



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 663 214 A5

⑤① Int. Cl.⁴: C 08 G 77/08

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer:	2052/85	㉗ Inhaber:	Wacker-Chemie GmbH, München 22 (DE)
㉒ Anmeldungsdatum:	14.05.1985		
③① Priorität(en):	17.05.1984 DE 3418358	㉘ Erfinder:	Von Au, Günther, Sao Paulo (BR) Braunsperger, Karl, Burghausen (DE) Huhn, Karl, Burghausen (DE) Kovar, Ingomar, Burghausen (DE)
㉔ Patent erteilt:	30.11.1987		
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	30.11.1987	㉙ Vertreter:	Bovard AG, Bern 25

⑤④ **Verfahren zur Herstellung organofunktioneller Organopolysiloxane.**

⑤⑦ Cyclisches Diorganopolysiloxan wird mit Silan, das einen SiC-gebundenen einwertigen organischen Rest mit mindestens einer funktionellen Gruppe und mindestens einen SiOC-gebundenen einwertigen Kohlenwasserstoffrest, der durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein kann, aufweist, und/oder mit höchstens 10 Siliciumatome je Molekül aufweisendem Oligomer von derartigem Silan umgesetzt. Als basischer Katalysator der Umsetzung wird quaternäres Ammoniumhydroxid in Berührung mit dem cyclischen Diorganopolysiloxan und Silan und/oder Oligomer von derartigem Silan gebracht. Die Ausgangsstoffe können einzeln oder als Gemische eingesetzt werden. Die Viskosität der erhaltenen Endprodukte ändert sich bei Lagerung höchstens geringfügig. Das Verfahren ermöglicht die Umgehung der Herstellung von Silanolat aus quaternärem Ammoniumhydroxid und Siliciumverbindung.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung organofunktioneller Organopolysiloxane durch Umsetzung von mindestens einem cyclischen Diorganopolysiloxan mit mindestens einem Silan, das einen SiC-gebundenen einwertigen organischen Rest mit mindestens einer funktionellen Gruppe und mindestens einen SiOC-gebundenen einwertigen Kohlenwasserstoffrest, der durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein kann, aufweist, und/oder mit mindestens einem höchstens 10 Siliciumatome je Molekül aufweisenden Oligomer von derartigem Silan in Gegenwart von basischem Katalysator, dadurch gekennzeichnet, dass als basischer Katalysator quaternäres Ammoniumhydroxid in Berührung mit dem cyclischen Diorganopolysiloxan und Silan der vorstehend definierten Art und/oder Oligomer von derartigem Silan gebracht wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als quaternäres Ammoniumhydroxid Benzyltrimethylammoniumhydroxid verwendet wird.

Aus Ausführungsbeispielen in EP-OS 0 068 671 (ausgegeben 5. Januar 1983, Dow Corning Limited) ist es bekannt, z.B. Octamethylcyclotetrasiloxan mit z.B. N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilan in Gegenwart von z.B. Tetramethylammoniumsilanolat umzusetzen.

Es ist Aufgabe der Erfindung, bei der Herstellung organofunktioneller Organopolysiloxane durch Umsetzung von cyclischem Diorganopolysiloxan, wie Octamethylcyclotetrasiloxan, mit Silan, das einen SiC-gebundenen einwertigen organischen Rest mit mindestens einer funktionellen Gruppe und mindestens einen SiOC-gebundenen einwertigen Kohlenwasserstoffrest, der durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein kann, aufweist, wie N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilan, oder mit höchstens 10 Siliciumatome je Molekül aufweisendem Oligomer von derartigem Silan den Aufwand für die Herstellung von Silanolat aus quaternärem Ammoniumhydroxid und Siliciumverbindung zu vermeiden und organofunktionelle Organopolysiloxane herzustellen, deren Viskosität bei Lagerung sich nicht oder nur wenig ändert, ohne dass ein bestimmter, verhältnismässig eng begrenzter Bereich des Verhältnisses von Silan zu Diorganopolysiloxan bei der Herstellung von organofunktionellem Organopolysiloxan vorliegen muss. Diese Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist das im Patentanspruch 1 definierte Verfahren. Die bei dem erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten cyclischen Diorganopolysiloxane sind vorzugsweise solche der Formel



worin R gleiche oder verschiedene einwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet und n eine ganze Zahl von 3 bis 10 ist.

Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl- und sec.-Butylrest und Octadecylreste; Cycloalkylreste, wie der Cyclohexylrest; aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen, insbesondere Doppelbindungen, wie der Vinyl- und Allylrest; Arylreste, wie der Phenylrest; Aralkylreste, wie der Benzylrest; sowie Alkarylreste, wie Tolyreste.

Vorzugsweise sind alle Kohlenwasserstoffreste in den bei dem erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten cyclischen Diorganopolysiloxanen und damit auch alle Reste R in der oben angegebenen Formel Alkylreste, insbesondere Methyl-

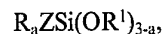
reste, wie in Hexamethylcyclotrisiloxan und Octamethylcyclotetrasiloxan.

