(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. November 2006 (23.11.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/122704 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 77/08 (2006.01) *C08G 77/16* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/004449

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Mai 2006 (11.05.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 022 856.9 18. Mai 2005 (18.05.2005) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **WACKER CHEMIE AG** [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **SCHÄFER, Oliver** [DE/DE]; Hermann-Hiller-Strasse 65, 84489 Burghausen (DE). **BACHMAIER, Sandra** [AT/AT]; Ibm 105, A-5142 Egglsberg (AT).

(74) Anwälte: **FRITZ, Helmut** usw.; c/o Wacker Chemie AG, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 2006/122704 A1

(54) **Title:** PROCESS FOR PREPARING DIORGANOPOLYSILOXANES

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON DIORGANOPOLYSILOXANEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a process for preparing diorganopolysiloxanes which have an Si-bonded hydroxyl group only at one end of the molecule's chain.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Diorganopolysiloxanen, die lediglich an einem Molekülkettenende eine Si-gebundene Hydroxylgruppe aufweisen.

Verfahren zur Herstellung von Diorganopolysiloxanen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Diorganopolysiloxanen, die lediglich an einem Molekülkettenende eine Si-gebundene Hydroxylgruppe aufweisen.

Aus US 3,445,426 A ist die Polymerisation von Hexaorganocyclotrisiloxan in Gegenwart von katalytischen Mengen eines fünffach koordinierten Siliciumkatalysators, eines Alkali-, Ammonium- oder Phosphoniumsiliconats bekannt. Die Katalysatoren haben aber den Nachteil, dass sie aufwändig herzustellen und sehr feuchtigkeitsempfindlich sind. Als Starter für die Ringöffnungspolymerisation wird Alkohol in Kombination mit Wasser beschrieben, was stets zu Polymergemischen, also zu OH-endständigen Polymeren und monoalkoxy-endständigen Polymeren, führt.

In EP 0 331 753 A1 ist die Polymerisation von Hexaorganocyclotrisiloxanen in Gegenwart von Sil(ox)anolen und mit Hilfe von Alkalisil(ox)anolaten als Polymerisationsinitiatoren beschrieben. Alkalisil(ox)anolate weisen ebenfalls eine Feuchtigkeitsempfindlichkeit auf. Hierbei werden als Katalysatoren metallorganische Verbindungen verwendet, welche wie erwähnt eine extreme Feuchtigkeitsempfindlichkeit besitzen.

Aus EP 0 338 577 A2 ist die Polymerisation von Hexamethylcyclotrisiloxan in Gegenwart von Trialkylsilanol und eines Lithium-Katalysators, wie Butyllithium, bekannt. Der Einsatz von metallorganischen Verbindungen ist jedoch sicherheitstechnisch problematisch.

In L.M. Tartakovskaya et al., Vysokomol. Soedin. Ser. B 26 234, 1984 (Chemical Abstracts Vol. 101, 73186d, 1984) ist die Ringöffnung und Polymerisation von cyclischen Siloxanen in Gegenwart von Fluorid-Ionen beschrieben. Diese Katalysatoren sind aufgrund Ihrer Toxizität im technischen Einsatz als nachteilig zu beurteilen.

In DE 41 16 014 A1 wird die Polymerisation von cyclischen Siloxanen mit Fluorid-Ionen enthaltenen Katalysatoren beschrieben. Diese Fluorid-Katalysatoren haben jedoch den Nachteil der Nebenreaktionen mit Siloxanen unter Bildung von Si-F-Einheiten. Zudem zeigen sie Toxizität auch der geträgerten Vertreter, die einen technischen Einsatz erschweren.

Aus EP 1 369 449 A1 ist die Polymerisation von cyclischen Siloxanen mit Alkoholen als Initiator unter Verwendung von Carbonat-Salzen als Katalysatoren beschrieben. Diese so erhaltenen Verbindungen haben jedoch den Nachteil der Bildung einer Alkoxy-Silizium-Endgruppe, welche nicht lagerstabil ist. Diese kann beispielsweise mit der ebenfalls vorhandenen Silanol-Verbindung unter Abspaltung des Alkohols reagieren und so zur Kettenverlängerung führen.

