(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 44 24 001 B4** 2008.05.21

(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **P 44 24 001.5**
(22) Anmeldetag: **07.07.1994**
(43) Offenlegungstag: **19.01.1995**
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: **21.05.2008**

(51) Int Cl.[8]: ***C08G 77/10*** (2006.01)
C08G 77/08 (2006.01)
C08G 77/16 (2006.01)
C08G 77/12 (2006.01)
C08G 77/20 (2006.01)
C08G 77/06 (2006.01)
C08G 77/18 (2006.01)
C08G 77/38 (2006.01)
C08G 77/32 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten(§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
092450 15.07.1993 US

(73) Patentinhaber:
General Electric Co., Schenectady, N.Y., US

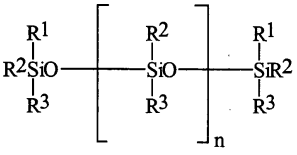
(74) Vertreter:
Sieb, R., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 69514 Laudenbach

(72) Erfinder:
Razzano, John Simon, Cohoes, N.Y., US;
Thompson, Dennis P., Clifton Park, N.Y., US;
Anderson, Patricia Pike, Williamstown, Mass., US;
Rubinsztajn, Slawomir, Schenectady, N.Y., US

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DE 39 03 137 A1
DE 35 33 028 A1
DE 31 26 343 A1
DD-PS 1 61 062
DD-PS 7 052
DD 56 102 A
FR 12 21 884 A
US 47 39 026 A
W. Noll: "Chemie u. Techn. d. Silicone", 2. Aufl., 1968, S. 200;
Hochmolekularbericht 1978, Ref. H. 11743/78;

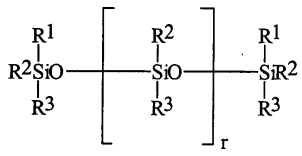
(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Herstellen linearer Organosiloxanpolymere durch Disproportionierung**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zum Herstellen eines Organosiloxans der allgemeinen Formel (I):



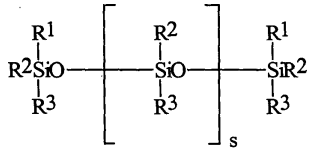
Formel (I)

worin R^1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus gesättigten Kohlenwasserstoffen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Arylkohlenwasserstoffen mit 6 bis 8 Kohlenstoffatomen und halogenierten Kohlenwasserstoffen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen; R^2 gleich R^1 oder R^1-O ist, R^3 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus R^1, Wasserstoff und OH, n gleich 1 bis 5.000 ist und das Verhältnis der Summe von $R^1 + R^2 + R^3$ zu den Siliciumatomen im Endprodukt im Bereich von 1,9 bis 2,1 liegt, wobei das Verfahren das Disproportionieren einer Mischung eines Siloxans der allgemeinen Formel (II):



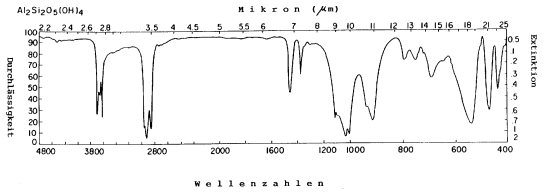
Formel (II)

worin R^1, R^2 und R^3 die oben genannte Bedeutung haben und r einen Wert von 500 bis 15.000 hat, und eines Siloxans der allgemeinen Formel (III):



Formel (III)

worin R^1, R^2 und R^3 die oben genannte Bedeutung haben und s einen Wert von 0 bis 300...


$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Mikron (µm)
2.2 2.4 2.6 2.8 3 3.5 4 4.5 5 5.5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 18 21 25
100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0
Durchlässigkeit
0.5 1 2 3 4 5 6 7 1 2
Extinktion
4800 3800 2800 2000 1600 1200 1000 800 600 400
Wellenzahlen

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein neues Verfahren zum Herstellen von Organosiloxanpolymeren. Mehr im besonderen betrifft sie Verfahrensbedingungen und -katalysatoren für die Herstellung linearer Polyorganosiloxane durch Disproportionieren oder Kondensieren und Disproportionieren von zwei Polyorganosiloxan-Ausgangsmaterialien mit unterschiedlichen Molekulargewichten, wobei die Produkte des Disproportionierungs-Verfahrens ein Molekulargewicht zwischen denen der Ausgangsmaterialien haben.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Organosiloxanpolymere werden im industriellen Maßstab unter Anwendung von zwei Grundverfahren hergestellt. Das am meisten angewendete Verfahren ist als das Äquilibrierungsverfahren bekannt, das die Umlagerung von Siloxanbindungen zur Bildung einer äquilibrierten Mischung einschließt. Der Begriff "Äquilibrierung" wird benutzt, um die Erscheinung zu beschreiben, die auftritt, wenn das Verhältnis linearer Polysiloxanpolymerer zu cyclischen Organopolysiloxan-Oligomeren bei einem konstanten Wert gehalten wird. Wird Dimethylsiloxan polymerisiert, dann wird ein Gleichgewicht erreicht, wenn das Verhältnis des linearen Polymers zu den cyclischen Oligomeren etwa 86:14 auf einer Gewichts/Gewichts-Grundlage ist. Ein konstantes Verhältnis linearer zu cyclischen Organosiloxanen wird immer erreicht, selbst wenn das Ausgangsmaterial ein cyclisches Organosiloxan, eine Mischung cyclischen Materials und linearen Materials oder ein vollkommen lineares Monomer oder Oligomer ist.

[0003] Die Äquilibrierung wird erreicht durch den Gebrauch einer weiten Vielfalt saurer oder basischer Materialien als Katalysatoren. Während des Äquilibrierungsverfahrens findet ein konstantes Spalten und Bilden von Siloxan-Bindungen statt, bis der Äquilibrierungspunkt erreicht ist. Das massive Spalten und Bilden von Siloxanbindungen gestattet den Einsatz von Kettenabbruchsmitteln, die unter Bildung einer endständigen nicht-reaktiven Gruppe am Ende des Polysiloxan-Moleküls reagieren. Die cyclischen Oligomeren werden am Ende des Äquilibrierungsverfahrens nach Deaktivierung oder Entfernung des Katalysators durch ein Strippverfahren aus der Reaktionsmischung entfernt. Die Bildung cyclischer Materialien ist ein beträchtlicher Nachteil, weil er die Kosten des Verfahrens erhöht und die zum Ablauf der Verfahren erforderliche Zeit verlängert.

[0004] Ein alternatives Verfahren zur Herstellung von Organosiloxanpolymeren ist die Kondensation, die die Kopf-Schwanz-Kondensation von Siloxan-Monomeren oder -Oligomeren fördert. Die Kondensationsverfahren hängen im allgemeinen von der Entfernung von Wasser zur Bildung von Polymeren höheren Molekulargewichtes ab. Cyclische Materialien werden beim Kondensationsverfahren nicht erzeugt. Brauchbare Kondensationskatalysatoren schließen Phosphor-Stickstoff-Verbindungen (PNC) ein. Relativ milde Säuren und Basen sind auch als Kondensationskatalysatoren eingesetzt worden, und starke Säuren und Basen sind bei Temperaturen als Kondensationskatalysatoren benutzt worden, die nicht zur Äquilibrierung und Bildung cyclischer Organopolysiloxane führen. Das allgemeine Verfahren, das beim Kondensationsverfahren benutzt wird, besteht darin, ein Disilanol-Monomer oder -Oligomer mit einem sauren, basischen oder PNC-Katalysator zu kombinieren, und, nachdem das erwünschte Polymer das erwünschte Molekulargewicht erreicht hat, wird die Polymerisation beendet. Die Reaktion kann beendet werden durch Entaktivieren des Katalysators unter Einsatz eines geeigneten alkalischen oder sauren Materials. Die Neutralisation verhindert die weitere Polymerisation und gestattet den Gebrauch des Polymers ohne weitere Reinigung.

[0005] In Patentschriften nach dem Stande der Technik, die Kondensationsreaktionen mit PNC-Katalysatoren beschreiben, wurde erkannt, daß zusätzlich zur Kondensationsreaktion eine Umlagerung des Siloxans unter geringer oder keiner Bildung cyclischer Siloxane stattfinden konnte. In anderen Druckschriften des Standes der Technik gab es wenig oder keine Erkenntnis, daß gewisse andere bekannte Kondensations-Katalysatoren der Familie der Säuren, wie Schwefelsäure, fluorierte Alkansulfonsäuren, oder Tone, besonders Kaolin, ohne beträchtliche Zunahme des Gehaltes an cyclischen Materialien wirksam sind.

[0006] Hinsichtlich der PNC-Katalysatoren ist in der US-PS 2,830,967 ein Verfahren beschrieben, das auf dem Einsatz eines PNC-Katalysators und eines flüssigen Organosiloxans beruht. Dieses Verfahren ist als die "Kondensation und Umlagerung" der Organosiloxanpolymeren verursachend beschrieben, und es ist offenbart, daß der Katalysator im Endprodukt verbleiben kann, weil er keine "depolymerisierende Wirkung" hat. Die Beispiele und der Text der US-PS 2,830,967 offenbaren vollständig den Einsatz eines einzigen Siloxans, das zur Bildung eines Produktes mit einem höheren Molekulargewicht polymerisiert wird.

[0007] GB 2 252 975A offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Organosiloxanen unter Einsatz eines komplexierten PNC-Katalysators der Formel $[X(PNX_2=N)_nPX_3]+B$, worin X ein Halogenidatom und B ein Komple-

xierungsmittel ist, das ein Anion einer Lewissäure umfaßt. Diese GB-PS erklärt, daß Katalysatorspuren ein Organopolysiloxan unter Erzeugung von cyclischen Materialien reäquilibrieren können und aus diesem Grunde die Katalysatorspuren neutralisiert werden sollten.

[0008] Die US-PS 5,008,229 offenbart ein Verfahren zur Kondensation eines Organosiloxans mit an Silicium gebundenen Hydroxylgruppen oder einer Mischung von Organosiloxanen mit an Silicium gebundenen Hydroxylgruppen in Gegenwart eines PNC-Katalysators und eines Lösungsmittels. Der Text der US-PS 5,008,229 führt aus, daß das Kondensationsverfahren immer unter vermindertem Druck ausgeführt wird und daß erwartet wird, daß dies zu Produkten mit hohem Molekulargewicht führt, wie Kautschuken anstelle von disproportionierten Produkten.

[0009] Die US-PS 5,009,934 offenbart die Umsetzung eines Dihydroxydimethylpolysiloxans hohen Molekulargewichtes und von 1,3-Dihydrogentetraethyldisiloxan in Gegenwart von PNC zur Herstellung einer komplexen Mischung von Polysiloxanen mit Hydridendgruppen. Dieses Verfahren erfordert, daß mindestens eines der Organosiloxane Hydrogenendgruppen haben muß, und daß das Produkt auch Hydrogenendguppen aufweist.