Es kann eine Art von cyclischem Diorganopolysiloxan eingesetzt werden. Es können aber auch Gemische aus mindestens zwei Arten von cyclischem Diorganopolysiloxan eingesetzt werden, die hinsichtlich der Art der Kohlenwasserstoffreste oder der Anzahl der Siloxaneinheiten je Molekül oder aber sowohl hinsichtlich der Art der Kohlenwasserstoffreste als auch der Anzahl der Siloxaneinheiten je Molekül verschieden sind.

Die Verwendung von Gemischen aus mindestens zwei Arten von cyclischem Diorganopolysiloxan, die hinsichtlich der Art der Kohlenwasserstoffreste gleich, jedoch hinsichtlich der Anzahl der Siloxaneinheiten je Molekül verschieden sind, ist wegen der verhältnismässig leichten Zugänglichkeit solcher Gemische bevorzugt.

Die bei dem erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten Silane, die je Molekül einen SiC-gebundenen einwertigen organischen Rest mit mindestens einer funktionellen Gruppe und mindestens einen SiOC-gebundenen einwertigen Kohlenwasserstoffrest, der durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein kann, aufweisen, und die höchstens 10 Siliciumatome je Molekül aufweisenden Oligomeren von derartigen Silanen, können die gleichen sein, die auch bisher mit cyclischem Diorganopolysiloxan in Gegenwart von basischem Katalysator äquilibriert werden konnten.

Bevorzugt sind Silane der Formel



worin R die oben dafür angegebene Bedeutung hat, R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Molekül, der durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein kann, Z einen Rest der Formel



(R² = Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen

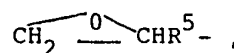
R³ = zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen

b = null oder 1) oder einen halogenierten Kohlenwasserstoffrest, der durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein kann, oder einen Vinylrest oder einen Rest der Formel



(R³ hat die oben dafür angegebene Bedeutung,

R⁴ = Wasserstoff oder eine Methylgruppe) oder einen Rest der Formel



(R⁵ = zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, der durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein kann) bedeutet und a null, 1 oder 2, vorzugsweise 1 ist.

Besonders bevorzugt ist Z ein Rest der Formel



wobei R² und R³ jeweils die oben dafür angegebene Bedeutung haben.

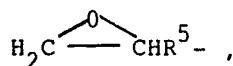
Die wichtigsten Beispiele für Reste R¹ sind der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- und Isopropylrest sowie der Methoxyethylest.

Die oben angegebenen Beispiele für Alkylreste R mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen gelten auch für Alkylreste R².

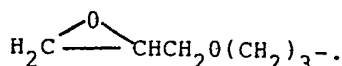
Die wichtigsten Beispiele für zweiwertige Kohlenwasserstoffreste R³ sind Reste der Formel $-(CH_2)_m-$, wobei m 1, 2, 3 oder 4 ist, $-(CHR^4)_m-$, wobei R⁴ und m jeweils die oben dafür angegebene Bedeutung haben und Phenylreste.

Die Beispiele für zweiwertige Kohlenwasserstoffreste R³ gelten auch für die zweiwertigen Kohlenwasserstoffreste R⁵.

Ein Beispiel für einen Rest der Formel



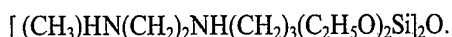
worin R⁵ einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der durch ein Ethersauerstoffatom substituiert ist, ist der Rest der Formel



Wichtige Beispiele für halogenierte Kohlenwasserstoffreste Z, die durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein können, sind der 3-Chlorpropylrest und der Rest der Formel



Ein Beispiel für ein bei dem erfindungsgemässen Verfahren verwendbares Oligomer ist das Siloxan der Formel



Es kann eine Art von Silan, das einen SiC-gebundenen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit mindestens einer funktionellen Gruppe und mindestens einen SiOC-gebundenen einwertigen Kohlenwasserstoffrest, der durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein kann, bei dem erfindungsgemässen Verfahren eingesetzt werden. Es kann aber auch ein Gemisch aus mindestens zwei verschiedenen Arten derartiger Silane eingesetzt werden. Das gleiche gilt für die Oligomere derartiger Silane.

Vorzugsweise wird Silan, das einen SiC-gebundenen einwertigen organischen Rest mit mindestens einer funktionellen Gruppe und mindestens einen SiOC-gebundenen einwertigen Kohlenwasserstoffrest, der durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein kann, aufweist, oder höchstens 10 Siliciumatome je Molekül aufweisendes Oligomer von derartigem Silan in Mengen von 0,001 bis 0,05 Grammoll einwertigem organischem Rest mit mindestens einer funktionellen Gruppe im Silan bzw. Oligomer von derartigem Silan je Grammoll Siloxaneinheit im cyclischen Diorganopolysiloxan eingesetzt.