Die gegenwärtigen Verfahren haben daher insgesamt den Nachteil entweder zu nicht stabilen Produkten zu führen oder aber sicherheitstechnisch problematische Edukte beziehungsweise Katalysatoren zu verwenden.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde ein Verfahren zur Herstellung von Diorgano(poly)siloxane, die lediglich an einem Molekülkettenende eine Si-gebundene Hydroxylgruppe aufweisen, bereitzustellen, das zu lagerstabilen Produkten führt, die gegebenenfalls weiter funktionalisiert

werden können. Dabei sollen unempfindliche, leicht zugängliche und sicherheitstechnisch unproblematischere Edukte eingesetzt werden.

Diese Aufgabe konnte überraschend durch das erfindungsgemäße Verfahren gelöst werden. Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Diorgano(poly)siloxanen der allgemeinen Formel (I)

$$R^1R_2Si(OSiR_2)_m(OSiR^2_2)_nOH \qquad (I),$$

durch Umsetzung von Hexaorganocyclotrisiloxan der allgemeinen Formel (II)

$$(R^2_2SiO)_3 \qquad (II)$$

mit Sil(ox)anol der allgemeinen Formel (III)

$$R^1R_2Si(OSiR_2)_mOH \qquad (III)$$

in Gegenwart eines Katalysators und

gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Trockenmittel, Lösungsmittel, Phasentransferkatalysatoren, Lithiumverbindungen oder deren Mischungen,

wobei

- R unabhängig voneinander, einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten C_1-C_{13}-Kohlenwasserstoffrest,
- R^1 ein Wasserstoffatom oder einen gegebenenfalls substituierten C_1-C_{13}-Kohlenwasserstoffrest,

R^2 unabhängig voneinander, einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten C_1-C_{13}-Kohlenwasserstoffrest,

m 0 oder eine ganze Zahl von mindestens 1 bis 3 und

n eine ganze Zahl von mindestens 3 bis 1000

bedeutet,

dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten Sil(ox)anole der allgemeinen Formel (III) einen Wassergehalt von unter 1 Gew.-% besitzen.

Vorzugsweise bedeutet m eine 0, 1, 2 oder 3.

Vorzugsweise bedeutet n eine ganze Zahl von 3 bis 999, besonders bevorzugt von 9 bis 150.

Beispiele für Kohlenwasserstoffreste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso- Butyl-, tert. -Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest, und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; Alkenylreste, wie der Vinyl- und der Allylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl- und der Naphthylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylylreste und Ethylphenylreste; Aralkylreste, wie der Benzylrest, der alpha - und der beta -Phenylethylrest.

Beispiele für substituierte Kohlenwasserstoffreste R sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, 2,2,2,2 min ,2 min ,2 min -Hexafluorisopropylrest, der Heptafluorisopropylrest; Halogenarylreste, wie der o-, m- und

p-Chlorphenylrest; und Acyloxyalkylreste, wie der Acetoxyethylrest und (Meth)acryloxypropylrest.

Die oben aufgeführten Beispiele für Kohlenwasserstoffreste R und substituierte Kohlenwasserstoffreste R gelten im vollen Umfang auch für Kohlenwasserstoffreste R^1 sowie R^2 und substituierte Kohlenwasserstoffreste R^1 sowie R^2.

Bevorzugt bedeutet R ein Alkylrest, besonders bevorzugt ein Methylrest.

Bevorzugt bedeutet R^1 ein Wasserstoffatom, Alkylrest, Alkenylrest oder substituierter Kohlenwasserstoffrest, besonders bevorzugt ein Methyl-, Vinyl-, Allyl- oder (Meth)acryloxypropylrest.

Bevorzugt bedeutet R^2 ein Alkylrest, besonders bevorzugt ein Methylrest.

