere.

**[0029]** Ausgangsstoffe für die ringöffnende Polymerisationsreaktion sind Cyclosiloxane (auch als cyclische Siloxane bekannt). Cyclische Siloxane, die nützlich sind, sind wohl bekannt und kommerziell erhältliche Stoffe. Sie haben die allgemeine Formel  $(R_2SiO)_n$ , worin  $R$  Wasserstoff oder eine optional substituierte Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylgruppe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen bedeutet,  $n$  eine ganze Zahl mit einem Wert von 3 bis 12 bedeutet.  $R$  kann substituiert, z. B. durch Halogen, wie etwa Fluor oder Chlor, sein. Die Alkylgruppe kann z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Trifluorpropyl, n-Butyl, sek.-Butyl und tert.-Butyl sein. Die Alkenylgruppe kann z. B. Vinyl, Allyl, Propenyl und Butenyl sein. Die Aryl- und Aralkylgruppen können z. B. Phenyl, Toly und Benzyl sein. Die bevorzugten Gruppen sind Methyl, Ethyl, Phenyl, Vinyl und Trifluorpropyl. Vorzugsweise sind mindestens 80% aller  $R$ -Gruppen Methyl- oder Phenylgruppen, am meisten bevorzugt Methyl. Es ist am meisten bevorzugt, dass im Wesentlichen alle  $R$ -Gruppen Methylgruppen sind. Vorzugsweise ist der Wert von  $n$  gleich 3 bis 6, am meisten bevorzugt 4 oder 5. Beispiele für geeignete cyclische Siloxane sind Octamethylcyclotetrasiloxan, Decamethylcyclopentasiloxan, Penta(methylvinyl)cyclopentasiloxan, Tetra(phenylmethyl)cyclotetrasiloxan und Pentamethylhydrocyclopentasiloxan. Ein besonders geeignetes kommerziell erhältliches Material ist eine Mischung aus Octamethylcyclotetrasiloxan und Decamethylcyclopentasiloxan.

**[0030]** Wo  $R$  gleich Methyl ist, ist die Verbindung als  $D_n$  bezeichnet; z. B. wird, wo  $n = 4$  ist, die Verbindung D4 genannt.

**[0031]** Wir haben während der Herstellung der Phosphazenenkatalysatoren festgestellt, dass Luft sehr rasch mit den Katalysatorlösungen reagiert und ein trübes Material ergibt, das schließlich zu einer unlöslichen flüssigen Phase führt. Man glaubt, dass dies in Folge der Reaktion des Katalysators mit Wasser und/oder CO<sub>2</sub> ist, um ein unlösliches Hydroxid oder Carbonatsalz zu bilden. Wir haben auch herausgefunden, dass diese Deaktivierung des Katalysators rückgängig gemacht werden kann, z. B. durch Erwärmen, Spülen mit Inertgas oder Aussetzen der Mischung an reduzierten Druck. Dies macht es möglich, die Polymerisationsreaktion zu verlangsamen oder zu steuern. Dies ist besonders vorteilhaft in Anbetracht der sehr raschen Reaktion, die auftritt, wenn die Reaktion nicht verlangsamt wird. Wegen der sehr niedrigen Katalysatormengen, die in diesen Reaktionen eingesetzt werden (die so niedrig wie 1 bis 10 ppm sein können), muss die Reaktion mit Wasser und CO<sub>2</sub> berücksichtigt werden, um die Reaktion zu steuern und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. In-

dem die Phosphazenenbase in einem großen Überschuss von Wasser, indem sie sehr löslich und sehr stabil ist, gelöst wird, wird die Katalysatoraktivität viel besser kontrollierbar und die erzeugten Polymere sind von niedrigerem Molekulargewicht. Dies wird dadurch bewirkt, dass das Wasser als ein Katalysatorinhibitor und auch als ein Endblockierungsmittel wirkt. Der hemmende Effekt des Wassers kann verringert werden, indem die vorhandene Wassermenge verringert wird, z. B. durch Erwärmen. Bei Temperaturen unterhalb von 100°C ist die Polymerisationsgeschwindigkeit in Gegenwart von Wasser und/oder CO<sub>2</sub> relativ langsam, z. B. werden bis zu mehr als 24 h benötigt, um eine Gum-Viskosität zu erreichen. Bei Temperaturen oberhalb von 100°C (z. B. 100 bis 150°C) wird die Polymerisation in Gegenwart von Wasser und/oder CO<sub>2</sub> viel schneller, z. B. werden bis zu 5 bis 60 min benötigt, um Gum-Viskosität zu erreichen. Solch eine Kontrolle der Reaktion kann auch erreicht werden, wenn das Wasser mit Alkohol (z. B. C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoholen, wie etwa Methanol oder Ethanol) vermischt wird oder dadurch ersetzt wird.