Beispiele für erfindungsgemäss verwendbare quaternäre Ammoniumhydroxide sind Tetramethylammoniumhydroxid, Benzyltriethylammoniumhydroxid, Tetra-n-propylammoniumhydroxid, Tetra-n-benzylammoniumhydroxid, Benzyltrimethylammoniumhydroxid und Benzoldimethylethylammoniumhydroxid. Benzyltrimethylammoniumhydroxid ist besonders bevorzugt.

Vorzugsweise wird quaternäres Ammoniumhydroxid in Mengen von 0,00005 bis 0,0008 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der bei dem erfindungsgemässen Verfahren jeweils eingesetzten Organosiliciumverbindungen, eingesetzt.

Weiterhin ist es bevorzugt, quaternäres Ammoniumhydroxid in Form einer Lösung einzusetzen. Beispiele für Lösungsmittel für die Bereitung derartiger Lösungen sind polare

re Lösungsmittel, wie Wasser und Alkanole, z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol und Butanol und Gemische von mindestens zwei solchen Lösungsmitteln.

Vorzugsweise wird Lösungsmittel in Mengen von 40 bis 80 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des jeweils eingesetzten quaternären Ammoniumhydroxids, eingesetzt.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren handelt es sich um eine Äquilibration.

Die Umsetzung von cyclischem Diorganopolysiloxan mit Silan der angegebenen Art und/oder dessen Oligomer wird vorzugsweise bei 50 °C bis 100 °C und beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also bei 1020 hPa (abs.) oder etwa 1020 hPa (abs.) durchgeführt. Falls erwünscht können aber auch höhere oder niedrigere Drücke angewendet werden.

Das in Berührungbringen von quaternärem Ammoniumhydroxid mit den bei dem erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten Organosiliciumverbindungen kann natürlich schon durch einfaches Vermischen von quaternärem Ammoniumhydroxid mit beiden Klassen von Organosiliciumverbindungen erfolgen. Das quaternäre Ammoniumhydroxid ist dann bei der Äquilibration mit den beiden Klassen von Organosiliciumverbindungen in Berührung.

Nach Beendigung der Äquilibration kann das quaternäre Ammoniumhydroxid durch Erwärmen über seinen Zersetzungspunkt, wobei 150 °C im allgemeinen ausreichend sind, unwirksam gemacht werden.

Wenn Z ein Rest der Formel



und a 2 ist, eignen sich die erfindungsgemäss hergestellten organofunktionellen Organopolysiloxane besonders gut als Textilbehandlungsmittel zur Verbesserung des Griffs der Textilien.

Wenn Z die vorstehend angegebene Bedeutung hat und a den Wert null oder 1 hat, vernetzen die organofunktionellen Organopolysiloxane, die erfindungsgemäss hergestellt wurden, auf Fasern an der Luft ohne Mitverwendung von weiteren Vernetzungsmitteln, wie Organopolysiloxanen mit Si-gebundenem Wasserstoff, und Vernetzungskatalysatoren, wie Zinnverbindungen.

In den folgenden Beispielen beziehen sich alle Angaben von Teilen und Prozentsätze auf das Gewicht, soweit nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1

Ein Gemisch von 1 Teil des Silans der Formel



und 80 Teilen eines Gemisches aus cyclischen Dimethylpolysiloxanen mit 3 bis 10 Siloxaneinheiten je Molekül und 0,03 Teilen einer 40%igen Lösung von Benzyltrimethylammoniumhydroxid in Methanol wird unter Stickstoff und Rühren 4 Stunden lang auf 80 °C erwärmt. Dann wird das quaternäre Ammoniumhydroxid durch 60 Minuten langes Erwärmen auf 150 °C bei 13 hPa (abs.) unwirksam gemacht und gleichzeitig das Organopolysiloxan von unter diesen Bedingungen siedenden Bestandteilen befreit. Das so erhaltene organofunktionelle Organopolysiloxan hat eine Viskosität von 5800 mm²·s⁻⁴¹ bei 25 °C die innerhalb von 12 Monaten bei Zimmertemperatur lediglich auf 6100 mm²·s⁻¹ ansteigt.

Beispiel 2

Die in Beispiel 1 beschriebene Arbeitsweise wird wiederholt mit der Abänderung, dass 443 Teile des Gemisches von cyclischen Dimethylpolysiloxanen anstelle der 80 Teile eines derartigen Gemisches und 0,0035 Teile der 40%igen Lösung

von Benzyltrimethylammoniumhydroxid anstelle der 0,03 Teile dieser Lösung verwendet werden.

Das so erhaltene organofunktionelle Organopolysiloxan hat eine Viskosität von $42\,400\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Beispiel 3

Die in Beispiel 1 beschriebene Arbeitsweise wird wieder-

holt mit der Abänderung, dass 8,3 Teile des Gemisches von cyclischen Dimethylpolysiloxanen anstelle der 80 Teile eines derartigen Gemisches und 0,00006 Teile der 40%igen Lösung von Benzyltrimethylammoniumhydroxid anstelle der 0,03 Teile dieser Lösung verwendet werden.

Das so erhaltene organofunktionelle Organopolysiloxan hat eine Viskosität von $62\text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.