Beispiele für die bevorzugten, erfindungsgemäßen Diorgano(poly)siloxane der allgemeinen Formel (I) sind solche der folgenden Formeln:

$Me_3Si(OSiMe_2)_m(OSiMe_2)_nOH$

$HMe_2Si(OSiMe_2)m(OSiMe_2)_nOH$

$(H_2C=CH)Me_2Si(OSiMe_2)_m(OSiMe_2)_nOH$

$(H_2C=CH-CH_2)Me_2Si(OSiMe_2)_m(OSiMe2)_nOH$

$(CF_3CH_2CH_2)Me_2Si(OSiMe_2)_m(OSiMe_2)_nOH$

$H_2C=CHC(O)O(CH_2)_3Me_2Si(OSiMe_2)_m(OSiMe_2)_nOH$

$H_2C=C(Me)C(O)O(CH_2)_3Me_2Si(OSiMe_2)_m(OSiMe_2)_nOH$

wobei Me ein Methylrest ist und m und n die oben angegebene Bedeutung haben.

Die erfindungsgemäßen Diorgano(poly)siloxane der allgemeinen Formel (I) zeigen eine Viskosität von vorzugsweise 4 bis $9 \bullet 10^5$ mPa.s bei 25°C.

Beispiele für die beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Hexaorganocylotrisiloxane, der allgemeinen Formel (II), sind Hexamethylcyclotrisiloxan, Hexaethylcyclotrisiloxan, 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triethylcyclo-2,4,6-trisiloxan, 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triphenylcyclo-2,4,6-trisiloxan und 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-tris(3,3,3-trifluorpropyl)cyclo-2,4,6-trisiloxan. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird als Hexaorganocyclotrisiloxan der allgemeinen Formel (II) bevorzugt Hexamethylcyclotrisiloxan eingesetzt.

Das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Verhältnis von Hexaorganocyclotrisiloxan der allgemeinen Formel (II) zu Silanol der allgemeinen Formel (III) bestimmt die mittlere Kettenlänge des Produkts.

Hexaorganocyclotrisiloxan der allgemeinen Formel (II) wird vorzugsweise in Mengen von 1 bis 333 Mol, bevorzugt in Mengen von 1 bis 70 Mol, jeweils bezogen auf 1 Mol Silanol (III) eingesetzt.

Die Triorganosiloxygruppe am Molekülkettenende des bei dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Diorgano(poly)siloxans der allgemeinen Formel (I) wird über das eingesetzte Sil(ox)anol der allgemeinen Formel (III) eingeführt.

Als Siloxanol der allgemeinen Formel (III) wird vorzugsweise Triorganosilanol, besonders bevorzugt Trimethylsilanol oder

Vinyldimethylsilanol, eingesetzt. Die Einführung beispielsweise der Vinyldimethylsiloxy- oder Perfluoralkyldimethylsiloxygruppe kann aufgrund der Instabilität der entsprechenden Sil(ox)anole über oligomere- oder polymere Sil(ox)anole erfolgen. Tetrasiloxanole sind dabei über die Umsetzung von Hexaorganocyclotrisiloxan mit dem entsprechenden Chlorsilan leicht zugänglich. Dies wird beispielsweise in DE 29 18 312 A1 beschrieben, deren diesbezügliche Offenbarung auch Gegenstand dieser Anmeldung sein soll. Ein Beispiel für ein solches Siloxanol ist alpha-Hydroxy-omega-Vinyldimethylsiloxy-hexamethyltrisiloxan.

Durch Kondensation des eingesetzten Sil(ox)anols der allgemeinen Formel (III) während der Reaktion oder bei der Lagerung entstandene Disiloxane oder Polysiloxane stören den Verlauf der Reaktion nicht.