**[0032]** Wir haben auch herausgefunden, dass die Polymerisation verhindert werden kann, indem eine Mischung aus Siloxan Ausgangsmaterial und Phosphazenenbasenkatalysator Luft und/oder CO<sub>2</sub> ausgesetzt wird. Die Polymerisation kann dann einfach gestartet werden ("Kommandopolymerisation"), indem die Luft und/oder das CO<sub>2</sub> entfernt wird, z. B. durch Erwärmen der Mischung (z. B. auf 100°C bis 140°C für einige Minuten). Eine D4-Katalysator-Mischung (2 bis 50 ppm Katalysator) ist in Gegenwart von Luft und CO<sub>2</sub> bei 20°C für ausgedehnte Zeiträume (bis zu 7 Tage) stabil.

**[0033]** Die Reaktionsmischung wird im Allgemeinen mit Inertgas, vorzugsweise Stickstoff, vor Zugabe des Katalysators gespült, um irgendwelches gelöstes CO<sub>2</sub> zu entfernen. Wegen der extrem raschen Reaktion wird die Reaktionsmischung heftig vermischt, um homogene Verteilung des Katalysators sicherzustellen. Unangemessenes Vermischen kann darin resultieren, dass der Katalysator in Perlen von Harz verkapselt wird, wenn er zu der Reaktion gegeben wird, und der Katalysator benötigt dann einige Zeit, um aus den Harzteilen zu diffundieren, was eine langsamere Reaktion ergibt.

**[0034]** Das Verfahren gemäß der Erfindung kann verwendet werden, um Gums mit hohem Molekulargewicht, z. B.  $1 \times 10^6$  bis  $100 \times 10^6$ , herzustellen. Das Molekulargewicht von Siliconpolymeren wird durch die Konzentration von Endgruppen begrenzt, und in Abwesenheit von zugesetzten Endgruppen wird es durch die Katalysatorkonzentration bestimmt. Der Katalysator, der in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, hat ausreichend Aktivität, um in einer vernünftigen Zeit bei einer niedrigen Katalysatorkonzentration sogar in Anwesenheit von Füllstoffen Polymere zu ergeben. Verwendungen dieser hochmolekularen Polymere mit oder ohne Füllstoffe umfassen Kautschuk hoher Konsistenz, Reibungswiderstand erniedrigende Additive für Ölpipelines, Körperpflegeprodukte und Dichtmittel. Wir haben herausgefunden, dass Phosphazenenbasenkatalysatoren, wenn sie in sehr niedrigen Konzentrationen (2 bis 500 ppm, bezogen auf das Gewicht der Siloxane) verwendet werden, Polymere mit sehr hohen Molekulargewichten (1.000.000 bis 100.000.000) sehr schnell (10 s bis 8 h) bei mittleren bis niedrigen Temperaturen (20°C bis 100°C) erzeugen. Molekulargewichtsänderungen während der Polymerisation können überwacht werden, indem während der Polymerisation Proben der Reaktion genommen werden und jede Probe mithilfe von GPC (Gelpermeationschromatographie) analysiert wird, um das Molekulargewicht zu bestimmen. Polymere mit sehr hohen Molekulargewichten können nahezu unmittelbar erhalten werden. Das Verfahren kann verwendet werden, um Stoffe mit ultrahohem Molekulargewicht herzustellen. Dies ist aufgrund der sehr niedrigen Katalysatorkonzentrationen, die für die Polymerisation benötigt werden, mit dem Ergebnis, dass das Molekulargewicht des erzeugten Polymers von der Endgruppenkonzentration abhängt, die der Katalysatorkonzentration entspricht. Wir haben jedoch herausgefunden, dass bei sehr niedrigen Katalysatorkonzentrationen, wie etwa 2 ppm, das erhaltene Molekulargewicht mit der Reaktionszeit zunimmt. Das Verfahren kann durch Diffusion des Katalysators, die in diesen hochmolekularen Polymeren sehr langsam ist, beschränkt werden.