[0010] Die Literaturstelle aus W. Noll "Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie, 2. Auflage 1968, Seiten 200 bis 201 führt im Kapitel "Depolymerisation und Spaltung" aus, daß die Methoden zum Abbau der Siloxanpolymeren mitunter denjenigen, die man zu ihrem Aufbau verwendet, im Prinzip analog sind und sich von ihnen nur durch die speziellen Arbeitbedingungen, etwa Druck, Temperatur oder Katalysatormenge, unterscheiden.

[0011] Im Hochmolekularbericht 1978, Ref. H 11743/78 wird die Kinetik der Zersetzung von Polydimethylsiloxan (PDMS) durch Schwefelsäure bei 25-50°C in verschiedenen organischen Lösungsmitteln beschrieben, die in 3 Stufen abläuft.

[0012] Dem Verfahren der US-PS 4,739,026 liegt gemäß Spalte 1, Zeilen 32 bis 42 die Aufgabe zugrunde, ein kontinuierliches Verfahren zum Ändern des Molekulargewichtes von siliziumorganischen Zusammensetzungen, die Si-gebundenen Sauerstoff enthalten, ohne Schaumbildung im Reaktor zu schaffen. Weiter sollen die Kapazität des Reaktors ohne Vergrößern erhöht und ein besseres Raum-Zeit-Ausbeuteverhältnis geschaffen werden. Zur Lösung dieser Aufgabe werden die siliziumorganischen Zusammensetzungen in Gegenwart eines homogenen Katalysators in einem horizontalen zylindrischen Reaktor umgesetzt, der ein Verhältnis der Länge zum Innendurchmesser von 1:1 bis 50:1 aufweist und durch Rühren der reaktionsfähigen Mischung mit einem Rührmechanismus mit einer Rührschaufel umgesetzt, bei dem die reaktionsfähige Mischung einer maximalen Zentrifugalbeschleunigung b_{max} von mindestens $70 m \cdot s^{-2}$ ausgesetzt wird.

[0013] Die FR-PS 1.221.884 beschreibt die Umsetzung von einem Polyorganosiloxan der Formel II $R_nSiO_{(4-n)/2}$ und einem Organopolysiloxan der Formel III $R_3Si\text{-}[\text{-}O\text{-}R_2Si\text{-}]\text{-}O\text{-}SiR_3$, das endständige Triorganosilylgruppen zu liefern vermag, oberhalb von 75°C in Kontakt mit Schwefelsäure und fein zerteiltem Kohlenstoff. Gemäß Seite 1, rechte Spalte, Absatz 2 der FR-PS handelt es sich bei diesem Verfahren um eine Äquilibrierung, bei der, wie eingangs in dieser Beschreibung ausgeführt, ein Gleichgewicht mit höheren Anteilen cyclischer Produkte im Endprodukt erreicht wird.

[0014] Die DD 161 062 beschreibt ebenfalls ein Verfahren zum Äquilibrieren von Gemischen aus Hydrolysaten, Cohydrolysaten, Cyclosiloxanen und/oder Disiloxanen, sodaß man auch hier einen höheren Anteil an cyclischen Produkten im Endprodukt erhält.

[0015] Auch die DD 56 102 beschreibt ein Äquilibrierungsverfahren, sodaß hierfür das Gleiche gilt wie für die vorgenannte DD 161 062.

[0016] Die DE 31 26 343 schließlich betrifft ebenfalls ein Verfahren zum Herstellen von mischpolymeren Organosiloxanen mit Si-gebundenem Wasserstoff durch Kondensieren und Äquilibrieren in mindestens 10 Gew.-% mit Wasser nicht mischbarem Lösungsmittel, um eine Vernetzung zu vermeiden. Auch hier gilt das für die anderen Druckschriften mit Äquilibrierung Gesagte.

[0017] Die Anmelderin hat festgestellt, daß bei Kombination von zwei oder mehr verschiedenen Organosiloxanen mit unterschiedlichem Molekulargewichten in Gewichtsverhältnissen von etwa 1:99 bis 99:1 oder bevorzugter von 5:95 bis 95:5 in Gegenwart eines wohlüberlegt ausgewählten Kondensations/Disproportionierungs-Katalysators, wie später beschrieben werden wird, zum Beispiel Säuren, einige Kaolinarten, ein PNC- oder oligomerisierter PNC-Katalysator, ein komplexierter PNC-Katalysator, ein Säurederivat eines PNC-Kata-

lysators, Mischungen der vorgenannten und ähnlichen, eine Umsetzung stattfinden wird, die zur Bildung eines anderen Organosiloxans führt, dessen Molekulargewicht geringer ist als das Molekulargewicht des Organosiloxan-Reaktanten, der das höchste Molekulargewicht von den beiden Ausgangs-Organosiloxanen hat. Bei einer zweistufigen Modifikation des Verfahrens wird zuerst durch Kondensieren eines Polydiorganosiloxans mit hohem Silanolgehalt einer der Reaktanten hergestellt, gefolgt vom Disproportionieren der Mischung, wie beschrieben. In jedem Falle führt die Umsetzung nicht zur Bildung bedeutsamer Mengen cyclischer Siloxane, d.h. weniger als 6 Gew.-%, vorzugsweise unter 2 Gew.-%, und die Produkte können direkt ohne beträchtliche Reinigung für die Formulierung von kommerziellen Produkten eingesetzt werden, vorausgesetzt, daß irgendein Restkatalysator neutralisiert ist.

[0018] Das neue Verfahren der Erfindung wird als eine Disproportionierungsreaktion charakterisiert, um auszuführen, daß das Produkt ein Produkt mit einem geringeren Molekulargewicht als eines der beiden Ausgangsmaterialien ist. Es wird angenommen, daß das Verfahren der Erfindung vom Spalten und Wiederbilden von Siloxanbindungen abhängt, doch möchte die Anmelderin nicht an irgendeine Theorie gebunden sein, die die Ergebnisse des Verfahrens der Erfindung erklären mag.

[0019] Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur raschen Herstellung einer Polyorganosiloxan-Flüssigkeit geringer Viskosität mit einer normalen Molekulargewichtsverteilung durch die Disproportionierung von zwei oder mehr Reaktanten mit unterschiedlichen Molekulargewichten zu schaffen, das nicht zur Bildung irgendeiner bedeutsamen Menge cyclischer Siloxane führt.

[0020] Gemäß einer besonderen Ausführungsform soll dabei ein Organosiloxan-Copolymer mit Siliciumhydrid- und Siliciumvinyl-Gruppen hergestellt werden.

[0021] Gemäß einer weiteren Ausführungsform sollen, ausgehend von einem Siloxanmaterial mit geringem Molekulargewicht und hohem Silanolgehalt, Triorganosiloxyendgruppen aufweisende Öle geringen Molekulargewichtes hergestellt werden.

BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNG

[0022] Die Zeichnung ist eine graphische Darstellung des IR-Spektrums eines Kaolins (Aluminiumsilicathydroxid), das sich als ein brauchbarer Katalysator für die Disproportionierung gemäß der vorliegenden Erfindung erwiesen hat.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0023] Die der Erfindung zugrunde liegenden Aufgaben werden durch ein Verfahren gemäß Patentanspruch 1 bzw. durch das Zweistufenverfahren gemäß Patentanspruch 10 gelöst.

[0024] Dieses Zweistufenverfahren gestattet dem Produkt des Verfahrens eine monomodale Verteilung.

[0025] Vorzugsweise betrifft die Erfindung Verfahren, wie sie oben definiert wurden, bei denen die Katalysator-Verbindung die Fähigkeit hat, die Umwandlung einer Mischung von Polyorganosiloxan der Formel II und des Polyorganosiloxans der Formel III zu einem disproportionierten Produkt der Formel I bei einer Temperatur von etwa 90°C innerhalb einer relativ kurzen Zeit im Bereich von etwa 30 bis etwa 90 Minuten zu bewirken, ohne gleichzeitig den Gehalt an cyclischen Nebenprodukten beträchtlich zu erhöhen. Ein solcher Test unterstützt die Auswahl brauchbarer Katalysatoren für die Ausführung der Erfindung. Zahlreiche Experimente unter Anwendung eines solchen Tests haben gezeigt, daß die folgenden, ansonsten katalytisch wirksamen Substanzen entweder wegen merklicher Bildung cyclischer Substanzen oder wegen vollständigen Fehlens einer Umlagerungsaktivität und ähnlichem nicht brauchbar sind: Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, säurebehandelter Ton (Filtrol®), Phosphorsäure, $H^+FeCl_4^-$, Methansulfonsäure, Kaliumhydroxid, Sulfonsäure-Ionenaustauscherharze usw.

[0026] In jedem Falle werden Verfahren der vorliegenden Erfindung speziell erwähnt, die ausgeführt werden mit einer katalytischen Verbindung, ausgewählt aus einer homopolymeren oder oligomeren Phosphor-Stickstoff-Verbindung, einem Derivat davon, einem Komplex davon, Schwefelsäure, fluorierter Alkansulfonsäure, ausgewählten Arten von Kaolinton oder einer Mischung der vorgenannten.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0027] Die vorliegende Erfindung schafft eine effiziente Methode zum Disproportionieren oder Kondensieren und Disproportionieren aus einem Organosiloxan hoher Viskosität und einem Organosiloxan geringer Viskosität. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können Organosiloxane der Formel I hergestellt werden unter Einsatz einer Mischung von Organosiloxanen der Formeln II und III. Ist r in Formel II 5.000 und s in Formel III 1, dann erzeugt das Verfahren der Erfindung ein Organosiloxan der Formel I, worin n größer als 2 und der Endwert eine Funktion der Menge der in der ursprünglichen Mischung vorhandenen Kettenabbruchsmittel ist. Wenn es erwünscht ist, ein Organosiloxan herzustellen, bei dem n gleich 20 ist, dann könnte eine Mischung eines Organosiloxans der Formel II, worin r gleich 500 ist und eines Organosiloxans der Formel III, worin s gleich 0 bis 5 ist, disproportioniert werden, um das erwünschte Produkt zu bilden. Als Alternative kann ein Organosiloxan der Formel I mit einem Wert für n von 0 bis 5.000 hergestellt werden durch Vermengen eines Organosiloxans der Formel II, worin r gleich 0 ist, mit einem Organosiloxan der Formel III, worin s gleich 5.000 ist und Disproportionieren der Mischung unter Anwendung des Verfahrens der Erfindung zur Bildung des erwünschten Organosiloxans, ohne daß irgendeine beträchtliche Menge cyclischer Organosiloxane gebildet wird.