Die eingesetzten Sil(ox)anole der allgemeinen Formel (III) sollten bevorzugt einen Wassergehalt von unter 1 Gew.-% besitzen. Ganz besonders bevorzugt ist ein Wassergehalt von unter 0,5 Gew.-%. Hierfür muss das Sil(ox)anol der allgemeinen Formel (III) gegebenenfalls getrocknet oder destillativ aufgereinigt werden, um Wasserspuren zu entfernen, welche bei der Polymerisation zu unerwünschten bifunktionellen Nebenprodukten führen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird als Katalysator ein basisches anorganisches Salz verwendet. Das heißt, das Verfahren erfolgt unter heterogener Katalyse. Bevorzugt wird als Katalysator ein Erdalkali- und/oder Alkalimetallcarbonat, Erdalkali- und/oder Alkalimetalloxid, ein an ein Trägermaterial gebundenes Erdalkali- oder Alkalimetallcarbonat, ein an ein Trägermaterial gebundenes Erdalkali- oder Alkalimetalloxid oder

ein Gemisch aus mindestens zwei der vorgenannten Verbindungen eingesetzt.

Beispiele für Erdalkali- und Alkalimetallcarbonate sind Lithiumcarbonat, Natriumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Kalziumcarbonat, Kaliumcarbonat und Cäsiumcarbonat, wobei Kaliumcarbonat bevorzugt ist.
Erdalkali- und Alkalimetalloxid sind beispielsweise Lithiumoxid, Natriumoxid oder Kaliumoxid.

Beispiele für Trägermaterial sind Aluminiumoxide, Titandioxide, Zirkoniumoxide, Zeolithe, Kieselgele, Diatomeenerden und Ionenaustauscherharze, wobei Aluminiumoxide bevorzugt sind.

Besonders bevorzugt wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Kaliumcarbonat, insbesondere an Aluminiumoxid gebundenes Kaliumcarbonat, eingesetzt.

An Trägermaterial gebundenes Kaliumcarbonat wird beispielsweise durch Eindampfen einer Mischung aus Aluminiumoxid und Kaliumcarbonat in Wasser, durch Trocknung einer trocken miteinander verriebenen Mischung aus Aluminiumoxid und Kaliumcarbonat, oder durch Hydrolyse von Aluminiumtriisopropylat, Zirkoniumtetraisopropylat oder Titantetraisopropylat in Gegenwart von Kaliumcarbonat hergestellt.

Bevorzugt wird der Katalysator in getrockneter Form eingesetzt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der Katalysator in Mengen von vorzugsweise 0,01 - 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des eingesetzten

Hexaorganocyclotrisiloxans, eingesetzt. Bevorzugt wird der Katalysator zum Abbruch der Reaktion abfiltriert.

Zur Erhöhung der katalytischen Selektivität und des Umsatzes kann als Cokatalysator gegebenenfalls noch eine Lithiumverbindung, bevorzugt ein Lithiumsalz, ganz besonders bevorzugt ein anorganisches Lithiumsalz verwendet werden. Beispiele hierfür sind Lithiumcarbonat, Lithiumchlorid, Lithiumbromid, Lithiumsulfat.
Der Katalysator beziehungsweise das Katalysatorgemisch liegt zur Erreichung eines möglichst hohen Oberflächen/Volumen - Verhältnisses in Pulverform vor. Bevorzugt sind dabei Korngrößen von kleiner als 1 Millimeter, ganz besonders bevorzugt von kleiner als 500 Mikrometer.

Ebenfalls zur Erhöhung der Selektivität der Reaktion kann das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart von polarem, aprotischem organischem Lösungsmittel, gegebenenfalls im Gemisch mit einem unpolaren Lösungsmittel durchgeführt werden. Beispiele für polare, aprotische organische Lösungsmittel sind Aceton, Methyl-isobutylketon (MIBK), Methylethylketon (MEK), Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Acetonitril, Tetrahydrofuran, Diethylether, Dibutylether, Methyl-tbutylether, Diethylenglykoldimethylether, Polyethylenglykoldimethylether, Essigsäure-n-butylester und Essigsäureethylester. Beispiele für unpolare Lösungsmittel sind Toluol, Xylol, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Heptan und Siloxane wie Octamethylcyclotetrasiloxan, Decamethylcyclopentasiloxan, Hexamethyldisiloxan oder Octamethyltrisiloxan.