**[0035]** Als eine Alternative zu hochmolekularen Gums kann das Verfahren gemäß der Erfindung auch in Äquilibrierungsreaktionen verwendet werden, um Siliconflüssigkeiten, z. B. im Viskositätsbereich bei 25°C von 1 bis 150.000 mm<sup>2</sup>/s herzustellen. Ein Endblockierungsmittel wird in einem Anteil zugegeben, der berechnet wird, um das gewünschte Molekulargewicht des Polymers zu erzeugen. Geeignete Endblockierungsmittel sind z. B. Polysiloxane im Molekulargewichtsbereich von 160 aufwärts, insbesondere Polydimethylsiloxane der allgemeinen Formel MD<sub>x</sub>M, worin M gleich (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub> ist, D gleich -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2/2</sub>- ist und x einen Wert von 0 bis 20 hat. Das Endblockierungsmittel kann eine oder mehrere funktionelle Gruppen, wie etwa Hydroxy, Vinyl oder Wasserstoff, aufweisen. Wasser wirkt auch als Endblockierungsmittel unter Einführung von hydroxyfunktionellen Gruppen.

**[0036]** In dem Verfahren der vorliegenden Erfindung kann die Polymerisation in Gegenwart eines Füllstoffes stattfinden. Das so erzeugte füllstoffhaltige Siliconpolymer ist zur Verwendung als ein elektrisches Isolierfett,

ein Dichtmittel oder als eine verstärkte Polymermischung, die bei der Herstellung von Siliconelastomeren nützlich ist, geeignet.

**[0037]** Füllstoffe, die in der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, können in Abhängigkeit von ihrer Art als Additiv zur Steuerung der Fließfähigkeit, Verstärkungsmittel, Verstreckungsmittel oder Mittel zum Verleihen von Leitfähigkeit usw. fungieren. Der Füllstoff kann ein verstärkender Füllstoff, wie etwa pyrogene Kieselsäure, Fällungskieselsäure, Gelbildungskieselsäure, pyrogenes Titandioxid oder Ruß, oder ein verstreckender Füllstoff, wie etwa Quarzpulver, Aluminosilicat, Aluminiumoxid, Zirconiumsilicat, Magnesiumoxid, Zinkoxid, Talk, Diatomeenerde, Eisenoxid, Calciumcarbonat, Ton, Titandioxid, Glimmer, Glaspulver oder Graphit, sein.

**[0038]** Bevorzugte Füllstoffe sind feinverteilte verstärkende Füllstoffe für Siliconelastomere. Beispiele für solche Füllstoffe umfassen Ruß, amorphe Kieselsäure, wie etwa pyrogene Kieselsäure, Fällungskieselsäure, Gelbildungskieselsäure, Diatomeenerde und pyrogenes Titandioxid. Die verstärkenden Füllstoffe haben Teilchengrößen im kolloidalen Bereich und spezifische Oberflächen von größer als 50 m<sup>2</sup>/g, üblicherweise über 150 m<sup>2</sup>/g. Der nützlichste verstärkende Füllstoff ist pyrogene Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens 150 m<sup>2</sup>/g. Siliciumdioxidfüllstoffe werden vorzugsweise durch hydrophobierende Mittel oberflächenbehandelt. Geeignete hydrophobierende Mittel umfassen kurze Polydimethylsiloxane, Hexamethyldisiloxan, Silane, silanolendblockierte Dimethylsiloxane oder Fettsäuren. Vorzugsweise werden hydrophobierende Mittel verwendet, die in Di- oder Triorganosilylgruppen resultieren, die auf der Oberfläche der Füllstoffe vorhanden sind.