[0028] Bei der Ausführung des Verfahrens der vorliegenden Erfindung ist es wichtig, daß der Silanolgehalt der vermengten Organosiloxane sehr gering ist, da die Anwesenheit großer Mengen von Silanol (oder von aus den Silanolen gebildeten Wassers) die Disproportionierungsgeschwindigkeit der Mischung von Organosiloxanen dramatisch vermindert und/oder verhindern kann, daß die Mischung die theoretisch mögliche Endviskosität für die Produktmischung erreicht. Die allgemeine obere Grenze für den Silanolgehalt ist etwa 3.000, vorzugsweise 1.000, am bevorzugtesten 750 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der Organosiloxane in der Mischung. Bei höheren Silanolgehalten sind größere Katalysatormengen erforderlich, um die Verbindungen der Formel III effizient zu nutzen.

[0029] Wie erwähnt, ist es möglich, mit einer Mischung zu beginnen, die ein Organopolysiloxan hohen Silanolgehaltes enthält und in der ersten Stufe vorzukondensieren und dann eine zweite Menge Katalysator hinzuzugeben und dadurch eine Gleichgewichtsviskosität sehr rasch zu erreichen; dies ist ein bevorzugtes Merkmal der Erfindung.

[0030] Ist eines der Organosiloxane der Formel II oder III ein Organosiloxan hohen Molekulargewichtes, das 50 bis 500 ppm Silanol als Kettenabbruchseinheiten enthält, dann kann ein solches Material beim Verfahren der Erfindung eingesetzt werden. Öle mit einem hohen Silanolgehalt von 1 bis 8 Gew.-% Silanol können benutzt werden, solange der Gesamtsilanolgehalt der Mischung gering bleibt. Haben zum Beispiel die Hauptkomponenten einer Organosiloxan-Mischung kein Silanol, dann könnte 1 Gew.-% der Mischung ein Silanolorganosiloxan sein, das 5 Gew.-% Silanolgruppen enthält, weil dies einen Gesamtsilanolgehalt in der Mischung von 50 Gew.-ppm ergeben würde. Die Umsetzung kann bei einer Temperatur von 20 bis 180°C, bevorzugter von 50 bis 140°C, ausgeführt werden. Im allgemeinen wird die Reaktion bei Atmosphärendruck ausgeführt, doch kann, wenn erwünscht, ein Druck von 133 Pa bis 133 kPa (1 bis 1.000 torr) benutzt werden.

[0031] Das Verfahren der Erfindung kann ohne Zugabe irgendeines Lösungsmittels ausgeführt werden, vorausgesetzt, daß die Reaktanten mit dem Katalysator mischbar sind. Die für die Disproportionierungsreaktion erforderliche Zeitdauer variiert von einigen Minuten bis zu 16 Stunden in Abhängigkeit von der Art der Materialien und der Menge des eingesetzten Katalysators.

[0032] Von den am meisten bevorzugten Katalysatoren zum Einsatz bei der Ausführung der Erfindung gehören Phosphor-Stickstoff-Verbindungen, die im Stande der Technik als Kondensationskatalysatoren zur Herstellung hochmolekularer Disilanole eingesetzt wurden. Einige dieser Katalysatoren sind in den US-PSn 2,830,967; 3,186,967; 3,398,967; 3,839,388; 2,990,419; 3,706,705; 4,725,643; 4,975,510; 4,888,405 und 5,008,229; den GB 2 252 975A und 2 252 969A und der EP 0 503 825 A1 beschrieben, die alle durch Bezugnahme aufgenommen werden. Veranschaulichend, aber nicht einschränkend für solche brauchbaren Phosphor-Sickstoff-Katalysatoren sind $Cl_3PN(PNCl_2)_xPCl_3 \cdot PCl_6$(x = 1) und kurzkettige lineare Phosphazene der Formeln (Ia) oder (Ib):

$$O(X)_{2-m}Y_mP\{NP(X)_2\}_nNP(X)_{3-q}(Y)_q \quad \text{(Ia)}$$

$$O(X)_{2-m}Y_mP\{NP(X)_2\}_nN(H)P(O)(X)_{2-p}(Y)_p \quad \text{(Ib)}$$

worin n = 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 8; m = 0 oder 1; p = 0 oder 1; q = 0, 1 oder 2; x = Halogen; Y = OH,

OR, O(O)CR, worin R Alkyl oder Aryl ist, als Katalysatoren für die Polykondensation und Wiederverteilung von Organopolysiloxanen.

[0033] Vorgesehen sind auch Reaktionsprodukte der linearen PNC-Verbindungen mit Verbindungen, die aktive Protonen mit pKa-Werten unter 18 enthalten, wie Carbonsäuren, Halogenalkan-Carbonsäuren, Sulfonsäuren, Alkoholen, Phenolen und Wasser.

[0034] Bevorzugte Arten der neuen Katalysatoren haben einen geringen Chlorgehalt und umfassen solche der Formeln (Ic), (Id) und (Ie):

$$OCl_2P(NPCl_2)_nNPCl_2OH, \quad (Ic)$$

$$OCl_2P(NPCl_2)_nN(H)PCl_2O, \quad (Id)$$

$$OCl_2P(NPCl_2)_nNPCl_3, \quad (Ie)$$

worin n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 8, vorzugsweise von 1 bis 3 ist. Verbindungen der Formel (Ie), worin n 0 oder 1 ist, sind in halogenfreien Lösungsmitteln, wie Ethern, Ketonen, zum Beispiel Aceton, Estern, zum Beispiel Ethylacetat, aromatischen Kohlenwasserstoffen, zum Beispiel Toluol, Mischungen der vorgenannten und ähnlichen, löslich.

[0035] Zu den bevorzugten Ausführungsformen gehören kurzkettige lineare Phosphazen-Katalysatoren (Ia), (Ib), (Ic), (Id) und (Ie), worin jedes X ein Chloratom bedeutet, jedes Y eine Hydroxylgruppe bedeutet, m von 0 bis 1 variiert, q von 0 bis 2 variiert und p von 0 bis 1 variiert.

[0036] Die eingesetzte Katalysatormenge ist eine wirksame Menge, um die Ausgangsmaterialien leicht zu disproportionieren. Die einzusetzende Menge ist nicht kritisch, und sie kann von 5 bis 500 ppm und bevorzugter von 10 bis 100 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der Organosiloxan-Ausgangsmaterialien, die bei der Ausführung der Erfindung eingesetzt werden, variieren. Größere Katalysatormengen werden mit höheren Silanolgehalten in den Ausgangsmaterialien benutzt, zum Beispiel 1.000 bis 3.000 ppm Silanol. Der Katalysator wird vorzugsweise in einem inerten Lösungsmittel bei einer Konzentration von 0,1 bis 10 Gew.-% und vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% dispergiert oder gelöst, um die Handhabung des Katalysators und das Dispergieren des Katalysators in der Reaktionsmischung zu erleichtern. Geeignete Lösungsmittel für den Katalysator schließen Ester, wie aliphatische Ester; Ether, wie aliphatische Ether; aromatische Verbindungen, wie Toluol, Benzol; flüssige Siloxane; chlorierte aliphatische und aromatische organische Lösungsmittel, wie Methylenchlorid, Trichlorethan, 1,3,5-Trichlorbenzol usw. ein.

[0037] Nachdem die Disproportionierungreaktion bis zu dem Punkt fortgeschritten ist, bei dem das erwünschte Produkt gebildet wurde, kann die Umsetzung durch Erhöhen der Temperatur auf 150 bis 250°C oder mehr, vorzugsweise auf eine Temperatur 180 bis 220°C beendet werden. Alternativ kann der Katalysator durch Neutralisation mit einem alkalischen Material inaktiviert werden. Geeignete alkalische Materialien schließen Ammoniak, anorganische alkalische Verbindungen, wie Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Calciumoxid, Calciumhydroxid, Magnesiumoxid, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat und ähnliche; Hexamethyldisilazan, aliphatische primäre, sekundäre und tertiäre organische Amine, wie Ethyl-, Diethyl-, Triethyl-, Propylamin, und ähnliche ein. Die Menge des benutzten Neutralisationsmittels sollte genügen, um die weitere Disproportionierung der Organosiloxane in der Reaktionsmischung zu beenden und ein stabiles Produkt zu schaffen. Diese Menge kann unter Bezugnahme auf den Gesamtsäuregehalt bestimmt werden, und sie wird im allgemeinen im Bereich von 10 bis 100 ppm Neutralisationsmittel, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktanten, liegen.

[0038] Die Verfahren für die Gewinnung der Reaktionsprodukte sind konventionell und nicht Teil der vorliegenden Erfindung.

[0039] In einer Ausführungsform der Erfindung kann Disilanol mit geringem Molekulargewicht unter Bildung von Disilanol mit hohem Molekulargewicht kondensiert werden, um eine Ausgangsmaterial für die vorliegende Erfindung herzustellen. Diese Kondensation resultiert in einem Material mit ausreichend geringem SiOH-Gehalt (zum Beispiel weniger als 750 oder 1.000 ppm), der das Disilanol brauchbar macht als ein Ausgangsmaterial für die Disproportionierung und der eine monomodale Verteilung des Produktes der Formel I gestattet. In dieser Ausführungsform wird die Kondensation unter Verwendung einer wirksamen PNC-Verbindung ausgeführt, und nachdem der SiOH-Gehalt durch die Kondensationsreaktion genügend verringert wurde, werden ein Organosiloxan der Formel III und ein zweiter Teil des PNC-Katalysators zum gleichen Reaktor hinzugegeben,

um die Disproportionierungsreaktion zu bewirken. Ein Siliconöl mit M-Endgruppen kann in geringen Mengen (zum Beispiel 2.000 ppm der M-Äquivalentbasis) während der Kondensationsstufe hinzugegeben werden, um die Viskosität in einem handhabbar brauchbaren Bereich zu halten. Nach der Disproportionierung kann die Umsetzung unter Anwendung der oben genannten Prozeduren beendet werden.