Polares, aprotisches organisches Lösungsmittel wird je nach Art des eingesetzten Carbonat-Ionen aufweisenden Katalysators

vorzugsweise in Mengen von 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht aus Silanol und Hexaorganocyclotrisiloxan, eingesetzt.

Unpolares organisches Lösungsmittel kann zur besseren Homogenisierung der Reaktionsmischung in Mengen von 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht aus Silanol und Hexaorganocyclotrisiloxan, eingesetzt werden.

Zur Erhöhung der Selektivität und/oder Geschwindigkeit der Reaktion können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Gemische verschiedener Lösungsmittel eingesetzt werden.

Das Lösungsmittel wird in der Regel nach beendeter Reaktion durch Abdestillieren entfernt. Falls das erfindungsgemäße Polysiloxan in Lösung weiterverarbeitet werden soll, kann die Entfernung des Lösungsmittels jedoch entfallen. Je nach Verwendungszweck können in diesem Fall auch hochsiedende, destillativ nicht mehr abtrennbare Flüssigkeiten wie Polydimethylsiloxane als Lösungsmittel eingesetzt werden.

Zur Erhöhung der Selektivität und/oder Geschwindigkeit der Reaktion können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Phasentransferkatalysatoren aus der Gruppe der quaternären Ammoniumsalze, wie Benzyltriethylammoniumchlorid, Kronenether, wie beispielsweise 18-Krone-6, 1,4,7,10,13-Hexaoxacyclooctadecan oder Polyethylenglykoldimethylether, oder tertiäre Amine, wie 4-Dimethylaminopyridin, N,N-Dimethylcyclohexylamin oder 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan mitverwendet werden.

Zum Ausschluss von Feuchtigkeitsspuren kann es zweckmäßig sein Trocknungsmittel, wie Zeolithe, wasserfreies Natriumsulfat oder wasserfreies Magnesiumsulfat bei dem erfindungsgemäßen Verfahren mitzuverwenden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise bei einer Temperatur, die oberhalb der Schmelztemperatur der eingesetzten Reaktionspartner liegt, bevorzugt bei einer Temperatur von 40°C bis 120°C durchgeführt. Bei Verwendung von Lösungsmitteln wird die Reaktion bevorzugt bei 60°C bis 110°C durchgeführt. Die Reaktion kann bis zum vollständigen Umsatz des Hexaorganocyclotrisiloxans durchgeführt werden, aber auch vor Erreichen des 100%-igen Umsatzes abgebrochen werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Normaldruck, Unterdruck oder Überdruck durchgeführt, vorzugsweise bei einem Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1020 hPa absolut.

Die Reaktionszeit beträgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren je nach Reaktionstemperatur, Art und Menge der eingesetzten Reaktionspartner und Lösungsmittel vorzugsweise 0,25 bis 48 Stunden. Ein Abbruch der Reaktion bei unvollständigem Umsatz ist durch Abkühlen auf Raumtemperatur und/oder Abfiltrieren des Katalysators möglich. Weiterhin ist ein Abbruch der Reaktion durch Zugabe einer Säure, wie Essigsäure, Ameisensäure, 2-Ethylhexansäure oder Phosphorsäure möglich.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeigt folgende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik. Zum einen ist der eingesetzte Katalysator einfach und leicht herstellbar beziehungsweise kommerziell erhältlich und unproblematisch in seiner Handhabung, beispielsweise an Luft. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Diorgano(poly)siloxane der allgemeinen Formel

(I) mit dem erfindungsgemäßen Katalysator, hat den weiteren Vorteil, dass der als Feststoff eingesetzte Katalysator leicht aus der Reaktionsmischung abgetrennt werden kann, beispielsweise durch einfaches Filtrieren. Weiterhin zeigen die erfindungsgemäß hergestellten Diorgano(poly)siloxane der allgemeinen Formel (I) gute Lagerstabilität.