**[0039]** Die Menge an verwendetem Füllstoff hängt von der Art des Füllstoffs und von der Anwendung des Siliconpolymers ab. Ein stark verstärkender Füllstoff, wie etwa pyrogene Kieselsäure oder Fällungskieselsäure, wird im Allgemeinen zu 1 bis 70 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile Gesamtsiloxan eingesetzt. Das höchste verstärkende Leistungsvermögen wird für diesen Zugabebereich erhalten. Andere Füllstoffe können zu 1 bis 200 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile Gesamtsiloxan verwendet werden, aber die optimale Menge wird geeigneterweise durch Experiment bestimmt. Der Füllstoff kann ein einzelner Füllstoff sein oder zwei oder mehr Füllstoffe können gleichzeitig verwendet werden, unabhängig davon, ob sie alle verstärkend, alle verstreckend oder eine Mischung aus beiden Arten von Füllstoffen sind.

**[0040]** Die füllstoffhaltigen Siliconpolymere, die nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung herstellbar sind, sind bei der Herstellung von härtbaren Zusammensetzungen nützlich, die zu Siliconelastomeren härten. Sie können in einer Art und Weise ähnlich zu konventionellen Mischungen aus hochviskosen Polydiorganosiloxanen und Füllstoffen verwendet werden. Ein übliches Verfahren ist die Zugabe eines organischen Peroxidvulkanisationsmittels zu einer gefüllten Polydiorganosiloxanmischung. Die organischen Peroxidvulkanisationsmittel, die zur Verwendung in Siliconelastomeren geeignet sind, sind wohl bekannt. Wenn das Polydiorganosiloxan keinerlei Vinylreste enthält, wird es vorzugsweise mit organischen Peroxiden vulkanisiert, die wirksam sind, Reaktionen in solchen Polydiorganosiloxanen zu bewirken. Solchen organischen Peroxide werden als "nichtvinylspezifisch" bezeichnet und werden durch solche organischen Peroxide, wie etwa Benzoylperoxid und 2,4-Dichlorbenzoylperoxid, dargestellt. Wenn das Polydiorganosiloxan Vinylreste enthält, kann es mit entweder "nichtvinylspezifischen" oder "vinylspezifischen" organischen Peroxiden vulkanisiert werden. Stellvertretend für die vinylspezifischen organischen Peroxide sind Di-tert.-butylperoxid und 2,5-Bis(tert.-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan. Die Eigenschaften des gehärteten Siliconelastomers können durch die Art und Menge von Vulkanisationsmittel, das verwendet wird, um die Zusammensetzung zu härten, verändert werden. Typische Änderungen infolge solcher Auswahlen sind in der Technik wohl bekannt. Das organische Peroxidvulkanisationsmittel kann in Mengen von 0,1 bis 5 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile des gefüllten Polydiorganosiloxans, vorzugsweise von 0,5 bis 2,0 Gewichtsteilen, vorhanden sein.

**[0041]** Die Ausführungsformen des Verfahrens dieser Erfindung, die ein Siliconpolymer mit Hydroxylendgruppen ergeben, können ferner mit Härtungsmitteln vermischt werden, um härtbare Zusammensetzungen zu liefern. Eine Anzahl von Verfahren zur Kombination von hydroxylhaltigem Polydiorganosiloxan in einer im Wesentlichen wasserfreien Mischung mit einem Härtungsmittel, um eine einteilige härtbare Zusammensetzung zu liefern, sind bekannt. Die Zusammensetzungen härten nach Aussetzen an die Atmosphäre zu Siliconelastomeren. Trifunktionelle und tetrafunktionelle Silane sind als Vernetzungsmittel verwendbar ebenso wie kurze polymere Vernetzungsmittel. Unter den verwendeten funktionellen Gruppen sind Acetoxyreste, Alkoxyrest, Aminoreste und Amidoreste. Übliche Katalysatoren für diese Systeme umfassen Metallcarboxylate, Alkylmetallcarboxylate, Alkylmetallalkoxide und Titanate. Bevorzugte Katalysatoren sind Zinn(II)-octoat, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Tetrabutyltitanat, Dibutylzinndimethoxid und Tetraisopropyltitanat.