[0040] Es kann eine weite Vielfalt von Siliconpolymeren durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellt werden. Vollständig methylierte Silixanöle können hergestellt werden, und solche Produkte sind brauchbar als Siliconemulsionen zur Gewebebehandlung, für Antischäummittel und für Wärmeübertragungs-Flüssigkeiten bei hoher Temperatur. Durch das Verfahren der Erfindung können auch Silicone sehr hoher Viskosität hergestellt werden, und diese Polymeren sind in erster Linie brauchbar für die Herstellung von Siliconkautschuk und als Zusätze für Pflegemittel, insbesondere für Haarbehandlungs-Produkte. Weiter können vinylhaltige Siliconpolymere und hydrogen- bzw. hydridhaltige Polymere nach dem Verfahren der Erfindung hergestellt werden, und solche Materialien können in Zweikomponenten-Additionshärtungs-RTV-Produkten benutzt werden, die eingesetzt werden können zum Einkapseln elektronischer Komponenten, als flüssiger Spritzguß-Kautschuk für eine Vielfalt von Siliconprodukten, einschließlich Baby-Nuckeln, Computer-Tastaturen und ähnlichem. Zusätzlich ist das vorliegende Verfahren besonders brauchbar zu Herstellen von Siloxan-Copolymeren, die nach standardgemäßen Silicon-Polymerisationstechniken schwierig herzustellen sind. So ist es zum Beispiel schwierig, konventionell Polymere zu copolymerisieren, die Silicium-Vinyl- und Silicium-Wasserstoff-Gruppen oder Silicium-Phenyl- und Silicium-Wasserstoff-Gruppen enthalten. Diese Probleme sind im Stande der Technik bekannt, und sie wurden in der Literatur beschrieben. Im Stande der Technik wurden diese Materialien hergestellt durch Hydrolyse der entsprechenden Chlorsilane. Das Hydrolyseverfahren hat die unerwünschte Eigenschaft, das Molekulargewicht zu beschränken, einen hohen Gehalt an cyclischen Bestandteilen zu erzeugen und als Nebenprodukt Chlorwasserstoffsäure entstehen zu lassen, die Probleme bei der Beseitigung verursacht. Unter Anwendung der vorliegenden Erfindung können Copolymere, die Silicium-Vinyl- und Silicium-Wasserstoff-Einheiten enthalten, leicht hergestellt werden durch Disproportionierung ohne unvernünftige Einschränkungen hinsichtlich des Molekulargewichtes und ohne die Bildung merklicher Mengen cyclischer Bestandteile und ohne die Bildung von Chlorwasserstoffsäure. Siliconpolymere, die sowohl Vinyl als auch Hydrid enthalten, können auch zur Herstellung von Antihaftüberzügen aus Silicon benutzt werden.

BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0041] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung veranschaulichen. Alle Viskositäten wurden bei 25°C gemessen. Sofern nichts anderes angegeben, sind alle Teile Gewichtsteile.

BEISPIEL 1

[0042] Eine Organosiloxan-Mischung wurde hergestellt durch Kombinieren von 100 Gewichtsteilen eines Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 10.000 mPa·s (cps), das Trimethylsilyl-Endgruppen aufwies und 40 Teilen Hexamethyldisiloxan. 400 g dieser Mischung wurden in einen Weithalskolben gefüllt und 50 ppm PNC-Katalysator der Art $Cl_3PN(PNCl_2)_xPCl_3 \cdot PCl_6$(x = 1) als eine 3%ige Lösung in Methylenchlorid hinzugegeben. Der Kolbeninhalt wurde im Vakuum entlüftet. Danach wurden Spindeln eines Brookfield RVF-Viskosimeters in dem Kolben angeordnet und mit dem Viskosimeter verbunden. Die Viskosität der Mischung wurde in Abhängigkeit von der Zeit kontinuierlich in einem Raum gemessen, der kontrolliert 25°C und 50% relative Feuchte aufwies. Die Viskosität der Mischung begann rasch abzunehmen und wurde während einer Dauer von 240 Minuten gemessen. Die Testdaten sind in Tabelle A, Spalte 1, angegeben. Die Testergebnisse zeigen, daß Phosphornitridchlorid ein sehr wirksamer Katalysator für die Disproportionierung von Organosiloxanen ist.

VERGLEICHSBEISPIEL A

[0043] Insgesamt 0,02 g des Katalysators von Beispiel 1 wurden zu 10 g einer Mischung, die 9,6 g eines Disiloxanolöls mit 2,1% Silanol und einer Viskosität von 87 mPa·s (cps) und 0,4 g Hexamethyldisiloxan enthielt, bei Raumtemperatur hinzugegeben. Der PNC-Katalysator begann das Silanol zu kondensieren und die Lösung wurde trüb, während das durch die Kondensation der Silanole gebildete Wasser aus der Lösung ausfiel. Die Silanole und/oder das gebildete Wasser reagieren mit den meisten labilen Chloratomen des Katalysators und hydrolysieren einen Teil des Katalysators. Nach dem Stehen der Katalysatorlösung für 2 Stunden bei Raumtemperatur wurde sie 2 Minuten lang in einen Vakuumofen bei 134°C und etwa 2,4 kPa (18 mmHg) Druck gestellt. Dadurch wird das Wasser aus dem hydrolysierten Katalysator zusammen mit dem größten Teil der durch die Hydrolyse gebildeten freien Wasserstoffsäure entfernt. Die hydrolysierte Katalysatorlösung wurde zu 390 g einer Siloxanmischung hinzugegeben, die identisch der war, die als Ausgangsmaterial in Beispiel 1 benutzt wurde. Die gebildete Mischung hatte die gleiche Endzusammensetzung wie die Mischung aus den Silo-

xanen und dem Katalysator zu Beginn des in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrens. Diese Mischung wurde dann entlüftet und die Viskositätsänderung unter Anwendung des gleichen Verfahrens wie in Beispiel 1 überwacht. Die Testdaten sind in Tabelle A, Spalte 2, angegeben. Es ist deutlich erkennbar, daß der Phosphornitridchlorid-Katalysator bei Kontakt mit einem einen hohen Silanolgehalt aufweisenden Öl sehr viel weniger in der Lage ist, als ein Disproportionierungs-Katalysator zu funktionieren. Aus diesem Grunde wurden die Viskositätsmessungen nur 45 Minuten lang vorgenommen.

BEISPIEL 2

[0044] Um weiter zu zeigen, daß ein unmodifiziertes Phosphornitridchlorid ein sehr aktiver Disproportionierungs-Katalysator ist, wurden 50 ppm des Phosphornitridchlorid-Katalysators von Beispiel 1 zu der Zusammensetzung von Vergleichsbeispiel A an dem 45 Minuten-Punkt hinzugegeben. Der zusätzliche Katalysator wurde rasch eingemischt, es wurde entlüftet und die Viskosität unter Anwendung des in Beispiel 1 benutzten Verfahrens gemessen. Die Testdaten sind in Tabelle A, Spalte 3, angegeben. Die Zugabe des Katalysators verursachte eine rasche und dramatische Viskositätsabnahme, die die hohe Disproportionierungsaktivität des unmodifizierten Katalysators zeigt.

Tabelle A

Viskosität [mPa·s (cps)]

(Spalte)	1	2	3
Gesamtzeit (min)			
0 (vor der Katalysatorzugabe)	6400	6400	
4	1040	5400	
6	820	5000	
10	460	4500	
15	320	4180	
20	260	4600	
30	204	3700	
45(1)	163	2860	
55	150		1450(2)
65	142		250
75	136		185
100	125		135
240	105		105

(1) An diesem Punkt wurde eine zweite Katalysatormenge hinzugegeben.
(2) 50 ppm des unmodifizierten Phosphornitridchlorid-Katalysators von Beispiel 1 wurden zu diesem Zeitpunkt hinzugegeben.

BEISPIEL 3

[0045] Dieses Beispiel demonstriert den Vorteil eines Verfahrens, bei dem ein Polydimethyldisiloxandiol mit mehr als 750 ppm SiOH-Gehalt mit einem PNC-Katalysator vorkondensiert wird, und das vorkondensierte Polymer danach mit MM und einem zweiten Teil des Katalysators disproportioniert wird. Dies führt zu einer Flüssigkeit geeigneter Viskosität mit einer monomodalen Molekulargewichtsverteilung. Benutzt man Hexamethyldisiloxan, eine äquivalente Menge PNC-Katalysator und ein Polydimethylsiloxandiol mit mehr als 750 ppm SiOH-Gehalt (ohne Vorkondensation) für Vergleichszwecke, dann findet ein unvollständiger Einbau von Kettenabbruchsgliedern statt, und dies führt zu höheren Viskositäten der Flüssigkeit und zu einer bimodalen Molekulargewichtsverteilung. Diese letztgenannte Wirkung kann jedoch durch Zugabe größerer Katalysatormengen überwunden werden. Es werden jedoch sehr hohe Katalysatormengen (> 100 ppm) im allgemeinen nicht bevorzugt, weil sie die Leistungsfähigkeit des Endproduktes durch hohe Restmengen von Salzen beeinflussen.

Beispiel 3(a)

[0046] In einen 500 ml fassenden Dreihals-Rundkolben, ausgerüstet mit einem mechanischen Rührer und einem Vakuumanschluß, wurden 117,1 g einer Polysiloxan-Flüssigkeit von 110 mPa·s (cps) mit Silanolendgruppen (etwa 1,4% Si-OH) gefüllt. Der Kolben wurde in einem auf 90°C erhitzten Ölbad angeordnet. Eine Lösung des Katalysators von Beispiel 1 in Methylenchlorid (2,3 Gew.-%, 56 µl, 15 ppm) wurde mittels einer Spritze unter Rühren hinzugegeben und Vakuum [etwa 0,93 kPa (7 torr)] angelegt, um durch die Silanolkondensation gebildetes Wasser zu entfernen. Nach etwa 5 Minuten war die Siloxan-Flüssigkeit in einen Kautschuk umgewandelt (Gewichtsmittel des Molekulargewichtes nach GPC 391.000), und der Silanolgehalt wurde zu weniger als 100 ppm bestimmt. Der Kolbeninhalt wurde auf Atmosphärendruck gebracht. Der Vakuumanschluß wurde durch einen Kühler ersetzt. Eine Mischung von Hexamethyldisiloxan (8,6 g, 7 Gew.-%) und Katalysator-Lösung (2,3 Gew.-%, 56 µl, 15 ppm des Katalysators von Beispiel 1) wurde unter Rühren zu dem Kautschuk hinzugegeben. Nach 15 Minuten betrug die Viskosität der Reaktionsmischung 38 mPa·s (cps) bei einer monomodalen Molekulargewichtsverteilung, entsprechend Gasphasen-Chromatographie (GPC).