Die erfindungsgemäß hergestellten Diorgano(poly)siloxane der allgemeinen Formel (I) können anschließend mit geeigneten Organosilanen weiter funktionalisiert werden, wie es beispielsweise in DE 100 51 886 C1, DE 103 03 693 A1, DE 102 19 734 A1 oder DE 101 09 842 A1 beschrieben ist, deren diesbezügliche Offenbarung auch Gegenstand dieser Anmeldung sein soll. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Diorgano(poly)siloxane der allgemeinen Formel (I) werden nach einer Funktionalisierung mit geeigneten organischen Gruppen bevorzugt mit weiteren organischen Polymeren, beispielsweise Butylacrylaten, zu Copolymeren umgesetzt, und beispielsweise als Lackhilfsstoffe verwendet.

Beispiele

Die nachfolgenden Beispiele beschreiben die prinzipielle Ausführbarkeit der vorliegenden Erfindung, ohne jedoch diese auf die darin offenbarten Inhalte zu beschränken.

Beispiel 1: Herstellung des geträgerten Katalysators
10,1 g (0,1 mol) Aluminiumoxid (bezogen bei Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) werden mit 6,9 g (0,1 mol) wasserfreiem Kaliumcarbonat (bezogen bei Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) vermischt, gemahlen, und 24 Stunden bei 200°C getempert. Das Pulver wird in einer verschlossenen Glasflasche gelagert.

Beispiel 2:

Eine Mischung von 222 g (1 mol) Hexamethylcyclotrisiloxan wird bei 60°C in 80 g Methylethylketon p.a. (bezogen bei Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) aufgeheizt und mit 1 g Katalysator aus Beispiel 1 versetzt. Anschließend werden 30 g (0,33 mol) Trimethylsilanol (Wassergehalt 0,45%) zugegeben. Es wird vier Stunden bei 60°C gerührt, über Kieselgel 60 (bezogen bei Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) filtriert, und das Filtrat am Rotationsverdampfer bei 40°C und 5 mbar eingeengt. Es werden 241,6 g eines klaren, farblosen Öls erhalten, welches nach den Ergebnissen des ^{29}Si-NMR-Spektrums und des MALDI-TOF-Massenspektrums einem Silicon der folgenden Formel entspricht: $(CH_3)_3Si-[OSi(CH_3)_2]_9-OH$. Das Verhältnis der Si-OH und Me_3Si-Endgruppen beträgt laut NMR 1 : 1.

Das Endgruppenverhältnis blieb über den Beobachtungszeitraum von 4 Monaten konstant. Der Gehalt an Octamethylcyclotetrasiloxan betrug 4.2 Gew.-%.

Beispiel 3: Durchführung analog zu Beispiel 2

Eine Mischung von 666 g (3 mol) Hexamethylcyclotrisiloxan wird bei 60°C in 200 g Methylethylketon p.a. (bezogen bei Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) aufgeheizt und mit 1 g bei 200°C getrocknetem Kaliumcarbonat versetzt. Anschließend werden 30 g (0,33 mol) Trimethylsilanol (Wassergehalt 0.45%) zugegeben. Es wird vier Stunden bei 60°C gerührt, über Kieselgel 60 (bezogen bei Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) filtriert, und das Filtrat am Rotationsverdampfer bei 40°C und 5 mbar eingeengt. Es werden 648 g eines klaren, farblosen Öls erhalten, welches nach den Ergebnissen des ^{29}Si-NMR-Spektrums und des MALDI-TOF-Massenspektrums einem Silicon der folgenden Formel entspricht: $(CH_3)_3Si-[OSi(CH_3)_2]_{27}-OH$. Das Verhältnis der Si-OH und Me_3Si-Endgruppen beträgt laut NMR 1 : 1.

Das Endgruppenverhältnis blieb über den Beobachtungszeitraum von 4 Monaten konstant.