**[0042]** Siliconpolymere, die zwei oder mehr ungesättigte monovalente aliphatische Reste pro Polymere-



kül, wie etwa Vinyl- und Allylreste, enthalten, können mit einem Härtungsmittel, das ein Organowasserstoffsiloxan mit durchschnittlich mehr als zwei siliciumgebundenen Wasserstoffatomen pro Molekül enthält, und einem Hydrosilylierungskatalysator, z. B. einem platinhaltigen Katalysator in einer Menge, die ausreichend ist, um mindestens 1 Gewichtsteil Platin pro Million Gewichtsteile Polydiorganosiloxan bereitzustellen, kombiniert werden. Das Organowasserstoffsiloxan ist in einer ausreichenden Menge vorhanden, um mindestens ein siliciumgebundenes Wasserstoffatom pro ungesättigtem monovalenten aliphatischen Rest in dem Polydiorganosiloxan bereitzustellen. Das Polydiorganosiloxan in der Mischung enthält vorzugsweise 0,01 bis 2,0 Mol-% ungesättigte monovalente aliphatische Reste.

**[0043]** Die füllstoffhaltigen Siliconpolymere, die nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung herstellbar sind, können auch mit Additiven, die normalerweise zusammen mit Siliconpolymer/Füllstoff-Mischungen verwendet werden, wie etwa Verdickungsmitteln, Pigmenten, Additiven zur Verbesserung der Wärmestabilität, Additiven zur Verbesserung der Ölbeständigkeit und Flammverzögerungsadditiven, kombiniert werden.

**[0044]** In Schritt (ii) des Verfahrens der vorliegenden Erfindung wird der Katalysator neutralisiert, um das Produkt zu stabilisieren und irgendwelche weitere Reaktion zu verhindern. Geeignete Neutralisationsmittel umfassen Säuren, wie etwa Essigsäure, Silylphosphat, Polyacrylsäure, chloresubstituierte Silane oder Silylphosphonat. In der Theorie wird ein 1:1-Molverhältnis von Neutralisationsmittel zu Katalysator ausreichend sein, um den Katalysator zu neutralisieren; in der Praxis jedoch wird ein molarer Überschuss von Neutralisationsmittel verwendet, z. B. ein Molverhältnis von Neutralisationsmittel zu Katalysator von 5:1 oder darüber, in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen.

**[0045]** In Schritt (iii) des Verfahrens der vorliegenden Erfindung wird das nicht abgestrippte Siliconpolymer abgestrippt, um flüchtige Stoffe zu entfernen. Abstreifen kann unter Bedingungen bewirkt werden, die zum Abstreifen von Siliconpolymeren, die unter Verwendung von konventionellen Katalysatoren hergestellt wurden, verwendet werden, z. B. bei Temperaturen von 120 bis 200°C und unter reduziertem Druck von 200 bis 20.000 Pa. Siliconpolymere, die nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellt wurden, können jedoch einen geringeren Gehalt an flüchtigem Material aufweisen als Siliconpolymere, die unter Verwendung konventioneller Katalysatoren hergestellt wurden, indem das nicht abgestrippte Siliconpolymer bei Temperaturen abgestrippt wird, bei welchen sich nicht abgestripptes Siliconpolymere, die unter Verwendung konventioneller Katalysatoren hergestellt wurden, zersetzen werden. Dies ist infolge der verbesserten thermischen Stabilität des nicht abgestrippten Siliconpolymers, das während des vorliegenden Verfahrens erzeugt wurde, möglich, was dem sehr niedrigen Gehalten an Katalysatorrückstand, der in dem Produkt nach Polymerisation zurückbleibt, zuzuschreiben ist. Somit kann Abstreifen bei Temperaturen von 200°C oder darüber bis zu Temperaturen gerade unterhalb derer, bei welcher sich das Siliconpolymer zersetzt, z. B. bei Temperaturen von bis zu 500°C in Abhängigkeit von dem speziellen abzustrippenden Siliconpolymer, z. B. bis zu 250°C, 300°C, 350°C, 400°C, 450°C oder 500°C, durchgeführt werden. Je höher die Abstriptemperatur, desto effektiver die Entfernung von flüchtigen Stoffen. Abstreifen wird auch normalerweise unter verringertem Druck, z. B. bei 200 bis 20.000 Pa, durchgeführt. Abstreifen kann unter Verwendung einer konventionellen Vorrichtung, z. B. unter Verwendung eines Rotationsdünnenschichtverdampfers oder Extruders, durchgeführt werden.