Beispiel 3(b)

[0047] In einen 500 ml fassenden Dreihals-Rundkolben, ausgerüstet mit einem mechanischen Rührer und einem Vakuumanschluß, füllte man 59 g einer Flüssigkeit mit Silanolendgruppen (etwa 1,4 Gew.-% Si-OH, 6,3 Gew.-% flüchtige Bestandteile bei 150°C für 1 Stunde) und einer Viskosität von 64 mPa·s (cps). Der Kolben wurde in ein Ölbad gestellt und der Inhalt auf 140°C erhitzt. Katalysator (30 µl als eine 2,3 gew.-%ige Lösung des Katalysators von Beispiel 1 in Methylenchlorid, 15 ppm) wurde mittels einer Spritze unter Rühren hinzugegeben und der Kolben evakuiert [etwa 0,93 kPa (7 torr)], um durch die Silanolkondensation gebildetes Wasser zu entfernen. Nach 3 Minuten hatte sich die Flüssigkeit in einen Kautschuk umgewandelt (Gewichtsmittel des Molekulargewichtes nach GPC 470.900). Das Vakuum wurde beseitigt und der Vakuumanschluß durch einen Kühler ersetzt. Hexamethyldisiloxan (4,1 g, 6,5 Gew.-%) wurde unter Rühren zu dem Kautschuk hinzugegeben. Nach 15 Minuten betrug die Viskosität der Reaktionsmischung 38 mPa·s (cps) bei einer monomodalen Molekulargewichtsverteilung, gemäß GPC, sie hatte 6,1% flüchtige Bestandteile bei 150°C für 1 Stunde (die flüchtigen Bestandteile bestanden sowohl aus cyclischen als auch linearen Siloxanen geringen Molekulargewichtes) und sie enthielt etwa 50 ppm Silanol.

Vergleichsbeispiel 3(c)

[0048] In einen 500 ml fassenden Dreihals-Kolben, ausgerüstet mit einem Kühler und einem mechanischen Rührer, wurden 135 g eines Disilanolöls (etwa 3.000 mPa·s (cps) und 1.000 ppm Si-OH) und 10,16 g Hexamethyldisiloxan (7 Gew.-%) gefüllt. Der Kolben wurde in ein Ölbad gestellt, und der Inhalt auf 90°C erhitzt. Eine Lösung des Katalysators, wie sie in Beispiel 1 benutzt wurde (130 µl, die 30 ppm Katalysator äquivalent sind) wurden mittels Spritze unter Rühren hinzugegeben. Nach 30 Minuten betrug die Viskosität der Reaktionsmischung 56 mPa·s (cps) bei 25°C, und sie hatte eine bimodale Molekulargewichtsverteilung.

Vergleichsbeispiel 3(d)

[0049] In einer ähnlichen Weise wurde eine 1 zu 1-Mischung (jeweils 74 g) eines Disilanolöls mit einer Viskosität von 3.000 mPa·s (cps) (etwa 1.000 ppm Si-OH) und einer Flüssigkeit mit Silanolendgruppen (etwa 1,4% Si-OH) und 110 mPa·s (cps), was einen Silanolgehalt von etwa 7.500 ppm in der Mischung ergab, mit Hexamethyldisiloxan (10,95 g, 7 Gew.-%) und 30 ppm des Katalysators von Beispiel 1 (141 µl einer 2,3 gew.-%igen Lösung in Methylenchlorid) bei 90°C umgesetzt. Nach 30 Minuten betrug die Viskosität der Reaktionsmischung 74 mPa·s (cps), und sie wies eine bimodale Molekulargewichtsverteilung auf.

Vergleichsbeispiel 3(e)

[0050] Eine 2 zu 1-Mischung (76 g zu 38 g) einer Disiloxanolendgruppen aufweisenden Flüssigkeit (etwa 1,0% Si-OH) von 110 mPa·s (cps) zu einem Disiloxanöl von 3.000 mPa·s (cps) wurde mit Hexamethyldisiloxan (8,58 g, 7 Gew.-%) und dem Katalysator von Beispiel 1 (30 ppm, 110 µl einer 2,3 gew.-%igen Lösung in Methylenchlorid) bei 90°C umgesetzt. Nach 30 Minuten betrug die Viskosität der Reaktionsmischung 88 mPa·s (cps), und sie wies eine bimodale Molekulargewichtsverteilung auf.

Vergleichsbeispiel 3(f)

[0051] Eine Silanolendgruppen aufweisende Flüssigkeit (57,4 g, 64 mPa·s (cps), etwa 1,4% Si-OH) wurde mit

4,0 g Hexamethyldisiloxan (7 Gew.-%) und dem Katalysator von Beispiel 1 (56 µl einer 2,3 gew.-%-tigen Lösung in Methylenchlorid, äquivalent 30 ppm Katalysator) bei 140°C umgesetzt. Nach 60 Minuten betrug die Viskosität der Reaktionsmischung 198 mPa·s (cps), und sie wies eine bimodale Molekulargewichtsverteilung auf. Wird der Katalysatorgehalt auf 100 ppm erhöht, dann erwartet man eine Erhöhung der Viskosität auf mehr als 60 aber weniger als 100.

VERFAHREN A

Herstellung von OCl_2PNPCl_3

[0052] Ein 100 ml-Kolben wurde mit 20,8 g (0,1 mol) von Phosphorpentachlorid, 2,93 g Ammoniumsulfat und 50 ml symmetrischem Tetrachlorethan gefüllt. Die Mischung wurde gerührt und über 1 Stunde am Rückfluß erhitzt. Nach Abschluß der Umsetzung wurde das Lösungsmittel entfernt und das Produkt durch Vakuumdestillation (Siedepunkt 110 bis 115°C/13,3 Pa) gereinigt. Die Ausbeute des Titelproduktes in Form hellgelber Kristalle betrug 12 g.

VERFAHREN B

Herstellung von $OCl_2PNPCl_2NPCl_3$

[0053] Ein 100 ml-Kolben wurde mit 13,5 g (0,05 mol) der Titelverbindung von Verfahren A, 11,6 ml (0,055 mol) von $HN(Si(CH_3)_3)_2$ und 20 ml Methylenchlorid gefüllt. Die Mischung wurde gerührt und über 12 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach Abschluß der Umsetzung wurden 10,3 g (0,05 mol) PCl_5 hinzugegeben und die Reaktionsmischung weitere 12 Stunden am Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde durch Rotationsverdampfung entfernt und das Produkt durch Vakuumdestillation (Siedepunkt 170 bis 175°C/13,3 Pa) gereinigt. Die Ausbeute an dem Titelprodukt in Form einer hellgelben Flüssigkeit betrug 8 g.

VERFAHREN C

Herstellung von $OCl_2PNPCl_2NPCl_2OH$ durch Hydrolyse des Produktes von Verfahren B

[0054] In einen 100 l-Kolben wurden 0,5 g (0,0013 mol) des Produktes von Verfahren B und 5 ml Methylenchlorid gefüllt. Wasser (23,3 µl, 0,0013 mol) wurde hinzugegeben. Die Mischung wurde 2 Stunden lang gerührt. Nach Abschluß der Umsetzung wurde Lösungsmittel durch Rotationsverdampfung entfernt. Die Ausbeute am angegebenen Produkt als gelbe Flüssigkeit betrug 0,36 g.

BEISPIEL 4

[0055] In einen 250 ml-Kolben, ausgerüstet mit mechanischem Rührer, Kühler und Vakuumanschluß, wurden 10 g eines Polydimethylsiloxans mit einem Molekulargewicht von 80.000 und 2 g Hexamethyldisiloxan gefüllt. Der Kolben wurde auf 90°C erhitzt. Nach dem Erreichen der erwünschten Temperatur gab man 18 ppm (30 µl einer 30%igen Lösung in Methylenchlorid) des Katalysators von Verfahren C hinzu. Es wurde ein sehr rascher Viskositätsabfall beobachtet. Nach 20 Minuten wurde die Umsetzung durch Abschrecken des Katalysators mit Hexamethyldisilazan beendet. Das resultierende, Trimethylendgruppen aufweisende Siliconöl hatte ein Molekulargewicht von 1.000, und es enthielt keine merkliche Menge an oligomeren cyclischen Bestandteilen.

BEISPIEL 5

[0056] Ein 250 ml-Kolben, ausgerüstet mit mechanischem Rührer, Kühler und Vakuumanschluß, wurde mit 50 g PS 343 (Polydimethylsiloxandiol mit MW = 26.000, Hüls) und 7,0 g von Dodecamethyltetrasiloxan als einem Kettenabbruchsmittel, gefüllt. Der Kolbeninhalt wurde auf 90°C erhitzt. Nach dem Erreichen der erwünschten Temperatur wurden 18 ppm (30 µl einer 3%igen Lösung in Methylenchlorid) eines Katalysators hinzugegeben, der folgendermaßen hergestellt worden war:
Ein 50 ml-Kolben wurde mit 4,0 g von PS 341 (Polydimethylsiloxandiol mit MW = 4.000, Hüls) Organosiloxandiol und 0,8 g Nonamethyltetrasiloxan-1-ol und 10 ml Methylenchlorid gefüllt. Dann wurde 1 g von PNC (von Beispiel 1) in 10 ml Methylenchlorid auf einmal bei Raumtemperatur hinzugegeben. Nach einigen Sekunden war eine große Menge Wasser gebildet. Die resultierende trübe Zweiphasen-Mischung wurde 15 Minuten lang gerührt. Die Lösungsmittel und Organosilicon-Materialien wurden durch Erhitzen auf 80°C unter vermindertem Druck (0,05 mmHg) für 2 Stunden aus dem System entfernt, wobei 0,7 g eines hellgelben, katalytisch aktiven viskosen Öls erhalten wurden, das in 23 ml Methylenchlorid gelöst wurde.

[0057] Es wurde eine sehr rasche Disproportionierung beobachtet (es wurde beträchtlicher Schaum gebildet, und Wasser wurde in einer Vakuumfalle kondensiert). Nach 30-minütiger Reaktion wurde die Umsetzung durch Abschrecken des Katalysators mit Hexamethyldisilazan beendet. Das resultierende, Trimethylendgruppen aufweisende Siliconöl hatte ein Molekulargewicht MW = 3.000 und enthielt keine oligomeren cyclischen Bestandteile.

BEISPIEL 6

[0058] Dieses Beispiel zeigt die Herstellung eines Polymers, das Vinyl- und Hydrid-Gruppen im gleichen Polymer enthält.

[0059] 250 g eines Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 10.000 mPa·s (cps) wurde mit 50 g eines Trimethylendgruppen aufweisenden Siliconöls mit einer Viskosität von 67 mPa·s (cps), das nur Methylhydrogensiloxane enthielt, und mit 50 g eines Öles mit einer Viskosität von 250.000 mPa·s (cps), das Trimethylsiloxan-Endgruppen und 13 Mol-% Methylvinylsiloxan und 87 Mol-% Dimethylsiloxan enthielt, vermischt. Die Viskosität der Mischung betrug 22.800 mPa·s (cps). Die Mischung wurde auf 90°C erhitzt, und es wurden 30 ppm des Katalysators von Beispiel 1 als Methylenchlorid-Lösung hinzugegeben. Die Mischung wurde mehrere Stunden gerührt und der Ansatz abgekühlt. Die Endviskosität des disproportionierten Produktes betrug 700 mPa·s (cps), die etwa korrekte Viskosität für die Gesamtmenge der M- und D-Gruppen im Produkt. Die Ausgangsmischung hatte eine breite Molekulargewichtsverteilung, die aus einer Mischung von Materialien merklich unterschiedlicher Viskösität resultierte. Das Endprodukt hatte eine monomodale Verteilung mit einem Polydispersionsindex von 1,75, einem normalen Wert für ein vollständig disproportioniertes Siloxanpolymer.