Beispiel 4:

Eine Mischung von 666 g (3 mol) Hexamethylcyclotrisiloxan wird bei 60°C in 200 g Methylethylketon p.a. (bezogen bei Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) aufgeheizt und mit 1 g bei 200°C getrocknetem Kaliumcarbonat versetzt. Anschließend werden 30 g (0,33 mol) Trimethylsilanol (Wassergehalt 1.35%) zugegeben. Es wird vier Stunden bei 60°C gerührt, über Kieselgel 60 (bezogen bei Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) filtriert, und das Filtrat am Rotationsverdampfer bei 40°C und 5 mbar eingeengt. Es werden 648 g eines klaren, farblosen Öls erhalten, welches nach den Ergebnissen des ^{29}Si-NMR-Spektrums einer Siliconmischung der folgenden Formel entspricht: $(CH_3)_3Si-[OSi(CH_3)_2]_n-OH$ / $H-[OSi(CH_3)_2]_m-OH$. Das Verhältnis der Si-OH und Me_3Si-Endgruppen beträgt laut NMR 1,1 : 1. Der erhöhte Wassergehalt des Trimethylsilanols führt zu einer erhöhten Menge an difunktionellen Produkten.
Das Endgruppenverhältnis blieb über den Beobachtungszeitraum von 4 Monaten konstant.

Beispiel 5:

Eine Mischung von 222 g (1 mol) Hexamethylcyclotrisiloxan wird bei 60°C in 80 g Methylethylketon p.a. (bezogen bei Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) aufgeheizt und mit 1 g Katalysator aus Beispiel 1 versetzt. Zusätzlich werden noch 0.6 g getrocknetes Lithiumchlorid hinzugegeben. Anschließend werden 30 g (0,33 mol) Trimethylsilanol (Wassergehalt 0,45%) zugegeben. Es wird vier Stunden bei 60°C gerührt, über Kieselgel 60 (bezogen bei Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) filtriert, und das Filtrat am Rotationsverdampfer bei 40°C und 5 mbar eingeengt. Es werden 241,6 g eines klaren, farblosen Öls erhalten, welches nach den

Ergebnissen des ^{29}Si-NMR-Spektrums und des MALDI-TOF-Massenspektrums einem Silicon der folgenden Formel entspricht: $(CH_3)_3Si-[OSi(CH_3)_2]_9-OH$. Das Verhältnis der Si-OH und Me_3Si-Endgruppen beträgt laut NMR 1 : 1.

Das Endgruppenverhältnis blieb über den Beobachtungszeitraum von 4 Monaten konstant. Der Gehalt an Octamethylcyclotetrasiloxan betrug 1.2 Gew.-%.

Beispiel 6: Vergleichsbeispiel, nicht erfindungsgemäß, analog zu EP 1 369 449 A1

Eine Mischung von 222 g (1 mol) Hexamethylcyclotrisiloxan, 96,2 g (1,6 mol) 2-Propanol p.a. (bezogen bei Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland), und 20 g Molekularsieb 0,4 nm (bezogen bei Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) wird auf 60°C aufgeheizt und mit einer Suspension von 1 g Katalysator (aus Beispiel 1) in 46,4 g (0,8 mol) Aceton p.a. (bezogen bei Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) versetzt. Es wird vier Stunden bei 60°C gerührt, über Kieselgel 60 (bezogen bei Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) filtriert, und das Filtrat am Rotationsverdampfer bei 40°C und 5 mbar eingeengt. Es werden 237,3 g eines klaren, farblosen Öls erhalten, welches nach den Ergebnissen des ^{29}Si-NMR-Spektrums und des MALDI-TOF-Massenspektrums einem Silicon der folgenden Formel entspricht: $(CH_3)_2CH-[OSi(CH_3)_2]_{44}-OH$

Das Endgruppenverhältnis betrug 1,0:1,01 und stieg im Laufe der nächsten 2 Wochen auf 1:1,08 (Si-OH : Si-OR) an. Dabei stieg das durchschnittliche Molekulargewicht ebenfalls leicht an.