**[0046]** Die vorliegende Erfindung wird nun anhand von Beispielen veranschaulicht.

#### Beispiel 1 – ringöffnende Polymerisation

**[0047]** Octamethyltetracyclosiloxan, 0,16 Gew.-% (bezogen auf Octamethyltetracyclosiloxan) dimethylvinylterminiertes Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 4,5 mm<sup>2</sup>/s und 0,001 Gew.-% (10 ppm) des Phosphazenenkatalysators I oben wurden miteinander in einem Doppelschneckenextruder (Durchmesser 24 mm, Länge:Durchmesser-Verhältnis 30:1) bei einer Temperatur von 160°C umgesetzt, um ein dimethylvinylterminiertes Polydimethylsiloxan mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 575.000 zu ergeben.

#### Beispiel 2 – Neutralisation

**[0048]** Das in Beispiel 1 oben hergestellte Siliconpolymer wurde in dem Extruder neutralisiert, indem Silylphosphonat in den Extruder stromabwärts von der Stelle, wo die Reaktion aus Beispiel 1 stattgefunden hat, in einem Molverhältnisüberschuss von 12,5 zugeführt wurde.

#### Beispiel 3 – Abstreifen

**[0049]** Eine Probe des neutralisierten Siliconpolymers aus Beispiel 2 wurde in einem Z-Schaukelmischer bei

einer Temperatur von 170°C und einem Druck von 12.150 Pa abgestrippt, um flüchtige Stoffe zu entfernen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 unten gezeigt.

Tabelle 1				
Ausgangs- gewicht (g)	Endgewicht (g)	Abstrippzeit (h)	Gewichts- verlust (g)	% Gewichts- verlust
12,795	12,755	2	0,04	0,40

Beispiel 4 – thermogravimetrische Analyse

**[0050]** Proben des neutralisierten Siliconpolymers aus Beispiel 2 (bezeichnet als EX1) wurden durch thermogravimetrische Analyse untersucht, um ihre Zersetzungstemperaturen wie folgt zu bestimmen. Eine Siliconpolymerprobe wird auf eine Wägezelle gegeben, die die Masse der Probe aufzeichnet. Die Temperatur der Probe wird allmählich erhöht – wenn die Zersetzungstemperatur des Siliconpolymers erreicht ist, beginnt Depolymerisation aufzutreten und Siliconpolymer verwandelt sich zurück zu Cyclosiloxanen, die entfernt werden. Die Wägezelle zeichnet das Gewicht die ganze Zeit über und somit die Zersetzung der Siliconpolymerprobe als eine Funktion der Temperatur auf. Thermogravimetrische Analyse wurde auch an einem dimethylvinylterminierten Polydimethylsiloxangum, das durch ringöffnende Polymerisation von Octamethyltetracyclosiloxan unter Verwendung eines üblichen Kaliumsilanolatkatalysators (als COMP1 bezeichnet) hergestellt wurde, durchgeführt. Die Ergebnisse der Tests sind in Tabelle 2 unten gezeigt.

Tabelle 2	
Beispiel	Zersetzungstemperatur (°C)
EX1 Probe 1	564
EX1 Probe 2	567
COMP1 Probe 1	381
COMP1 Probe 2	376

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Siliconpolymers mit einem Gehalt an flüchtigem Material von weniger als 1 Gew.-%, wobei das Verfahren die aufeinander folgenden Schritte umfasst:

- (i) Erzeugen eines nicht abgestrippten Siliconpolymers durch Polymerisation eines silanolgruppenhaltigen linearen Siloxans durch Kondensationspolymerisation oder eines Cyclosiloxans durch ringöffnende Polymerisation oder einer Mischung aus diesen linearen Siloxanen und Cyclosiloxanen mit einer Phosphazenenbase in einer Menge von 1 bis 750 Gew.-ppm, bezogen auf das Gewicht von Siloxan, in Gegenwart von mindestens 0,5 mol Wasser pro mol Phosphazenenbase und in Anwesenheit oder Abwesenheit eines Füllstoffs,
- (ii) Neutralisieren des Katalysators und
- (iii) Abstrippen des nicht abgestrippten Siliconpolymers.