BEISPIEL 7

[0060] Ein 100 ml fassender Dreihals-Rundkolben, ausgerüstet mit einem mechanischen Rührer und einem Vakuumanschluß, wurde mit 46 g einer Silanolendgruppen aufweisenden Flüssigkeit mit einer Viskosität von 110 mPa·s (cps) und 1,1 g einer M-Endgruppen aufweisenden Flüssigkeit mit einer Viskosität von 50 mPa·s (cps) (die etwa 0,2 Äquivalentsgewichtsprozent von Hexamethyldisiloxan bereitstellte) gefüllt. Der Kolben wurde in einem Ölbad angeordnet und der Inhalt auf 90°C erhitzt. Eine Lösung des Phosphornitridchlorids von Beispiel 1 (2,3 Gew.-% in Methylenchlorid; 23 µl, 15 ppm PNC) wurden mittels einer Spritze unter Rühren hinzugefügt. Nach der Katalysatorzugabe wurde die Reaktionsmischung bei 90°C unter Vakuum [etwa 0,93 kPa (7 torr)] 3 Minuten gerührt, woraufhin sie ein schweres Öl geworden war. Der Kolben wurde auf Atmosphärendruck zurückgeführt und Hexamethyldisiloxan (0,248 g, 325 µl, 0,5 Gew.-% MM, was zu einer MM-Gesamtäquivalentkonzentration in der Reaktionsmischung von 0,72% führte) und ein zweiter Teil Katalysatorlösung (23 µl, 15 ppm PNC) mittels einer Spritze unter Rühren hinzugegeben. Nach 30 Minuten betrug die Viskosität der Reaktionsmischung 1.006 mPa·s (cps), und die flüchtigen Bestandteile hatten um etwa 2% zugenommen.

BEISPIEL 8

[0061] Ein 100 ml fassender Dreihals-Rundkolben, ausgerüstet mit mechanischen Rührer und Vakuumanschluß, wurde mit 61,7 g einer Silanolendgruppen aufweisenden Flüssigkeit mit einer Viskosität von 110 mPa·s und 0,30 g einer MD_xM-Flüssigkeit mit 41,5 Äquivalent-% M (was etwa 0,2 Äquivalentgew.-% von Hexamethyldisiloxan ergab) gefüllt. Der Kolben wurde in einem Ölbad angeordnet und der Inhalt auf 90°C erhitzt. Phosphornitridchlorid-Lösung (2,3 Gew.-% PNC in Methylenchlorid; 30 µl; 15 ppm PNC) wurde mittels einer Spritze unter Rühren hinzugegeben. Nach der Katalysatorzugabe wurde die Reaktionsmischung 2 Minuten lang bei 90°C gerührt und dann langsam ein Vakuum von 45 mmHg für 15 Minuten angelegt, wobei die Reaktionsmischung ein schweres Öl wurde. Das Vakuum wurde entfernt und Hexamethyldisiloxan (0,475 g, 621 µl, 0,8 Gew.-% für einen Gesamtäquivalentgehalt von MM von 1,0 Gew.-% in der Reaktionsmischung) sowie PNC-Lösung (30 µl, 15 ppm PNC) wurden mittels Spritze unter Rühren hinzugegeben. Nach 30 Minuten betrug die Viskosität der Reaktionsmischung 683 mPa·s, bei einem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen von 2,6%.

BEISPIEL 9

(a) Herstellung von linearen Phosphornitridchloriden

[0062] Ein 100 ml-Kolben wurde mit 12,5 g Phosphorpentachlorid, 2,14 g Ammoniumchlorid, 6,0 g Antimonpentachlorid und 30 ml 1,1,2,2-Tetrachlorethan gefüllt. Die Mischung wurde gerührt und 8 Stunden lang am Rückfluß erhitzt. Nach Abschluß der Reaktion wurde die Lösung zur Entfernung fester Verbindungen filtriert. Das Tetrachlorethan wurde unter Vakuum entfernt. Ein Katalysator der Formel $PCl_3(NPCl_2)_nNPCl_3 \cdot SbCl_6$ (n =

1,2) wurde als ein gelber Feststoff, der in Methylenchlorid löslich war, erhalten.

(b) Neuverteilung von Polysiloxanen hohen Molekulargewichtes mit Decamethyltetrasiloxan in Gegenwart von $PCl_3(NPCl_2)_nNPCl_3 \cdot SbCl_6$

[0063] Ein 250 l-Kolben, ausgerüstet mit einem mechanischen Rührer, Kühler und Vakuumanschluß, wurde mit 50 g Viscosil 10M (Trimethylsilylendgruppen aufweisendes Polydimethylsiloxan, Mn = 42.000, Viskosität 10.000 cSt) und 0,65 g Decamethyltetrasiloxan als einem Kettenabbruchsmittel gefüllt. Die Mischung wurde auf 90°C erhitzt. Nach dem Erreichen der erwünschten Temperatur wurden 50 ppm (36 µl einer 7%igen Lösung in Methylenchlorid) von $PCl_3(NPCl_2)_nNPCl_3 \cdot SbCl_6$ (n = 1,2) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei 90°C gerührt. Es wurde ein rascher Abfall der Viskosität beobachtet. Nach 30 Minuten der Umsetzung war ein Polymer geringen Molekulargewichtes gebildet; die Viskosität der Reaktionsmischung verminderte sich auf 600 cSt. Das resultierende, Trimethylsilylendgruppen aufweisende Polydimethylsiloxan, Viskosität 520 cSt, hatte ein Molekulargewicht von Mn = 1,5.600, eine Verteilung, Mn/Mw = 2,0, und es enthielt weniger als 1,5% oligomere cyclische Bestandteile.

[0064] Die folgenden drei Beispiele beschreiben die Disproportionierung von Siloxanen unter Verwendung von Kaolin als dem Katalysator (für die analytische Kurve siehe Zeichnung).

BEISPIEL 10

[0065] Ein Dreihals-Rundkolben, ausgerüstet mit Kühler und mechanischem Rührer, wurde mit 58,84 g eines Trimethylsiloxyendgruppen aufweisenden Siliconöls mit einer Viskosität von 10.000 mPa·s und 0,67 g Hexamethyldisiloxan (1 Gew.-%) gefüllt. Die Mischung (9.450 mPa·s; 1,8% flüchtige Bestandteile) wurde unter Rühren auf 90°C erhitzt, dann mit 0,41 g Kaolinton (Aldrich, 0,6 Gew.-%) behandelt. Nach 30 Minuten wurde eine Probe aus der Reaktionsmischung entnommen und zur Beseitigung des Kaolins filtriert. Das Siloxanfiltrat hatte eine Viskosität von 1.086 mPa·s, und es enthielt 2,4% flüchtige Bestandteile. Eine zweite Probe nach 60 Minuten hatte eine Viskosität von 590 mPa·s und enthielt 3,5% flüchtige Bestandteile.

BEISPIEL 11

[0066] Ein Dreihals-Rundkolben, ausgerüstet mit Kühler und mechanischem Rührer, wurde mit 48,2 g eines Trimethylsiloxyendgruppen aufweisenden Siliconöls mit einer Viskosität von 10.000 mPa·s und 1,59 g Decamethyltetrasiloxan (3,2 Gew.-%) gefüllt. Die Mischung (8.600 mPa·s; 4,6% flüchtige Bestandteile) wurde unter Rühren auf 90°C erhitzt, dann mit 1,02 g Kaolinton (Aldrich, 2 Gew.-%) behandelt. Nach 15 Minuten wurde eine Probe aus der Reaktionsmischung entnommen und zur Entfernung des Kaolins filtriert. Das Siloxanfiltrat hatte eine Viskosität von 353 mPa·s, und es enthielt 4,8% flüchtige Bestandteile.

BEISPIEL 12

[0067] Dieses Beispiel mißt die Wirkung von Silanolen auf die Disproportionierungen mit Kaolin.

[0068] Ein Dreihals-Rundkolben, ausgerüstet mit mechanischem Rührer und Kühler, wurde mit 66,84 g eines Silanolendgruppen aufweisenden Siliconöls (SiO-Gehalt etwa 1.000 ppm) mit einer Viskosität von 3.000 mPa·s und 2,21 g Decamethyltetrasiloxan (3,2 Gew.-%) gefüllt. Die Mischung (2.800 mPa·s; 4,2% flüchtige Bestandteile) wurde unter Rühren auf 90°C erhitzt und dann mit 1,36 g Kaolinton (Aldrich, 0,6 Gew.-%) behandelt. Nach 15 Minuten wurde eine Probe aus der Reaktionsmischung entnommen und zur Entfernung des Kaolins filtriert. Das Siloxanfiltrat hatte eine Viskosität von 1.680 mPa·s, und es enthielt 3,7% flüchtige Bestandteile. Eine nach 30 Minuten entnommene zweite Probe hatte eine Viskosität von 1.270 mPa·s mit 3,8% flüchtigen Bestandteilen.

BEISPIEL 13

Synthese von Vinyldimethylendgruppen aufweisendem Siloxanöl durch Disproportionierung in Gegenwart von Trifluormethansulfonsäure als Katalysator

[0069] Ein 250 ml-Kolben, ausgerüstet mit mechanischem Rührer, Kühler und Vakuumanschluß, wurde mit 50 g Polydimethylsiloxandiol (PS 341, MW = 4.000, Hüls) und 5 g Vinyldimethylendgruppen aufweisendem Siloxanöl (MW = 3.200), als einem Kettenabbruchsmittel, gefüllt. Die Mischung wurde auf 90°C erhitzt. Nach Erreichen der angegebenen Temperatur wurden 40 ppm (2 µl) von Trifluormethansulfonsäure hinzugegeben.

Die Reaktionsmischung wurde unter Vakuum (13,3 Pa) gerührt. Es wurde eine sehr rasche Polykondensation beobachtet (es wurde beträchtlicher Schaum gebildet, und Wasser wurde in einer Vakkumfalle kondensiert). Nach einigen Minuten der Umsetzung war ein Polymer hohen Molekulargewichtes gebildet (Viskosität > 200.000 cSt). In den nächsten 60 Minuten verringerte sich die Viskosität der Reaktionsmischung auf 2.800 cSt nach 80 Minuten. Die Zugabe von weiteren 40 ppm (2 µl) des Katalysators änderten die Viskosität des resultierenden Polymers nicht. Das resultierende Vinyldimethylendgruppen aufweisende Siliconöl hatte ein MW = 58.000 und enthielt weniger als 1% oligomere, cyclische Betandteile.

BEISPIEL 14

Synthese von Trimethylsilylendgruppen aufweisendem Siloxanöl durch Disproportionierung in Gegenwart von Schwefelsäure als Katalysator

[0070] 150 g eines Trimethylsilylendgruppen aufweisenden Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 10.000 mPa·s, wurden mit 50 g eines Trimethylsilylendgruppen aufweisenden Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 50 mPa·s vermischt. Der Gehalt der Mischung an flüchtigen Bestandteilen betrug 0,2 Gew.-%. Die Mischung wurde auf 90°C erhitzt, und es wurden 50 ppm 86%iger Schwefelsäure hinzugegeben. Die Viskosität, der Gesamtgehalt an flüchtigen Bestandteilen und cyclischen Bestandteilen wurde in Abhängigkeit von der Zeit überwacht. Die flüchtigen Bestandteile wurden durch Gewichtsverlust bei 135°C und etwa 2 kPa (15 torr) für 45 Minuten gemessen, und der Gehalt an cyclischen Bestandteilen wurde durch Gaschromatographie bestimmt, wobei die folgenden Ergebnisse erhalten wurden:

Zeit (min)	Viskosität (mPa·s)	Gesamtmenge flüchtige Bestandteile, %	Cyclische flüchtige Bestandteile, %
0	5.603	0,2	–
10	4.915	1,48	–
25	1.087	1,75	–
50	617	2,19	–
80	357	2,71	–
200	270	6,00	3,0
310	225	6,20	3,1

[0071] Bei einem zweiten Verfahren wurden 200 g eines Trimethylsilylendgruppen aufweisenden Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 10.000 mPa·s mit 3,0 g Hexamethyldisiloxan vermischt und auf 90°C erhitzt. Es wurden 500 ppm 86%iger Schwefelsäure hinzugegeben und die Viskosität, der Gehalt an flüchtigen und cyclischen Bestandteilen in Abhängigkeit von der Zeit gemessen, wobei die folgenden Ergebnisse erhalten wurden:

Zeit (min)	Viskosität (mPa·s)	Gesamtmenge flüchtige Bestandteile, %	Cyclische flüchtige Bestandteile, %
10	718	3,7	–
30	304	4,9	–
40	191	5,5	–
50	172	6,0	–
70	130	6,4	–
80	142	6,6	3,5

[0072] Da das Produkt ein niederviskoses Öl war, zeigen die Daten dieses Beispiels, daß die Disproportionierungsreaktion lineare Produkte geringen Molekulargewichtes aus der normalen Molekulargewichtverteilung erzeugt, und daß einige dieser linearen Produkte unter den Testbedingungen für flüchtige Bestandteile flüchtig sind.

[0073] Dieses Beispiel zeigt weiter, daß unter diesen Bedingungen Schwefelsäure ohne die Bildung merklicher cyclischer Bestandteile zu einer mittleren Zusammensetzung disproportioniert. Schwefelsäure ist ein gut bekannter Äquilibrierungskatalysator bei höheren Temperaturen, und bei Temperaturen oberhalb von 130°C ist Schwefelsäure ein klassischer Äquilibrierungskatalysator, was bedeutet, daß er die obigen Siloxanmischun-

gen unter Bildung einer geringen Viskosität von normaler Molekulargewichtsverteilung umlagert, doch bildet diese Äquilibrierung auch 13 bis 15% cyclische Bestandteile, was die vorliegende Erfindung weiter vom Stande der Technik unterscheidet.

BEISPIEL 15

Synthese von Vinyldimethylendgruppen aufweisendem Siloxanöl in Gegenwart kurzkettiger Phophazene

(a) Herstellung des Katalysators, umfassend das Reaktionsprodukt linearer Phosphornitridchloride und Essigsäure

(i) Herstellung von linearen Phosphornitridchloriden,

[0074] Ein 100 ml-Kolben wurde mit 20,5 g (0,5 mol) von Phosphorpentachlorid, 2,7 g (0,05 mol) Ammoniumchlorid und 50 g Tetrachlorethan gefüllt. Die Mischung wurde 8 Stunden lang gerührt und am Rückfluß erhitzt. Nach Abschluß der Umsetzung wurde die Reaktionsmischung in Petrolether gegossen. Der Niederschlag wurde in Methylenchlorid gelöst und mit Petrolether wieder ausgefällt. Nach dem Entfernen von Lösungsmittelspuren unter Vakuum wurden 14 g hellgelbe Kristalle des Titelproduktes (PNC) erhalten.

(ii) Herstellung der katalytischen Zusammensetzung

[0075] Ein 50 ml-Kolben wurde mit 1 g (0,00154 mol) von PNC aus Stufe (i) und 20 ml Methylenchlorid gefüllt. Dann gab man 0,185 g (0,00308 mol) Essigsäure auf einmal bei Raumtemperatur hinzu. Die resultierende Mischung wurde 2 Stunden lang gerührt. Während dieser Zeit wurde die Entwicklung von HCl beobachtet. Nach 2 Stunden wurden das Lösungsmittel und niedrig siedendes Material durch Erhitzen auf 80°C unter verringertem Druck (0,05 mmHg) 2 Stunden lang aus dem System entfernt, und man erhielt 0,7 g hellgelbes viskoses Öl, das in 14 ml Methylenchlorid gelöst wurde. Diese Lösung benutzte man als eine katalytische Zusammensetzung im folgenden Beispiel.

(iii)

[0076] Ein 250 ml-Kolben, ausgerüstet mit mechanischem Rührer, Kühler und Vakuumanschluß, wurde mit 50 g Polydimethylsiloxandiol (PS 341, MW = 4.000, Hüls) und 5 g Vinyldimethylendgruppen aufweisendem Siloxanöl (MW = 4.200), als Kettenabbruchsmittel, gefüllt. Die Mischung wurde auf 90°C erhitzt. Nach dem Erreichen der erwünschten Temperatur wurden 20 ppm (22 µl einer 5%igen Lösung in Methylenchlorid) des mittels Essigsäure modifizierten Katalysators (aus Stufe (ii)) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter einem Vakuum von 13,3 Pa gerührt. Es wurde eine sehr rasche Polykondensation beobachtet (es bildete sich beträchtlicher Schaum, und Wasser wurde in einer Vakuumfalle kondensiert). Nach 2 Minuten der Umsetzung war ein Polymer hohen Molekulargewichtes (Viskosität > 200.000 cSt) gebildet. In den nächsten 8 Minuten verringerte sich die Viskosität der Reaktionsmischung auf 2.600 cSt nach 10 Minuten. Die Zugabe von weiteren 20 ppm Katalysator zu diesem Zeitpunkt änderte die Viskosität des resultierenden Polymers nicht. Das erhaltene Vinyldimethylendgruppen aufweisende Siliconöl hatte ein MW = 50.000 und enthielt weniger als 1% oligomere cyclische Bestandteile.

BEISPIEL 16

Synthese von Vinyldimethylendgruppen aufweisendem Siloxanöl geringen Molekulargewichtes in Gegenwart von kurzkettigen Phosphazenen

[0077] Ein 250 ml-Kolben, ausgerüstet mit mechanischem Rührer, Kühler und Vakuumanschluß, wurde mit 50 g von Vinyldimethylendgruppen aufweisendem Siloxanöl (MW = 50.000) von Beispiel 12 und 4,25 Divinyltetramethyldisiloxan, als einem Kettenabbruchsmittel, gefüllt. Die Mischung wurde auf 90°C erhitzt, wobei nach dem Erreichen der erwünschten Temperatur 20 ppm (22 µl einer 5%igen Lösung in Methylenchlorid) Katalysator (von Beispiel 15, Stufe (ii)) hinzugegeben wurden. Die Reaktionsmischung rührte man bei 90°C. Es wurde eine rasche Verminderung der Viskosität beobachtet. Nach 20 Minuten der Umsetzung hatte sich die Viskosität des Polymers auf 31 cSt verringert. Die Zugabe weiterer 20 ppm des Katalysators zu diesem Zeitpunkt änderte die Viskosität des erhaltenen Polymers nicht. Das resultierenden Vinyldimethylendgruppen aufweisende Siliconöl hatte ein MW = 4.200, und es enthielt eine geringe Menge oligomere cyclische Bestandteile.

BEISPIEL 17

Synthese von Vinyldimethylendgruppen aufweisendem Siloxanöl in Gegenwart kurzkettiger Phosphazene

[0078] Ein 250 ml-Kolben, ausgerüstet mit mechanischem Rührer, Kühler und Vakuumanschluß, wurde mit 50 g Polydimethylsiloxandiol (PS 341, MW = 4.000, Hüls) und 3 g Vinyldimethylendgruppen aufweisendem Siloxanöl (MW = 4.200), als Kettenabbruchsmittel, gefüllt. Die Mischung wurde auf 90°C erhitzt. Nach Erreichen der angegebenen Temperatur wurden 20 ppm (12 µl einer 9%igen Lösung in Ethylacetat) Katalysator (vom obigen Verfahren A) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter einem Vakuum von 0,1 mmHg gerührt. Eine sehr rasche Polykondensation wurde beobachtet (beträchtlicher Schaum wurde gebildet, und Wasser wurde in einer Vakuumfalle kondensiert). Nach einigen Minuten der Umsetzung war ein Polymer hohen Molekulargewichtes (Viskosität > 100.000 cSt) gebildet. In 20 Minuten verringerte sich die Viskosität auf 40.000 cSt. Zu diesem Zeitpunkt wurden weitere 12 µl Katalysator hinzugegeben. In den nächsten 2 Stunden verringerte sich die Viskosität der Reaktionsmischung und erreichte schließlich 18.000 cSt.

BEISPIEL 18

Synthese von Vinyldimethylendgruppen aufweisendem Siloxanöl in Gegenwart kurzkettiger Phosphazene

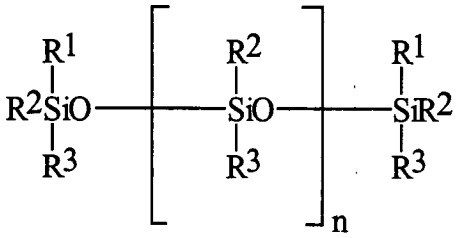
[0079] Ein 250 ml-Kolben, ausgerüstet mit mechanischem Rührer, Kühler und Vakuumanschluß, wurde mit 50 g Polydimethylsiloxandiol (PS 341, MW = 4.000, Hüls) und 3 g Vinyldimethylendgruppen aufweisendem Siloxanöl (MW = 4.200), als Kettenabbruchsmittel, gefüllt. Die Mischung wurde auf 90°C erhitzt. Nach Erreichen der angegebenen Temperatur wurden 28 ppm (17 µl einer 9%igen Lösung in Ethylacetat) Katalysator (vom obigen Verfahren B) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter einem Vakuum von 0,1 mmHg gerührt. Eine sehr rasche Polykondensation wurde beobachtet (beträchtlicher Schaum wurde gebildet, und Wasser wurde in einer Vakuumfalle kondensiert). Nach einigen Minuten der Umsetzung war ein Polymer hohen Molekulargewichtes (Viskosität > 100.000 cSt) gebildet. In 10 Minuten verringerte sich die Viskosität auf 23.000 cSt. Nach weiteren 50 Minuten hatte die Viskosität des Polymers 17.200 cSt erreicht. Zu diesem Zeitpunkt wurden weitere 17 µl Katalysator hinzugegeben. In den nächsten 2 Stunden verringerte sich die Viskosität der Reaktionsmischung und erreichte schließlich 15.500 cSt.

[0080] Die oben erwähnten Patentschriften, Veröffentlichungen und Testverfahren werden durch Bezugnahme aufgenommen.

[0081] Dem Fachmann bieten sich im Lichte der obigen detaillierten Beschreibung viele Variationen von selbst an. Alle solche offensichtlichen Variationen fallen in den vollen beabsichtigten Umfang der beigefügten Ansprüche.

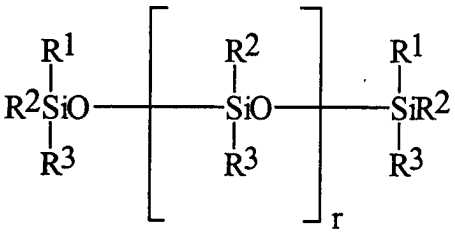
Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines Organosiloxans der allgemeinen Formel (I):



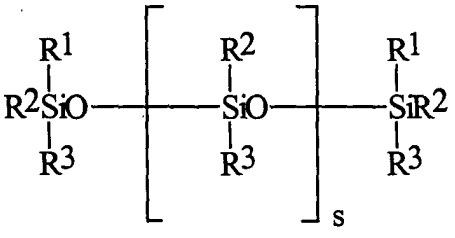
Formel (I)

worin R^1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus gesättigten Kohlenwasserstoffen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Arylkohlenwasserstoffen mit 6 bis 8 Kohlenstoffatomen und halogenierten Kohlenwasserstoffen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen; R^2 gleich R^1 oder R^1-O ist, R^3 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus R^1, Wasserstoff und OH, n gleich 1 bis 5.000 ist und das Verhältnis der Summe von $R^1 + R^2 + R^3$ zu den Siliciumatomen im Endprodukt im Bereich von 1,9 bis 2,1 liegt, wobei das Verfahren das Disproportionieren einer Mischung eines Siloxans der allgemeinen Formel (II):



Formel (II)

worin R^1, R^2 und R^3 die oben genannte Bedeutung haben und r einen Wert von 500 bis 15.000 hat, und eines Siloxans der allgemeinen Formel (III):



Formel (III)

worin R^1, R^2 und R^3 die oben genannte Bedeutung haben und s einen Wert von 0 bis 300 aufweist, unter der Bedingung, daß die Gesamtmenge von Silanol in Formel (I) und (II) etwa 750 ppm, bezogen auf das Gewicht, nicht übersteigen darf, in Gegenwart einer wirksamen Menge eines Katalysators, der ausgewählt ist aus einer homopolymeren oder oligomeren Phosphor-Stickstoff-Verbindung, einem Derivat davon, einem Komplex davon, Schwefelsäure, einer fluorierten Alkansulfonsäure, einem Kaolinton oder einer Mischung der vorgenannten Verbindungen und der die Mischung der Organosiloxane der Formel (II) und der Formel (III) in ein disproportioniertes Produkt der Formel (I) bei etwa 90°C innerhalb von etwa 30 bis etwa 90 Minuten ohne beträchtliches Erhöhen des Gehaltes der Mischung an cyclischen Bestandteilen disproportioniert, wobei das Organosiloxan der Formel (I) ein Molekulargewicht zwischen dem Siloxan der Formel (II) und dem Siloxan der Formel (III) aufweist, und danach Gewinnen eines Organosiloxans der Formel (I), umfaßt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Katalysator die Formel hat: $Cl_3PN(PNCl_2)_xPCl_3 \cdot PCl_6$ (x = 0, 1 oder 2).

3. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Katalysator einer der allgemeinen Formel (1a) oder (1b) ist:

$$O(X)_{2-m}Y_mP\{NP(X)_2\}_nNP(X)_{3-q}(Y)_q \quad \text{(Ia)}$$

$$O(X)_{2-m}Y_mP\{NP(X)_2\}_nN(H)P(O)(X)_{2-p}(Y)_p \quad \text{(Ib)}$$

worin n = 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 8; m = 0 oder 1; p = 0 oder 1; q = 0, 1 oder 2; X = Halogen; Y = OH, OR, O(O)CR, worin R Alkyl oder Aryl ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Katalysator einer der Formeln (1c), (1d) oder (1e) ist:

$$OCl_2P(NPCl_2)_nNPCl_2OH, \quad \text{(IC)}$$

$$OCl_2P(NPCl_2)_nN(H)PCl_2O, \quad \text{(Id)}$$

$$OCl_2P(NPCl_2)_nNPCl_3, \quad \text{(Ie)}$$

worin n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 8 ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Katalysator die Formel hat: $Cl_3P(NPCl_2)_xNPCl_3 \cdot SbCl_6$ (x = 2)

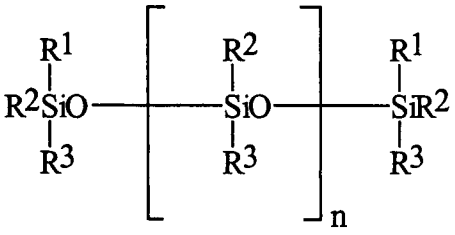
6. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Katalysator das Reaktionsprodukt eines linearen Phosphornitridchlorids und Essigsäure ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Katalysator Trifluormethansulfonsäure ist.

8. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Katalysator ein Kaolinton ist.

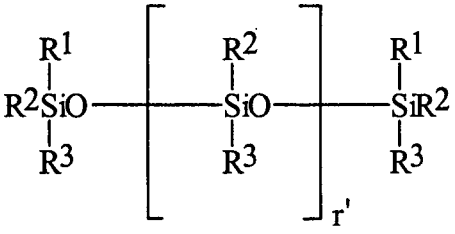
9. Verfahren nach Anspruch 1, worin n eine ganze Zahl von 5 bis 1.000 ist.

10. Zweistufen-Verfahren zum Herstellen eines Organosiloxans der allgemeinen Formel (I):



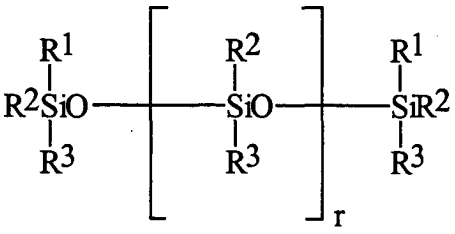
Formel (I)

worin R^1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus gesättigten Kohlenwasserstoffen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Arylkohlenwasserstoffen mit 6 bis 8 Kohlenstoffatomen und halogenierten Kohlenwasserstoffen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen; R^2 gleich R^1 oder R^1-O ist, R^3 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus R^1, Wasserstoff und OH, n gleich 1 bis 5.000 ist und das Verhältnis der Summe von $R^1 + R^2 + R^3$ zu den Siliciumatomen im Endprodukt liegt im Bereich von 1,9 bis 2,1, wobei das Verfahren als eine erste Stufe
(1) Schaffen eines Ausgangsmaterials der allgemeinen Formel (IIa)



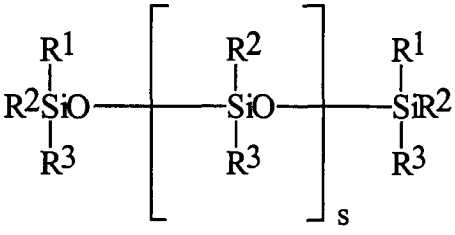
Formel (IIa)

worin R^1, R^2 und R^3 die oben genannte Bedeutung haben und r' einen Wert von 500 bis 15.000 hat, durch Kondensieren eines entsprechenden Disilanolendgruppen aufweisenden Organosiloxans mit einem Si-OH-Gehalt oberhalb von 1000 ppm, worin r' einen Wert von 10 bis 15.000 hat, mittels eines Kondensationskatalysators, bis der SiOH-Gehalt auf unter 1.000 ppm vermindert ist und danach als eine zweite Stufe umfaßt
(2) Disproportionieren einer Mischung des in Stufe (1) erhaltenen kondensierten Siloxans der allgemeinen Formel (II):



Formel (II)

worin R^1, R^2 und R^3 die oben genannte Bedeutung haben und r einen Wert von 500 bis 15.000 hat, und eines Siloxans der allgemeinen Formel (III):



Formel (III)

worin R^1, R^2 und R^3 die oben genannte Bedeutung haben und s einen Wert von 0 bis 300 hat, unter der Bedingung, daß der Gesamtgehalt an Silanol in Formel (I) und (II) 1.000 ppm, bezogen auf das Gewicht, nicht übersteigen darf, in Gegenwart einer wirksamen Menge eines Katalysators, der ausgewählt ist aus einer homopolymeren oder oligomeren Phosphor-Stickstoff-Verbindung, einem Derivat davon, einem Komplex davon,

Schwefelsäure, einer fluorierten Alkansulfonsäure, einem Kaolinton oder einer Mischung der vorgenannten Verbindungen und der die Mischung von Organosiloxanen der Formel (II) und Formel (III) in ein disproportioniertes Produkt der Formel I bei etwa 90°C innerhalb von etwa 30 bis etwa 90 Minuten ohne beträchtliches Erhöhen des Gehaltes der Mischung an cyclischen Bestandteilen disproportioniert, wobei das Organosiloxan der Formel (I) ein Molekulargewicht zwischen dem Siloxan der Formel (II) und dem Siloxan der Formel (III) aufweist, und danach Gewinnen eines Organosiloxans der Formel (I).

11. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Disproportionierungsreaktion durch Erhöhen der Temperatur auf 150 bis 250°C beendet wird.

12. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Disproportionierungsreaktion durch die Zugabe eines Neutralisationsmittels beendet wird.

13. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Verbindung der Formel(III)Hexamethyldisiloxan ist.

14. Verfahren nach Anspruch 10, worin die Verbindung der Formel(III)Sym-Tetramethyldivinyldisiloxan ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