Die erfindungsgemäßen Beispiele zeigen eindeutig, dass gegenüber dem Stand der Technik mit besonders einfachen Verfahren und sicheren Edukten monofunktionelle Siliconöle hergestellt werden können, welche weiterhin noch lagerstabil sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Diorgano(poly)siloxanen der allgemeinen Formel (I)

$R^1R_2Si(OSiR_2)_m(OSiR^2_2)_nOH$ (I),

durch Umsetzung von Hexaorganocyclotrisiloxan der allgemeinen Formel (II)

$(R^2_2SiO)_3$ (II)

mit Sil(ox)anol der allgemeinen Formel (III)

$R^1R_2Si(OSiR_2)_mOH$ (III)

in Gegenwart eines Katalysators und

gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Trockenmittel, Lösungsmittel, Phasentransferkatalysatoren, Lithiumverbindungen oder deren Mischungen,

wobei

R unabhängig voneinander, einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten C_1-C_{13}-Kohlenwasserstoffrest,

R^1 ein Wasserstoffatom oder einen gegebenenfalls substituierten C_1-C_{13}-Kohlenwasserstoffrest,

R^2 unabhängig voneinander, einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten C_1-C_{13}-Kohlenwasserstoffrest,

m 0 oder eine ganze Zahl von mindestens 1 bis 3 und

n eine ganze Zahl von mindestens 3 bis 1000

bedeutet,

dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten Sil(ox)anole der allgemeinen Formel (III) einen Wassergehalt von unter 1 Gew.-% besitzen.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator ein Erdalkali-, Alkalimetallcarbonat, Erdalkali-,Alkalimetalloxid oder eine Mischung aus mindestens zwei dieser Verbindungen verwendet wird.

3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator ein an ein Trägermaterial gebundenes Erdalkali- oder Alkalimetallcarbonat verwendet wird.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in getrockneter Form eingesetzt wird.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Hexaorganocyclotrisiloxan der allgemeinen Formel (II) in Mengen von 1 bis 333 Mol verwendet wird.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Hexaorganocylotrisiloxan der allgemeinen Formel (II) Hexamethylcyclotrisiloxan verwendet wird.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als weiterer Zusatzstoff ein polares, aprotisches organisches Lösungsmittel verwendet wird.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator zur Beendigung der Reaktion abfiltriert wird.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Cokatalysator eine anorganische Lithiumverbindung zugesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/004449

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G77/08 C08G77/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	DE 41 16 014 A1 (WACKER-CHEMIE GMBH, 8000 MUENCHEN, DE) 26 November 1992 (1992-11-26) claim 1; example 1	1 1-9
Y	EP 1 369 449 A (WACKER-CHEMIE GMBH) 10 December 2003 (2003-12-10) paragraph [0039]; claims 1-6; examples 1-3	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 August 2006	18/08/2006

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Buestrich, R

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2006/004449

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4116014 A1	26-11-1992	EP 0508490 A1	14-10-1992
		ES 2069928 T3	16-05-1995
		JP 2114348 C	06-12-1996
		JP 5132555 A	28-05-1993
		JP 7039495 B	01-05-1995
		US 5223595 A	29-06-1993
EP 1369449 A	10-12-2003	CN 1467212 A	14-01-2004
		JP 3740478 B2	01-02-2006
		JP 2004010896 A	15-01-2004
		US 2003229193 A1	11-12-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/004449

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08G77/08 C08G77/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08G

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 41 16 014 A1 (WACKER-CHEMIE GMBH, 8000 MUENCHEN, DE) 26. November 1992 (1992-11-26)	1
Y	Anspruch 1; Beispiel 1	1-9
Y	EP 1 369 449 A (WACKER-CHEMIE GMBH) 10. Dezember 2003 (2003-12-10) Absatz [0039]; Ansprüche 1-6; Beispiele 1-3	1-9

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
10. August 2006	18/08/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Buestrich, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/004449

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4116014 A1	26-11-1992	EP 0508490 A1	14-10-1992
		ES 2069928 T3	16-05-1995
		JP 2114348 C	06-12-1996
		JP 5132555 A	28-05-1993
		JP 7039495 B	01-05-1995
		US 5223595 A	29-06-1993
EP 1369449 A	10-12-2003	CN 1467212 A	14-01-2004
		JP 3740478 B2	01-02-2006
		JP 2004010896 A	15-01-2004
		US 2003229193 A1	11-12-2003