2. Verfahren nach Anspruch 1, ferner dadurch gekennzeichnet, dass das Siliconpolymer einen Gehalt an flüchtigem Material von 0,1 Gew.-% oder weniger aufweist.

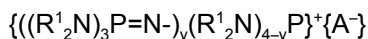
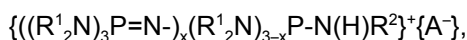
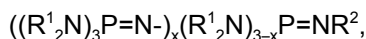
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, ferner dadurch gekennzeichnet, dass das Siliconpolymer einen Gehalt an flüchtigem Material von 0,01 Gew.-% oder weniger aufweist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, ferner dadurch gekennzeichnet, dass das Wasser in einer Menge von 0,5 bis 10 mol pro mol Phosphazenenbase vorhanden ist.

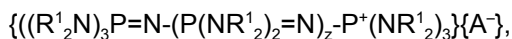
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, ferner dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphazenenbase in einer Menge von 2 bis 200 Gew.-ppm, bezogen auf das Gewicht von Siloxan, vorhanden ist und

das Wasser in einer Menge von mindestens 1 mol pro mol Phosphazenenbase vorhanden ist.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, ferner dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphazenenbase eine der folgenden allgemeinen Formeln ist:



oder



in welchen  $R^1$ , das in jeder Stellung gleich oder unterschiedlich sein kann, Wasserstoff oder eine optional substituierte Kohlenwasserstoffgruppe ist oder in welchen zwei  $R^1$ -Gruppen, die an dasselbe N-Atom gebunden sind, miteinander verknüpft sein können, um einen heterocyclischen Ring zu vervollständigen,  $R^2$  gleich Wasserstoff oder eine optional substituierte Kohlenwasserstoffgruppe ist, x gleich 1, 2 oder 3 ist, y gleich 1, 2, 3 oder 4 ist, z eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist und A ein Anion ist.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, ferner dadurch gekennzeichnet, dass das Cyclosiloxan der allgemeinen Formel  $(R_2SiO)_n$  entspricht, worin R Wasserstoff oder eine optional substituierte Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylgruppe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen bedeutet, n eine ganze Zahl mit einem Wert von 3 bis 12 bedeutet.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, ferner dadurch gekennzeichnet, dass das lineare silanolgruppenhaltige Siloxan der allgemeinen Formel  $R^4O(SiR^5_2O)_tH$  entspricht, worin  $R^4$  ein Wasserstoff oder eine Alkyl- oder Arylgruppe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen ist, jedes  $R^5$  gleich oder unterschiedlich ist und eine monovalente Kohlenwasserstoffgruppe, die vorzugsweise 1 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist, oder eine halogenierte Kohlenwasserstoffgruppe bedeutet und t eine ganze Zahl von mindestens 2 ist.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, ferner dadurch gekennzeichnet, dass ein Mittel oder Bedingungen, die katalytische Aktivität hemmen, zu Beginn vorhanden sind und Polymerisation dann durch Herabsetzen der Wirkung des inhibierenden Mittels oder der inhibierenden Bedingungen initiiert wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, ferner dadurch gekennzeichnet, dass das inhibierende Mittel Kohlendioxid und/oder überschüssiges Wasser ist und dadurch, dass die Polymerisationsreaktion durch Erwärmen initiiert wird.

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, ferner dadurch gekennzeichnet, dass ein Endblockierungsmittel in einer Menge vorhanden ist, die berechnet wird, um in einem Polymer mit einem gewünschten Molekulargewichtsbereich zu resultieren.

12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, ferner dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation durch Hinzufügen eines Neutralisationsmittels beendet wird, das weitere katalytische Aktivität verhindert.

13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, ferner dadurch gekennzeichnet, dass das Abstreifen bei einer Temperatur von mindestens 200°C bewirkt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen