

(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
24. Juni 2010 (24.06.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/069820 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 77/26 (2006.01) C08G 77/452 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/066618

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Dezember 2009 (08.12.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 055 039.6
19. Dezember 2008 (19.12.2008) 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): **SELBERTINGER,
Ernst** [DE/DE]; Robert-Koch-Str. 17a, 84489 Burghau-
sen (DE). **PFEIFFER, Jürgen** [DE/DE]; Unghausen 28,
84561 Mehring (DE).

(74) Anwälte: **BUDCZINSKI, Angelika** et al.; Wacker Che-
mie AG, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

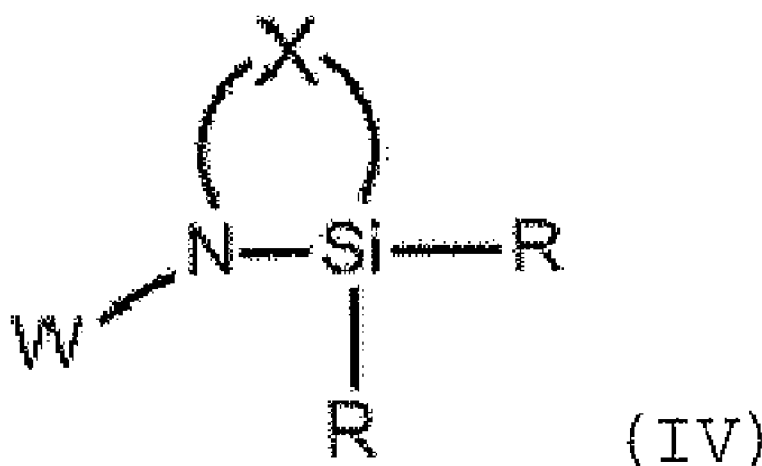
Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ORGANOSILICON COMPOUNDS HAVING AMINO GROUPS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON AMINOGRUPPEN AUFWEISENDEN ORGANOSILICIUM-
VERBINDUNGEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing organopolysiloxanes having amino groups, characterized in that (A) organosilicon compounds having amino groups and Si-bonded hydroxyl groups and which can be obtained by equilibration of substantially linear organopolysiloxanes having terminal SiC-bonded amino groups with substantially linear organopolysiloxanes and/or cyclosiloxanes having terminal Si-bonded hydroxyl groups in the presence of equilibration catalysts, are reacted with (B) silazanes of the formula (IV), wherein the groups and indices have the meaning indicated in claim 1.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Aminogruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, dadurch gekenn-
zeichnet, dass (A) Aminogruppen und Si-gebundene Hydroxylgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2010/069820 A1



erhältlich durch Äquilibrierung von im Wesentlichen linearen, endständige SiC-gebundene Aminogruppen aufweisenden Organopolysiloxanen mit im Wesentlichen linearen, endständige Si-gebundene Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen und/oder Cyclosiloxanen in Anwesenheit von Äquilibrierungskatalysatoren, mit (B) Silazanen der Formel (IV) umgesetzt werden, wobei die Reste und Indizes die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

Verfahren zur Herstellung von Aminogruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aminogruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen, die keinen oder einen sehr geringen Anteil an Silanol-Gruppen aufweisen.

Verfahren zur Herstellung von Aminogruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen sind bereits bekannt. In US-A 5,461,134 wird ein Äquilibrierverfahren zur Herstellung von Aminoalkyl-endständigen Siloxanen mit Kettenlängen von mehr als 50 Siliciumatomen beschrieben. Als Katalysator dient wasserfreies Tetramethylammoniumhydroxid-Aminopropyldimethyl-Silanolat. Des Weiteren beschreibt EP-A 739 372 ein Äquilibrierverfahren zur Herstellung von Aminoalkyl-endständigen Siloxanen mit Kettenlängen von mehr als 27 Siliciumatomen. Als Katalysator dienen Rb- oder Cs-Hydroxide/Silanolate, die nach Beendigung der Reaktion mit Säuren neutralisiert und die Salze abfiltriert werden müssen. Die bisher bekannten Verfahren haben häufig den Nachteil, dass aufgrund des Einbaus der vorhandenen Feuchtespuren Verbindungen mit einem hohen Silanolanteil erhalten werden. Eine Reduzierung des unerwünschten Silanolanteils ist meist mit einem deutlich erhöhten Verfahrensaufwand verbunden.

Für viele Anwendungen der aminofunktionellen Siloxane, wie z.B. Copolymerisation mit Diisocyanaten, Säureestern und Säurechloriden, ist ein niedriger Silanolanteil enorm wichtig. Als besonders nachteilig haben sich Si-OH-Gruppen bei Copolymerisationen zu Polyharnstoffen erwiesen, da die Si-OH-Gruppen in der nachfolgenden Polyadditionsreaktion mit Diisocyanaten als Kettenstopper fungieren. Diese Problematik wird mit wachsender

Kettenlänge des Polysiloxans immer bedeutsamer, weil die Zahl der aktiven Endgruppen bei wachsender Siloxankettenlänge sinkt.

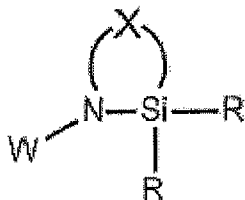
Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von
5 Aminogruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, dadurch gekennzeichnet, dass

(A) Aminogruppen und Si-gebundene Hydroxylgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen, erhältlich durch Äquilibrierung von im Wesentlichen linearen, endständige SiC-gebundene Aminogruppen aufweisenden Organopolysiloxanen mit im Wesentlichen linearen, endständige Si-gebundene Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen und/oder Cyclosiloxanen in Anwesenheit von Äquilibrierungskatalysatoren,

mit

15 (B) Silazanen der Formel

(IV)



umgesetzt werden, wobei

W Wasserstoffatom, einwertigen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest oder Organosilylrest bedeutet,

20 R gleich oder verschieden sein kann und einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest oder Organyloxyrest bedeutet und

X einen zweiwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der durch Sauerstoff- oder Stickstoffatome unterbrochen sein kann.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sollen von dem Begriff Organopolysiloxane sowohl polymere, oligomere wie auch dimere Si-

loxane mitumfasst werden, bei denen ein Teil der Siliciumatome durch andere Gruppen als Sauerstoff, wie etwa über -N- oder -C-, miteinander verbunden sein können.

5 Beispiele für Kohlenwasserstoffreste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-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; 10 Nonylreste, wie der n-Nonylrest; Decylreste, wie der n-Decylrest; Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Cycloalkylreste, wie der Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylrest und Methylcyclohexylreste; Alkenylreste, wie der Vinyl-, 1-Propenyl- und der 2-Propenylrest; 15 Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste; Xylylreste und Ethylphenylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der der α - und der β -Phenylethylrest.

20

Beispiele für substituierte Kohlenwasserstoffreste R sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2',2'-Hexafluor-isopropylrest, der Heptafluorisopropylrest und Halogenarylreste, wie der o-, m- und p-Chlorphenylrest, Alkylreste mit Ethersauerstoffen wie z.B. Alkoxyalkylreste wie der 2-Methoxyethylrest. 25

Beispiele für Organyloxyreste R sind Alkoxyreste, wie der Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy-, iso-Propoxy-, 1-n-Butoxy-, 2-n-Butoxy- und der iso-Butoxy-Rest. 30

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt um den Methyl- oder den Phenylrest.

- 5 Beispiele für zweiwertige Reste X sind lineare oder verzweigte Alkylenreste, wie der Methylen-, Ethylen-, n-Propylen-, iso-Propylen-, n-Butylen-, iso-Butylen-, tert.-Butylen-, n-Pentylen-, iso-Pentylen-, neo-Pentylen-, tert.-Pentylenrest, Hexylenreste, Heptylenreste, Octylenreste, Nonylenreste, Decylen-
10 reste, Dodecylenreste und Octadecylenreste; Cycloalkylenreste, wie Cyclopentylenrest, Alkenylenreste, wie der Vinyl-, n-Hexenylen-, Cyclohexenylen-, 1-Propenylen-, Allylen-, Butenylen- und 4-Pentylenrest; Alkinylenreste, wie der Ethinylen- und Propargylenrest; Arylenreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-,
15 Anthrylen- und Phenanthrylenrest; Alkarylenreste, wie o-, m-, p-Tolylenreste, Xylylenreste und Ethylphenylenreste; und Aralkylenreste, wie der Benzylrest, der α - und der β -Phenylethylenrest.
- 20 Beispiele für substituierte Reste X sind die vorgenannten Reste, in denen nicht benachbarte Methylenheiten mit Gruppen -O- oder =N-R' ersetzt sind, wobei R' eine für R oben genannte Bedeutung hat, wie z.B. $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NR}'-\text{CH}_2-$, sowie
25 zweiwertige mit Halogenatomen substituierte Kohlenwasserstoffreste, wie z.B. $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-$.

Bevorzugt handelt es sich beim Rest X um zweiwertige aliphatische Reste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei der 1,3-Propylenrest und der 2-Methyl-1,3-Propylenrest besonders bevorzugt
30 sind.

Falls Rest W die Bedeutung von Organosilylrest hat, handelt es sich bevorzugt um Reste der Formel



wobei

- 5 R^4 gleich oder verschieden sein kann und eine für R angegebene Bedeutung hat,
- R^5 gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom oder einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet und
- 10 Z einen zweiwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der durch Sauerstoff- oder Stickstoffatome unterbrochen sein kann

Beispiele für Rest R^4 sind die für R angegebenen Beispiele.

15

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R^4 um Alkyl-, Alkenyl- oder Arylreste, besonders bevorzugt um Alkylreste, insbesondere um den Methylrest.

- 20 Beispiele für Rest R^5 sind die für R angegebenen Beispiele für gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R^5 um Wasserstoffatom, Alkyl- oder Arylreste, wobei Wasserstoffatome besonders bevorzugt sind.

25

Beispiele für Z sind die oben für X angegebenen Beispiele.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest Z um lineare oder verzweigte Alkylreste, wobei der 1,3-n-Propylenrest besonders bevorzugt ist.

- 5 Beispiele für W gleich Organosilylrest sind 3-Aminopropyl-dimethylsilyl-, N-Methyl-3-aminopropyl-dimethylsilyl-, N-Methyl-3-amino-2-methyl-propyl-dimethylsilyl- oder auch der 4-Amino-butyl-dimethylsilyl-Rest, wobei der 3-Aminopropyl-dimethyl-silyl-Rest bevorzugt ist.

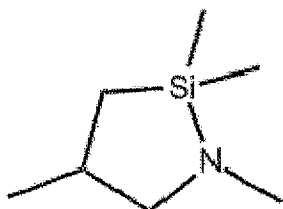
10

Beispiele für W gleich einwertigem, gegebenenfalls substituier-
ten Kohlenwasserstoffrest sind die für Rest R obengenannten
Kohlenwasserstoffreste sowie Aminoalkylreste, wie der 2-Amino-
ethyl- der 3-Aminopropyl- und der 4-Aminobutylrest.

15

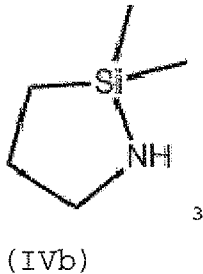
Bevorzugt handelt es sich bei Rest W um Reste der Formel (V),
besonders bevorzugt um den 3-Aminopropyl-dimethyl-silyl-Rest.

- Beispiele für erfindungsgemäß eingesetzte Silazane (B) sind
20 solche der Formel (IV) mit X gleich 2-Methyl-1,3-Propylenrest
und W gleich Wasserstoffatom oder Methylrest (Formel IVa)



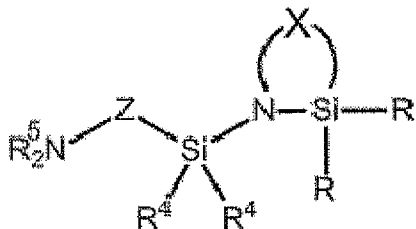
(IVa),

- 25 solche der Formel (IV) mit X = 1,3-Propylenrest und W = H,



oder solche der Formel (IV) mit W gleich $\text{SiR}^4_2\text{-Z-NR}^5_2\text{-Rest}$

5 (Formel IVc)



mit R, R^4 , R^5 , X und Z gleich einer der obengenannten Bedeutungen, wie beispielsweise 3-[(2,2-Dimethyl-1,2-azasilolidin-1-yl)(dimethyl)silyl]-1-propanamin.

10

Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Silazanen (B) um solche der Formel (IV) mit W gleich Organosilylrest, besonders bevorzugt um Silazane der Formel (IVc), insbesondere um 3-[(2,2-Dimethyl-1,2-azasilolidin-1-yl)(dimethyl)silyl]-1-propanamin.

15

Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Aminogruppen und Si-gebundene Hydroxylgruppen aufweisenden Siloxanen (A) kann es sich um beliebige, bisher bekannte Siloxane handeln, die in der Regel durch Äquilibrierung hergestellt werden. Bevorzugt handelt es sich bei diesen Siloxanen um weitgehend lineare, endständige SiC-gebundene Aminogruppen aufweisende Organopolysiloxane mit einem Silanol-Gehalt von 50 bis 100000 Gew.-ppm, bevorzugt 50 bis 50000 Gew.-ppm.

20

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Aminogruppen und Si-gebundene Hydroxylgruppen aufweisenden Siloxane (A) haben eine Viskosität von bevorzugt 4 bis 1 000 000 mm²/s, besonders bevorzugt 4 bis 200 mm²/s, jeweils bei 25°C.

Bevorzugt handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren um ein zweistufiges Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass in einer 1. Stufe

10 (a1) im Wesentlichen lineare, endständige SiC-gebundene Aminogruppen aufweisende Organopolysiloxane mit

(a2) im Wesentlichen linearen, endständige Si-gebundene Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen

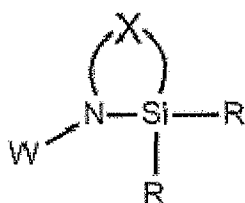
15 und/oder Cyclosiloxanen

in Anwesenheit von Äquilibrierungskatalysatoren umgesetzt werden und

in einer 2. Stufe

die so erhaltenen Aminogruppen und Si-gebundene Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxane (A) mit

(B) Silazanen der Formel (IV)



umgesetzt werden, wobei

W Wasserstoffatom, einwertigen gegebenenfalls substituierten

25 Kohlenwasserstoffrest oder Organosilylrest bedeutet,

R gleich oder verschieden sein kann und einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest oder Organyloxyrest bedeutet und

X einen zweiwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der durch Sauerstoff- oder Stickstoffatome unterbrochen sein kann.

Bevorzugt handelt es sich bei den im Wesentlichen linearen, endständige Aminogruppen aufweisenden Organopolysiloxanen (a1) um Siloxane der Formel



wobei

R^1 gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet,

R^6 gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom oder einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet,

Y gleich oder verschieden sein kann und einen zweiwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet und

n eine ganze Zahl von größer oder gleich 1, bevorzugt 1 bis 50, ist.

Beispiele für Rest R^1 und R^6 sind unabhängig voneinander die oben für R angegebenen Beispiele für gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R^1 um Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt um den Methyl- oder den Phenylrest.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R^6 um Wasserstoffatom und Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt um Wasserstoffatom oder Methyl.

5 Beispiele für Rest Y sind die oben für X angegebenen Beispiele.

Bevorzugt handelt es sich bei Y um Alkylenreste und den Phenylenrest, besonders bevorzugt um den Methylen-, Propylen- oder Phenylenrest.

10

Obwohl in Formel (I) nicht angegeben, können bis zu 5 Molprozent der Diorganosiloxaneinheiten durch andere Siloxaneinheiten, wie z.B. $R^1SiO_{3/2}$ - und $SiO_{4/2}$ -Einheiten, ersetzt sein, wobei R^1 die vorstehend dafür angegebene Bedeutung hat.

15

Beispiele für Siloxane der Formel (I) sind $MeHN-(CH_2)_3-[SiMe_2O]_{1-10}SiMe_2-(CH_2)_3-NHMe$, $H_2N-(CH_2)_3-SiMe_2O-[SiMeViO]_{1-10}-[SiMe_2O]_{1-10}-SiMe_2-(CH_2)_3-NH_2$ und $H_2N-(CH_2)_3-[SiMe_2O]_{1-10}SiMe_2-(CH_2)_3-NH_2$, wobei Me gleich Methylrest und Vi gleich Vinylrest bedeutet.

20

Bevorzugt handelt es sich bei den Siloxanen der Formel (I) um $H_2N-(CH_2)_3-[Si(CH_3)_2O]_{1-10}Si(CH_3)_2-(CH_2)_3-NH_2$, wobei $H_2N-(CH_2)_3-[Si(CH_3)_2O]Si(CH_3)_2-(CH_2)_3-NH_2$ besonders bevorzugt ist.

25 Die in der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Siloxane (a1) haben eine Viskosität von bevorzugt 1 bis 100 mm^2/s , besonders bevorzugt 4 bis 10 mm^2/s , jeweils bei 25°C.

Bevorzugt handelt es sich bei den im Wesentlichen linearen, endständige Si-gebundene Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen (a2) um Siloxane der Formel



5 wobei

R^2 gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet, und m 0 oder eine ganze Zahl, bevorzugt 1 bis 10 000, besonders bevorzugt 10 bis 100, ist.

10

Beispiele für Rest R^2 sind die oben für R angegebenen Beispiele für gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste.

15

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R^2 um Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt um den Methyl-, den Vinyl- oder den Phenylrest.

20

Obwohl in Formel (II) nicht angegeben, können bis zu 5 Molprozent der Diorganosiloxaneinheiten durch andere Siloxaneinheiten, wie z.B. $\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}$ - und $\text{SiO}_{4/2}$ -Einheiten, ersetzt sein, wobei R^2 die vorstehend dafür angegebene Bedeutung hat.

25

Beispiele für Siloxane der Formel (II) sind $\text{OH}-[\text{SiMe}_2\text{O}]_{10-500}\text{SiMe}_2-\text{OH}$, wobei $\text{OH}-[\text{SiMe}_2\text{O}]_{10-200}\text{SiMe}_2-\text{OH}$ bevorzugt und $\text{OH}-[\text{SiMe}_2\text{O}]_{15-50}\text{SiMe}_2-\text{OH}$ besonders bevorzugt sind, jeweils mit Me gleich Methylrest.

Die in der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens einsetzbaren, im Wesentlichen linearen Siloxane (a2) haben eine Viskosi-

tät von bevorzugt 10 bis 100 000 mm²/s, besonders bevorzugt 10 bis 500 mm²/s, jeweils bei 25°C.

Bei den Cyclosiloxanen (a2) handelt es sich bevorzugt um solche
5 der Formel



wobei

R³ gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet und

10 a eine ganze Zahl von größer oder gleich 3, bevorzugt 3, 4, 5 oder 6, ist.

Beispiele für Rest R³ sind die oben für R angegebenen Beispiele für gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste.

15

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R³ um Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt um den Methylrest.

20 Obwohl in Formel (III) nicht angegeben, können bis zu 5 Molprozent der Diorganosiloxaneinheiten durch andere Siloxaneinheiten, wie z.B. R³SiO_{3/2}⁻ und SiO_{4/2}-Einheiten, ersetzt sein, wobei R³ die vorstehend dafür angegebene Bedeutung hat.

25 Beispiele für Siloxane der Formel (III) sind Hexamethylcyclotrisiloxan (D3), Octamethyltetrasiloxan (D4), Decamethylpentasiloxan (D5) und Dodecamethylhexasiloxan (D6), Phenylcyclosiloxane, Phenylmethylcyclosiloxane, Vinylcyclosiloxane und Vinylmethylcyclosiloxane verschiedener Ringgröße.

30

Bevorzugt handelt es sich bei den Cyclosiloxanen der Formel (III) um Octamethyltetrasiloxan (D4), Decamethylpentasiloxan (D5) und Dodecamethylhexasiloxan (D6), besonders bevorzugt um Octamethyltetrasiloxan (D4) und Decamethylpentasiloxan (D5).

5

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Siloxanen (a2) kann es sich ausschließlich um im Wesentlichen lineare, endständige Si-gebundene Hydroxylgruppen aufweisende Organopolysiloxane oder ausschließlich um Cyclosiloxane oder um Gemische aus linearen und cyclischen Siloxanen handeln, wobei als Komponente (a2) bevorzugt Cyclosiloxane eingesetzt werden.

In der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens richtet sich das Mengenverhältnis von Siloxanen (a1) zu Siloxanen (a2) im Wesentlichen nach der Kettenlänge des gewünschten Endproduktes. Bevorzugt werden Siloxane (a2) in Mengen von 300 bis 20 000 Gewichtsteilen, besonders bevorzugt 300 bis 10 000 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Siloxan (a1), eingesetzt.

20

Falls erwünscht, können in der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens zusätzlich zu den Siloxanen (a1) und (a2) bereits Silazane (a3) eingesetzt werden. Dabei kann das Silazan zum Disiloxan hydrolysieren und während der Äquilibrierung zu Siloxan-Kettenenden abreagieren.

25

Bei den gegebenenfalls eingesetzten Silazanen (a3) kann es sich um die gleichen Silazane handeln, die beim erfindungsgemäßen Verfahren als Komponente (B) eingesetzt werden.

30

Falls in der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens Silazan (a3) zugegeben wird, erfolgt diese Zugabe bevorzugt unterstöchiometrisch oder stöchiometrisch zum gesamten Wasser- und OH-Si-Gehalt der Siloxane (a1) und (a2) sowie des zugegebenen
5 Equilibrierkatalysators. Im erfindungsgemäßen Äquilibrierungsschritt wird bevorzugt Silazan (a3) eingesetzt.

Falls in der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens Silazan (a3) zugegeben wird, handelt es sich um Mengen von besonders
10 bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-Teilen, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-Teilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile des Gesamtgewichts an Siloxane (a1) und (a2).

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Äquilibrierungskatalysatoren kann es sich um beliebige, bisher bekannte Äquilibrierungskatalysatoren oder deren Mischungen handeln.

Beispiele für Äquilibrierungskatalysatoren sind Alkalihydroxide, insbesondere Kalium-, Rubidium- und Cäsiumhydroxid, Alkali-
20 alkoholate, quaternäre Ammoniumhydroxide, wie Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) oder dessen Pentahydrat, Tetrabutylammoniumhydroxid, Benzyltrimethylammoniumhydroxid, Benzyltriethylammoniumhydroxid, auch Mischungen daraus, als wässrige oder alkoholische Lösung, Benzyltrimethylammoniumbutylat, β -Hydroxy-
25 ethyltrimethylammonium-2-ethylhexanoat,

quaternäre Phosphoniumhydroxide, wie Tetramethylphosphoniumhydroxid, Tetraethylphosphoniumhydroxid, Tetra-n-butylphosphoniumhydroxid und Tri-n-butyl-3-[tris-(trimethylsiloxy)silyl]-n-propyl-phosphoniumhydroxid, deren Mischungen, sowie deren Sila-
30 nolate und Siloxanolate;

Alkali- und Ammoniumorganosilanolate wie die Kalium-, Rubidium-Caesium-, Tetramethyl-, Tetrabutyl- und Benzyltrimethyl-Ammono-

nium-Salze von Aminopropyldimethylsilanol, Aminomethyldimethylsilanol, Aminoalkyl- oder Aminoarylsilanol, welche aus den jeweiligen Alkali- oder Ammoniumhydroxiden und den entsprechenden Aminosilanen hergestellt werden können,

- 5 Alkalisiloxanolate und Ammoniumorganosiloxanolate, wie Kalium-, Rubidium- Caesium-, Tetramethyl-, Tetrabutyl- und Benzyltrimethyl-Ammonium-Salze von linearen Siloxandiolen oder Aminosiloxanolen, welche aus den jeweiligen Alkali- oder Ammoniumhydroxiden mit D-Cyclen, OH-Siloxanen oder Diaminoalkylsiloxanen hergestellt werden können, Benzyltrimethylammoniummethylsi-
- 10 loxanolat, und Phosphor-Stickstoff-Verbindungen. Alle Katalysatoren können in wasserfreier Form, aber auch in wässriger oder alkoholischer Lösung zugegeben werden, wobei die quartären Phosphonium- und Ammoniumhydroxide und deren Silanolate und Si-
- 15 loxanolate wie zum Beispiel wässriges TMAH, TMAH-Pentahydrat, TMAH-Aminopropyldimethylsilanolat und TMAH-Siloxanolat bevorzugt und TMAH-Pentahydrat, TMAH-Aminopropyldimethylsilanolat und TMAH-Siloxanolat besonders bevorzugt sind.

- 20 In der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Äquilibrierungskatalysatoren in Mengen von bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 0,01 bis 2 Gew.-Teilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Siloxan (a1) eingesetzt.

- 25 Die Äquilibrierungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird bevorzugt bei einer Temperatur von 60 bis 150°C, besonders bevorzugt von 80 bis 100°C, und dem Druck der umgebenden Atmosphäre, also 900 bis 1100 hPa, durchgeführt.

- 30 Die Äquilibrierungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens kann in Anwesenheit oder Abwesenheit von organischen Lösungsmitteln durchgeführt werden, bevorzugt in Abwesenheit von organischen

Lösungsmitteln. Falls Lösungsmittel eingesetzt werden, handelt es sich bevorzugt um aprotische gegenüber der Reaktionsmischung inerte Lösungsmittel.

- 5 Beispiele für gegebenenfalls eingesetzte organische Lösungsmittel sind Benzol, Toluol, Xylol, Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Ethylenglykoldimethylether, Ethylenglykoldiethylether, Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlorkohlenstoff, Heptan, Isooktan und Cyclohexan.

10

Falls in der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens organische Lösungsmittel eingesetzt werden, handelt es sich um Mengen von bevorzugt bis zu 5 bis 500 Gewichtsteilen, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf 100 Ge-

- 15 wichtsteile des Gesamtgewichts an Siloxane (a1) und (a2).

Die Äquilibrierungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird bevorzugt unter weitestgehendem Ausschluss von Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

20

Die Äquilibrierungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird bevorzugt in Inertgasatmosphäre, wie z.B. Stickstoff und Edelgase, bevorzugt Stickstoff oder Argon, durchgeführt.

- 25 Bei der Äquilibrierungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens werden im Wesentlichen lineare, endständige SiC-gebundene Aminogruppen aufweisende Organopolysiloxane (A) mit einer Viskosität von bevorzugt 10 bis 5000 mm²/s, besonders bevorzugt 25 bis 500 mm²/s, jeweils bei 25°C, erhalten.

30

Bei der Äquilibrierungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens werden im Wesentlichen lineare, endständige SiC-gebundene Aminogruppen aufweisende Organopolysiloxane (A) mit einem Silanol-Gehalt von bevorzugt 50 bis 5000 Gew.-ppm, besonders bevorzugt
5 100 bis 1000 Gew.-ppm, erhalten.

Der Silanolgehalt der Siloxane (A) kann in weiten Bereichen schwanken und beruht in erster Linie auf der Menge der in den Edukten bereits vorhandenen Silanolgruppen sowie auf nicht zu
10 vermeidende Feuchtigkeit in den Edukten und in den Katalysatoren, aus der unter SiOSi-Spaltung im Edukt Silanolgruppen entstehen.

Das im Äquilibrierungsschritt erhaltene Reaktionsgemisch kann
15 nach beliebigen und bisher bekannten Verfahren aufgearbeitet werden. Bevorzugt wird dabei der Äquilibrierungskatalysator deaktiviert und/oder abgetrennt. Gegebenenfalls eingesetztes organisches Lösungsmittel kann ganz oder teilweise destillativ entfernt werden. Diese Aufarbeitungsmaßnahmen können jedoch
20 auch - falls erwünscht - nach einem späteren Verfahrensschritt erfolgen.

Nach einer besonders bevorzugten Verfahrensweise des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nach Beendigung der Äquilibrierung
25 der Äquilibrierungskatalysator deaktiviert. Bei Verwendung von Ammonium- oder Phosphoniumsalzen bzw. deren Silanolaten oder Siloxanolaten als Katalysator wird die Reaktionsmischung bevorzugt thermisch behandelt, besonders bevorzugt mindestens eine oder mehrere Stunden auf 150°C erhitzt. Nach der Hälfte der
30 Dauer der thermischen Behandlung wird der Druck erst erniedrigt, vorzugsweise auf 500 bis 800 mbar, dann weiter erniedrigt, vorzugsweise auf 0,1 bis 10 mbar, wobei die Spaltprodukte

der Katalysatoren und weitere flüchtige Verbindungen abdestilliert werden. Anschließend wird die so erhaltene, trübe Reaktionsmischung filtriert, wobei die Filtration ggf. unter einem erhöhten Druck von bevorzugt 2 bis 5 bar erfolgen kann, wobei
5 eine klare, farblose Flüssigkeit erhalten wird. Falls erwünscht, kann die beschriebene Aufarbeitung auch dahingehend abgeändert werden, dass zuerst die (Druck-)Filtration durchgeführt wird und im Anschluss daran die Destillation. Bei Verwendung von anorganischen Alkalihydroxiden, deren Silanolaten oder
10 Siloxanolaten als Katalysator wird nach der Äquilibrierung die Reaktionsmischung mit anorganischen oder organischen Säuren oder mit CO₂ neutralisiert und die Salze anschließend filtriert, wobei die Filtration ggf. unter einem erhöhten Druck von
bevorzugt 2 bis 5 bar erfolgen kann, wobei man eine klare,
15 farblose Flüssigkeit erhält.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Aminogruppen und Si-gebundene Hydroxylgruppen aufweisende Organopolysiloxane mit Silazanen der Formel (IV) umgesetzt.

20

In der 2. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Silazan-Zugabe bevorzugt stöchiometrisch zum Wasser- und OH-Si-Gehalt des Aminogruppen und Si-gebundene Hydroxylgruppen aufweisendes Organopolysiloxans (A) oder im Überschuss. Besonders
25 bevorzugt wird Silazan (B) in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-Teilen, insbesondere 0,1 bis 6 Gew.-Teilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Aminogruppen und Si-gebundene Hydroxylgruppen aufweisendes Organopolysiloxan (A), eingesetzt.

30 Falls erwünscht kann die erfindungsgemäße Umsetzung mit Silazanen (B) in Anwesenheit von Katalysatoren durchgeführt werden,

wie z.B. Brönsted- oder Lewis-Säuren wie Essigsäure, Ammoniumchlorid oder alkoholische Salzsäure.

Falls die 2. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens in Anwesen-
5 heit von Katalysatoren durchgeführt wird, handelt es sich um
Mengen von bevorzugt 0,01 bis 20 Gewichtsteilen, besonders be-
vorzugt 0,1 bis 1 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf 100 Ge-
wichtsteile Aminogruppen und Si-gebundene Hydroxylgruppen auf-
weisendes Organopolysiloxan (A). In der 2. Stufe des erfin-
10 dungsgemäßen Verfahrens wird bevorzugt kein Katalysator einge-
setzt.

Die erfindungsgemäße Umsetzung mit Silazan (B) kann in Anwesen-
heit oder Abwesenheit von organischen Lösungsmitteln durchge-
15 führt werden. Falls Lösungsmittel eingesetzt werden, handelt es
sich bevorzugt um die gleichen, die auch in der Äquilibrierungs-
stufe eingesetzt werden können.

Falls die 2. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens in Anwesen-
20 heit organischer Lösungsmittel durchgeführt wird, handelt es
sich um Mengen von bevorzugt 5 bis 500 Gewichtsteilen, beson-
ders bevorzugt 10 bis 50 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf
100 Gewichtsteile Aminogruppen und Si-gebundene Hydroxylgruppen
aufweisendes Organopolysiloxan (A). In der 2. Stufe des erfin-
25 dungsgemäßen Verfahrens wird bevorzugt kein organisches Lö-
sungsmittel eingesetzt.

Die erfindungsgemäße Umsetzung mit Silazan (B) wird bevorzugt
bei einer Temperatur von 25 bis 90°C, besonders bevorzugt von
30 60 bis 80°C, und dem Druck der umgebenden Atmosphäre, also 900
bis 1100 hPa, durchgeführt.

Die erfindungsgemäße Umsetzung mit Silazan wird unter weitestgehendem Ausschluss von Luftfeuchtigkeit durchgeführt und wird bevorzugt in Inertgasatmosphäre, wie z.B. Stickstoff und Edelgase, bevorzugt Stickstoff oder Argon, durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich, semikontinuierlich und diskontinuierlich durchgeführt werden, wobei die diskontinuierliche Verfahrensweise bevorzugt ist.

10

Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Komponenten kann es sich jeweils um eine Art einer solchen Komponente wie auch um ein Gemisch aus mindestens zwei Arten einer jeweiligen Komponente handeln.

15

Das nach der erfindungsgemäßen Umsetzung mit Silazan erhaltene rohe Reaktionsgemisch kann direkt in die Ziellanwendung eingesetzt und weiterverarbeitet werden oder nach beliebigen und bisher bekannten Verfahren aufgearbeitet werden. Bei der Aufarbeitung wird bevorzugt eine sog. Vakuum-Entflüchtigung bei Temperaturen von 120 bis 175°C und einem Druck von 0,1 bis 5 mbar durchgeführt, bei der neben überschüssigem Silazan alle flüchtigen niedermolekularen Verbindungen wie z.B. niedermolekulare Aminoalkylsiloxane, Katalysator-Spaltprodukte, niedermolekulare D-Cyclen sowie organisches Lösungsmittel entfernt werden können.

Bei der erfindungsgemäßen Umsetzung mit Silazan werden im Wesentlichen lineare, endständige SiC-gebundene Aminogruppen aufweisende Organopolysiloxane mit einer Viskosität von bevorzugt 10 bis 20 000 mm²/s, besonders bevorzugt 10 bis 5000 mm²/s, jeweils bei 25°C, erhalten.

Die erfindungsgemäß hergestellten Organopolysiloxane sind bevorzugt transparent, farb- und geruchlos.

- 5 Die erfindungsgemäß hergestellten Organopolysiloxane haben einen Silanol-Gehalt von bevorzugt 0 bis 100 Gew.-ppm, besonders bevorzugt 0 bis 50 Gew.-ppm.

- Die erfindungsgemäß hergestellten, endständige SiC-gebundene Aminogruppen aufweisenden Organopolysiloxane weisen vorzugsweise Aminzahlen zwischen 160 und 0,03 mg KOH/g auf, wobei besonders bevorzugt Organopolysiloxane mit Aminzahlen zwischen 160 und 2,0 mg KOH/g hergestellt werden.
- 10

- 15 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Organopolysiloxane mit einem Gehalt an niedermolekularen Organocyclosiloxanen mit bis zu 9 Siliziumatomen von bevorzugt unter 1 Gew.-% erhalten.

- Die erfindungsgemäßen, endständige SiC-gebundene Aminogruppen aufweisenden Organopolysiloxane können überall dort eingesetzt werden, wo auch bisher bereits Aminosiloxane eingesetzt worden sind, wie z.B. als reine, streng difunktionelle sog. Building Blocks bei der Copolymerisation mit Diisocyanaten, Säureestern, Säurechloriden und Säureanhydriden, ggf. im Gemisch mit organischen Diaminen oder Diolen als Kettenverlängerer. Die so hergestellten Copolymere können als Kunststoffadditiv dienen oder als 100%-Material zu optisch hochtransparenten, elastischen Folien oder Bauteilen verarbeitet werden. Derartige Folien können unter anderem für elastische, lichtdurchlässige und optisch transparente Verklebungen von mineralischen oder organischen Gläsern mit Naturstein oder Photovoltaik-Zellen eingesetzt wer-
- 20
- 25
- 30

den. Des Weiteren besitzen solche Copolymere hervorragende release-Eigenschaften. Ferner können sie mit Epoxiden zu neuartigen Werkstoffen umgesetzt werden. Alle diese Copolymer-Anwendungen erfordern ein hohes Maß an Difunktionalität, um die hohen Polymerisationsgrade zu erreichen, die für gute Ziel-Eigenschaften der Copolymere unerlässlich sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass es sehr einfach in der Durchführung ist und die Kettenlänge gezielt eingestellt werden kann.

Des Weiteren hat das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil, dass es mit sehr gut reproduzierbaren Produktzusammensetzungen bevorzugt völlig silanol- und wasserfreie Produkte liefert, unabhängig von den Silanol- und Wassergehalten der eingesetzten Edukte.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass einfach verfügbare technische Rohstoffe eingesetzt und auf aufwändige Trocknungs- und Reinigungsschritte aller Edukte zu Beginn der Herstellung verzichtet werden kann, ebenso auf eine sorgfältige, wasserfreie Reaktionsführung.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt in den bevorzugt kurzen Reaktionszeiten bei einer variablen Reaktionsführung.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass die Molekulargewichtsverteilung der Organopolysiloxane konstant reproduzierbar ist.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Siloxane haben den Vorteil, dass sie hervorragend geeignet sind zum Einsatz als sog. Building Blocks in Copolymeren, bei denen es auf reproduzierbare, gleichbleibende Produkteigenschaften mit einem hohen Funktionalitätsgrad ankommt.

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich alle Angaben von Teilen und Prozentsätzen, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Sofern nicht anders angegeben, werden die folgenden Beispiele bei einem Druck der umgebenden Atmosphäre, also bei etwa 1000 hPa, und bei Raumtemperatur, also etwa 20°C bzw. einer Temperatur, die sich beim Zusammengeben der Reaktanden bei Raumtemperatur ohne zusätzliche Heizung oder Kühlung einstellt, durchgeführt. Alle in den Beispielen angeführten Viskositätsangaben sollen sich auf eine Temperatur von 25°C beziehen.

Herstellung von wasserfreiem Tetramethylammonium-3-Aminopropyl-dimethylsilanolat

In einen 250 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit einem Magnetrührer, Argoneinlass und Kühler mit Trockenrohr, wurden 12,4 g (0,05 Mol) 1,3-Bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxan, 18,1 g (88,12 mmol) Tetramethylammoniumhydroxid-pentahydrat und 30 ml Tetrahydrofuran gegeben. Die Mischung wurde unter Rückfluss unter Schutzgas-Atmosphäre für 5 Stunden erhitzt.

Beim langsamen Abkühlen fiel aus der gelb-braunen Mutterlauge ein weißer, kristalliner Niederschlag aus. Der Kolben wurde in ein Eisbad gestellt und der Feststoff anschließend abgesaugt. Man erhielt einen farblosen Feststoff, der 5 h bei einem Druck von 0,1 mbar. getrocknet wurde. Anschließend wurde er aus wasserfreiem THF umkristallisiert und über eine Schlenkfritte unter Schutzgas abgesaugt.

Das hygroskopische Produkt wurde bei Raumtemperatur in einem Exsikkator über Blaugel unter Argon aufbewahrt.

Beispiel 1

- 5 In einen 1000 ml-Dreihalsrundkolben mit Innenthermometer, mechanischem Rührer, Tropftrichter und Schutzgaseinlass wurden 600 g (= 4,73 mol) Octamethylcyclotetrasiloxan, 55,86 g (= 0,22 mmol) Bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxan und 0,6 g (= 3,3 mmol) Tetramethylammoniumhydroxid-Pentahydrat gegeben. Der Kolbeninhalt wurde 12 h lang mit einem Ölbad auf 80°C unter Rühren unter Argon als Schutzgas erhitzt.

- Ein Si-29-NMR der Mischung zeigte, dass das eingesetzte Bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxan zu 98 % umgesetzt war. Der Gehalt an Cyclosiloxanen betrug in der Reaktionsmischung ca. 15% der Ausgangsmenge.

- Danach wurde auf 150°C erhitzt und der Ansatz eine halbe Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde langsam und vorsichtig ein Vakuum von 800 hPa angelegt und unter langsamer Druckerniedrigung auf 10 hPa flüchtige Anteile abdestilliert.
- 20 Danach wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und bei einem Druck von 2 bar filtriert. Es wurden Aminosiloxane mit einer Viskosität von 50 mm²/s und einem Silanol-Gehalt 940 Gew.-ppm erhalten.

- 25 Anschließend wurden 20 g (= 87 mmol) 3-[(2,2-Dimethyl-1,2-azasilolidin-1-yl)(dimethyl)silyl]-1-propanamin (Azazyklus) zum Ansatz zugegeben und 30 min auf 80°C erhitzt. Danach wurde der Kolbeninhalt bei einem Druck von 1 mbar und 170°C in einem Kurzwegverdampfer entflüchtigt.

Man erhielt 552 g klares, farbloses Öl (84 % der theoretischen Ausbeute). Die durch Si-29-NMR ermittelte Molekülmasse des Produktes betrug 2854 g/mol (durchschnittlich 17,6 Si-Einheiten). Der Gehalt an Silanol-Gruppen betrug 15 Gew.-ppm.

5

Beispiel 2

Die in Beispiel 1 beschriebene Verfahrensweise wird wiederholt mit der Abänderung, dass anstelle von 55,86 g Bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxan 167,58 g (= 0,67 mol) Bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxan eingesetzt wurden.

10

Man erhielt 631 g klares, farbloses Öl (82 % der theoretischen Ausbeute). Die durch Si-29-NMR ermittelte Molekülmasse des Produktes betrug 1016 g/mol (durchschnittlich 12,6 Si-Einheiten). Der Gehalt an Silanol-Gruppen betrug 34 Gew.-ppm.

15

Beispiel 3

In einen 1000 ml-Dreihalsrundkolben mit Innenthermometer, mechanischem Rührer, Tropftrichter und Schutzgaseinlass wurden 31 g (= 0,104 mol) Octamethylcyclotetrasiloxan, 6,41 g (= 0,026 mol) Bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxan und 0,6 g (= 3,3 mmol) Tetramethylammoniumhydroxid-Pentahydrat gegeben. Der Kolbeninhalt wurde 2 Stunden lang mit einem Ölbad auf 80°C unter Rühren unter Argon als Schutzgas erhitzt, dabei trat eine deutliche Trübung ein. Anschließend wurden weitere 569 g (= 1,92 mol) Octamethylcyclotetrasiloxan und 0,6 g (= 3,3 mmol) Tetramethylammoniumhydroxid-Pentahydrat zugegeben und der Ansatz weitere 6 Stunden unter Rühren auf 80°C erhitzt.

20

25

Ein Si-29-NMR der Mischung zeigte, dass danach das eingesetzte Bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxan zu 95 % umgesetzt war.

30

Der Gehalt an Cyclosiloxanen betrug in der Reaktionsmischung ca. 10 % der Ausgangsmenge.

Danach wurde auf 150°C erhitzt und der Ansatz eine halbe Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde langsam und vorsichtig ein Vakuum von 800 hPa angelegt und unter langsamer Druckerniedrigung auf 10 mbar wurden flüchtige Anteile abdestilliert. Danach wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und bei einem Druck von 2 bar filtriert. Es wurden Aminosiloxane mit einer Viskosität von ca. 1000 mm²/s und einem Silanol-Gehalt von 1073 Gew.-ppm erhalten.

Anschließend wurden 20 g (= 87 mmol) 3-[(2,2-Dimethyl-1,2-azasilolidin-1-yl)(dimethyl)silyl]-1-propanamin (Azazyklus) zum Ansatz zugegeben und zwei Stunden auf 80°C erhitzt. Danach wurde der Kolbeninhalt bei einem Druck von 1 mbar und 170°C in einem Kurzwegverdampfer entflüchtigt.

Man erhielt 530 g klares, farbloses Öl (87 % der theoretischen Ausbeute). Die durch Si-29-NMR ermittelte Molekülmasse des Produktes betrug 21600 g/mol (durchschnittlich 289 Silicium-Einheiten). Der Gehalt an Silanol-Gruppen betrug 8 Gew.-ppm.

Vergleichsbeispiel 1

Zunächst wurden Octamethylcyclotetrasiloxan und Bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxan über eine Vigreux-Kolonne fraktioniert destilliert.

In einen 1000 ml-Dreihalsrundkolben mit Innenthermometer, mechanischem Rührer, Tropftrichter und Schutzgaseinlass wurden 31 g (= 0,104 mol) Octamethylcyclotetrasiloxan, 6,41 g (= 0,026 mol) Bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxan und 0,05 g (= 0,24

mmol) Tetramethylammonium-Aminopropyldimethylsilanolat gegeben. Der trübe Kolbeninhalt wurde 12 Stunden lang mit einem Ölbad auf 80°C unter Rühren unter Argon als Schutzgas erhitzt. Anschließend wurden weitere 569 g (= 1,92 mol) Octamethylcyclotetrasiloxan zugegeben und der Ansatz weitere 12 Stunden unter Rühren auf 80°C erhitzt.

Ein Si-29-NMR der Mischung zeigte, dass danach das eingesetzte Bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxan zu 95 % umgesetzt war. Der Gehalt an Cyclosiloxanen betrug in der Reaktionsmischung ca. 12 % der Ausgangsmenge.

Danach wurde auf 150°C erhitzt und der Ansatz eine halbe Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde langsam und vorsichtig ein Vakuum von 800 mbar angelegt und unter langsamer Druckerniedrigung auf 10 mbar flüchtige Anteile abdestilliert. Danach wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und bei einem Druck von 2 bar filtriert. Es wurden Aminosiloxane mit einer Viskosität von 1000 mm²/s und einem Silanol-Gehalt von 123 Gew.-ppm erhalten.

Danach wurde der Kolbeninhalt bei einem Druck von 1 mbar und 170°C in einem Kurzwegverdampfer entflüchtigt.

Man erhielt 490 g klares, farbloses Öl (81 % der theoretischen Ausbeute). Die durch Si-29-NMR ermittelte Molekülmasse des Produktes betrug 19800 g/mol (durchschnittlich 267 Si-Einheiten).

Der Gehalt an Silanol-Gruppen betrug 145 Gew.-ppm.

Beispiel 4

In einen 1000 ml-Dreihalsrundkolben mit Innenthermometer, mechanischem Rührer, Tropftrichter und Schutzgaseinlass wurden 139 g (49,1 mmol) α,β -Dihydroxypolydiorganosiloxan mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 38 Si-Einheiten mit einem OH-Si-Gehalt von ca. 12000 Gew.-ppm und einem Wassergehalt von

1540 Gew.-ppm und 108,30 g (365 mmol) Cyclo-Octamethyltetrasiloxan, 34 g (137 mmol) Bis(3-aminopropyl)tetramethyldi-silo-xan, 15,8 g (68,5 mmol) 3-[(2,2-Dimethyl-1,2-azasilolidin-1-yl)(dimethyl)silyl]-1-propanamin), 0,6 g (3,3
5 mmol) TMAH-Pentahydrat in einem 1000 ml-Kolben vereinigt und 6 h lang mit einem Ölbad auf 80°C unter Rühren unter Argon als Schutzgas erhitzt wurden. Der Ansatz wurde nach einigen Minuten trüb.

Nach 2 h Rührzeit wurden nochmals 300 g D4-Cyclen und weitere
10 0,6 g (= 3,3 mmol) TMAH-Pentahydrat zugegeben und der Ansatz weitere 6 h bei 80°C gerührt.

Ein Si-29-NMR der Mischung zeigte, dass das eingesetzte Bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxan zu 95 % umgesetzt war. Der Gehalt an Cyclosiloxanen betrug in der Reaktionsmischung ca. 12 %
15 der Ausgangsmenge.

Danach wurde bei Normaldruck auf 150°C erhitzt und der Ansatz eine halbe Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde langsam und vorsichtig ein Vakuum von 800 mbar angelegt und unter langsamer Erhöhung des Drucks auf 10 mbar flüchtige
20 Anteile abdestilliert. Danach wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und bei einem Druck von 2 bar filtriert. Es wurden Aminosiloxane mit einer Viskosität von 50 mm²/s und einem Silanol-Gehalt von 45 Gew.-ppm erhalten.

25 Anschließend wurden 20 g (= 87 mmol) 3-[(2,2-Dimethyl-1,2-azasilolidin-1-yl)(dimethyl)silyl]-1-propanamin (Azazyklus) zum Ansatz zugegeben und zwei Stunden auf 80°C erhitzt. Danach wurde der Kolbeninhalt bei einem Druck von 1 mbar und 170°C in einem Kurzwegverdampfer entflüchtigt.

30 Man erhielt 480 g klares, farbloses Öl (80 % der theoretischen Ausbeute). Die durch Si-29-NMR ermittelte Molekülmasse des Pro-

duktes betrug 2454 g/mol (durchschnittlich 32 Si-Einheiten).
Der Gehalt an Silanol-Gruppen betrug 5 Gew.-ppm.

Beispiel 5

- 5 In einen 1000 ml-Dreihalsrundkolben mit Innenthermometer, mechanischem Rührer, Tropftrichter und Schutzgaseinlass wurde eine Mischung aus 20,3 g (7,16 mmol) α,β -Dihydroxypolydiorganosiloxan mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 38 Si-Einheiten mit einem OH-Si-Gehalt von ca. 12000 Gew.-ppm und einem
10 Wassergehalt von 1540 Gew.-ppm, 11,78 g (39,8 mmol) Cyclo-Octamethyltetrasiloxan, 4,42 g (17,8 mmol) Bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxan, 2,05 g (8,9 mmol) 3-[(2,2-Dimethyl-1,2-azasilolidin-1-yl)(dimethyl)silyl]-1-propanamin, 1 g (4,9 mmol) wasserfreies Tetramethylammonium-3-Aminopropyldimethylsilanolat
15 gegeben und 2 h lang mit einem Ölbad auf 80°C unter Rühren unter Argon als Schutzgas erhitzt. Anschließend wurden weitere 561 g (= 1,89 mol) Octamethylcyclotetrasiloxan und 1 g (4,9 mmol) wasserfreies Tetramethylammonium-3-Aminopropyldimethylsilanolat zugegeben und der Ansatz weitere 6 Stunden
20 unter Rühren auf 80°C erhitzt.

Ein Si-29-NMR der Mischung zeigte, dass danach das eingesetzte Bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxan zu 95% und das 3-[(2,2-Dimethyl-1,2-azasilolidin-1-yl)(dimethyl)silyl]-1-propanamin vollständig umgesetzt war. Der Gehalt an Cyclosiloxanen betrug
25 in der Reaktionsmischung ca. 10 % der Ausgangsmenge.

Danach wurde bei Normaldruck auf 150°C erhitzt und der Ansatz eine halbe Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde langsam und vorsichtig ein Druck von 800 mbar angelegt und unter langsamer Erhöhung des Vakuums auf 10 mbar flüchtige
30 Anteile abdestilliert. Danach wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und bei einem Druck von 2 bar filtriert. Es wur-

den Aminosiloxane mit einer Viskosität von ca. 1000 mm²/s und einem Silanol-Gehalt von 22 Gew.-ppm erhalten.

Anschließend wurden 10 g (= 48 mmol) 3-[(2,2-Dimethyl-1,2-azasilolidin-1-yl)(dimethyl)silyl]-1-propanamin zugegeben und zwei
5 Stunden auf 80°C erhitzt. Danach wurde der Kolbeninhalt bei einem Druck von 1 mbar und 170°C in einem Kurzwegverdampfer entflüchtigt.

Man erhielt 475 g klares, farbloses Öl (79 % der theoretischen Ausbeute). Die durch Si-29-NMR ermittelte Molekülmasse des Pro-
10 duktes betrug 22605 g/mol (durchschnittlich 304 Si-Einheiten). Der Gehalt an Silanol-Gruppen betrug 15 Gew.-ppm.

Beispiel 6

Die in Beispiel 1 beschriebene Arbeitsweise wurde wiederholt
15 mit der Änderung, dass die Äquilibrierung bei einer Temperatur von 110°C und einem Druck von 300 mbar durchgeführt wurde, wobei mit einer Destillationsbrücke dabei kontinuierlich flüchtige Anteile aus der Mischung entfernt wurden, und die Umsetzung mit 3-[(2,2-Dimethyl-1,2-azasilolidin-1-yl)(dimethyl)silyl]-1-
20 propanamin vor der Druckfiltration bei 2 bar und unter Zugabe von 50 mg wasserfreiem NH₄Cl erfolgte.

Man erhielt 575 g eines klaren, farblosen Öls (85 % der theoretischen Ausbeute). Die durch Si-29-NMR ermittelte Molekülmasse
25 des Produktes betrug 2731 g/mol (durchschnittlich 35,7 Si-Einheiten). Der Gehalt an Silanol-Gruppen betrug 3 Gew.-ppm.

Im NMR waren keine MeOSi-Gruppen detektierbar, mit Me gleich Methylgruppe.

30 Beispiel 7

Die in Beispiel 2 beschriebene Arbeitsweise wurde wiederholt mit der Änderung, dass die Äquilibrierung bei einer Temperatur von 110°C und einem Druck von 300 mbar durchgeführt wurde, wobei mit einer Destillationsbrücke dabei kontinuierlich flüchtige
5 ge Anteile aus der Mischung entfernt wurden, und die Umsetzung mit 3-[(2,2-Dimethyl-1,2-azasilolidin-1-yl) (dimethyl)silyl]-1-propanamin vor der Druckfiltration bei 2 bar und unter Zugabe von 50 mg wasserfreiem NH_4Cl erfolgte.

10 Man erhielt 654 g eines klaren, farblosen Öls (83 % der theoretischen Ausbeute). Die durch Si-29-NMR ermittelte Molekülmasse des Produktes betrug 1073 g/mol (durchschnittlich 13,0 Si-Einheiten). Der Gehalt an Silanol-Gruppen betrug 4 Gew.-ppm.

Im NMR waren keine MeOSi-Gruppen detektierbar, mit Me gleich
15 Methylgruppe.

Beispiel 8

Die in Beispiel 3 beschriebene Arbeitsweise wurde wiederholt mit der Änderung, dass die Äquilibrierung bei einer Temperatur
20 von 110°C und einem Druck von 300 mbar durchgeführt wurde, wobei mit einer Destillationsbrücke dabei kontinuierlich flüchtige Anteile aus der Mischung entfernt wurden, und die Umsetzung mit 3-[(2,2-Dimethyl-1,2-azasilolidin-1-yl) (dimethyl)silyl]-1-propanamin vor der Druckfiltration bei 2 bar und unter Zugabe
25 von 50 mg wasserfreiem NH_4Cl erfolgte.

Man erhielt 520 g eines klaren, farblosen Öls (83 % der theoretischen Ausbeute). Die durch Si-29-NMR ermittelte Molekülmasse des Produktes betrug 20950 g/mol (durchschnittlich 281,4 Si-
30 Einheiten). Der Gehalt an Silanol-Gruppen betrug 11 Gew.-ppm.

Im NMR waren keine MeOSi-Gruppen detektierbar, mit Me gleich Methylgruppe.

Beispiel 9

- 5 Die in Beispiel 6 beschriebene Arbeitsweise wurde wiederholt mit der Änderung, dass anstelle von 600 g Octamethylcyclotetrasiloxan 600 g α,ω -Dihydroxypolydiorganosiloxan mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 29,3 Si-Einheiten mit einem OH-Si-Gehalt von ca. 15500 ppm und einem Wassergehalt von 140 ppm
10 eingesetzt wurden.

Man erhielt 548 g eines klaren, farblosen Öls (81 % der theoretischen Ausbeute). Die durch Si-29-NMR ermittelte Molekülmasse des Produktes betrug 2762 g/mol (durchschnittlich 35,9 Si-Einheiten). Der Gehalt an Silanol-Gruppen betrug 6 Gew.-ppm.
15

Im NMR waren keine MeOSi-Gruppen detektierbar, mit Me gleich Methylgruppe.

Beispiel 10

- 20 Die in Beispiel 8 beschriebene Arbeitsweise wurde wiederholt mit der Änderung, dass anstelle von 31 g Octamethylcyclotetrasiloxan 31 g α,ω -Dihydroxypolydiorganosiloxan mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 29,3 Si-Einheiten mit einem OH-Si-Gehalt von ca. 15500 ppm und einem Wassergehalt von 140 ppm
25 eingesetzt wurden.

Man erhielt 515 g eines klaren, farblosen Öls (82 % der theoretischen Ausbeute). Die durch Si-29-NMR ermittelte Molekülmasse des Produktes betrug 22397 g/mol (durchschnittlich 298,7 Si-Einheiten). Der Gehalt an Silanol-Gruppen betrug 2 Gew.-ppm.
30

Im NMR waren keine MeOSi-Gruppen detektierbar, mit Me gleich Methylgruppe.

Beispiel 11

- 5 In einen 2000 ml-Dreihalsrundkolben mit Innenthermometer, mechanischem Rührer, Tropftrichter und Schutzgaseinlass wurden 369 g (169 mmol) α,ω -Dihydroxypolydiorganosiloxan mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 29 Si-Einheiten, einem OH-Si-Gehalt von ca. 15540 Gew.-%ppm und einem Wassergehalt von 140
10 Gew.-%ppm vorgelegt.

Dazu wurden 115,2 g Destillat aus der KWD-Entflüchtigung ähnlicher Equilibrier-Ansätze gegeben, das laut NMR-Analytik aus einem Gemisch aus

- 73,8 g (0,3 mol) Bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxan,
- 15 • 32,8 g (0,44 mol) eines Gemisches aus cyclischen Methylsiloxanen enthaltend überwiegend D4-D6-Cyclen und
- 8,6 g (0,037 mol) 3-[(2,2-Dimethyl-1,2-azasilolidin-1-yl)(dimethyl)silyl]-1-propanamin

bestand.

20

Nach Zugabe von 50 mg wasserfreiem NH_4Cl wurde unter Rühren 30 Minuten mit einem Ölbad auf 80°C unter Argon als Schutzgas erhitzt.

- Der Tropftrichter wurde durch eine Destillationsbrücke ersetzt,
25 1 g (5,5 mmol) TMAH-Pentahydrat zugegeben und der Ansatz 2 h lang unter einem Druck von 300 mbar unter Rühren mit einem Ölbad auf 110°C erhitzt.

- Anschließend wurde die Apparatur mit Argon auf Normaldruck gebracht, 515 g (0,24 mol) α,ω -Dihydroxypolydiorganosiloxan sowie
30 1 g (5,5 mmol) TMAH-Pentahydrat zugegeben und die Mischung 2 h

lang unter einem Druck von 300 mbar unter Rühren mit einem Ölbad auf 110°C erhitzt.

Die Apparatur wurde mit Argon als Schutzgas auf Normaldruck gebracht und 30 Minuten auf 150°C unter Rühren erhitzt. Anschließend wurde langsam und vorsichtig ein Druck von 800 mbar angelegt und unter langsamer Erniedrigung des Drucks auf 10 mbar flüchtige Anteile abdestilliert. Die anfallenden Destillate wurden verworfen.

Die Apparatur wurde mit Argon als Schutzgas auf Normaldruck gebracht und auf 80°C abgekühlt. Dann wurden 50 mg (0,93 mmol) wasserfreies NH_4Cl sowie 20 g (87 mmol) 3-[(2,2-Dimethyl-1,2-azasilolidin-1-yl)(dimethyl)silyl]-1-propanamin zugegeben und 30 min bei dieser Temperatur gerührt.

Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und bei einem Druck von 2 bar filtriert.

Das Filtrat wurde bei einem Druck von 1 mbar und 170°C in einem Kurzwegverdampfer (KWD) entflüchtigt.

Man erhielt dabei 846 g eines klaren, farblosen Öls (83 % der theoretischen Ausbeute). Die durch Si-29-NMR ermittelte Molekülmasse des Produktes betrug 2943 g/mol (durchschnittlich 38,6 Si-Einheiten). Der Gehalt an Silanol-Gruppen betrug 6 Gew.-%. Im Si-29-NMR waren keine MeOSi-Gruppen nachweisbar, mit Me gleich Methylgruppe.

Das Destillat aus der KWD-Entflüchtigung wurde gesammelt und in analog durchgeführten Ansätzen wieder eingesetzt.

Beispiel 12

Beispiel 11 wurde wiederholt mit der Änderung, dass die gesamte Menge an α,ω -Dihydroxypolydiorganosiloxan (884 g = 2,48 mol) zu Beginn der Umsetzung in einer Portion zum Destillat aus der

KWD-Entflüchtigung gegeben wurde. Nach Zugabe von 50 mg (0,93 mmol) wasserfreiem NH_4Cl wurde unter Rühren 30 Minuten mit einem Ölbad auf 80°C unter Argon als Schutzgas erhitzt.

Anschließend wurde der Tropftrichter durch eine Destillationsbrücke ersetzt, 2 g (11 mmol) TMAH-Pentahydrat zugegeben und der Ansatz 2 h lang unter einem Druck von 300 mbar unter Rühren mit einem Ölbad auf 110°C erhitzt.

Man erhielt 806 g eines klaren, farblosen Öls (78 % der theoretischen Ausbeute). Die durch Si-29-NMR ermittelte Molekülmasse des Produktes betrug 3046 g/mol (durchschnittlich 40 Si-Einheiten). Der Gehalt an Silanol-Gruppen betrug 9 Gew.-ppm.

Im Si-29-NMR waren keine MeOSi-Gruppen nachweisbar, mit Me gleich Methylgruppe.

Das Destillat aus der KWD-Entflüchtigung wurde gesammelt und in analog durchgeführten Ansätzen wieder eingesetzt.

Beispiel 13

Der Ansatz nach Beispiel 11 wurde wiederholt mit der Änderung, dass die Zugabemengen an α,ω -Dihydroxypolydiorganosiloxan 184 g (84 mmol) und 758 g (0,424 mol) betrugen. Die Zugabemenge an Entflüchtigungsdestillat war 57,5 g. Die Destillat-Zusammensetzung wurde mittels NMR analysiert und es bestand aus einem Gemisch aus

- 36,82 g (148 mmol) Bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxan,
- 16,35 g (219 mmol) eines Gemisches aus cyclischen Methylsiloxanen enthaltend überwiegend D4-D6-Cyclen und
- 4,29 g (18 mmol) 3-[(2,2-Dimethyl-1,2-azasilolidin-1-yl)(dimethyl)silyl]-1-propanamin.

Man erhielt 865 g eines klaren, farblosen Öls (85 % der theoretischen Ausbeute). Die durch Si-29-NMR ermittelte Molekülmasse des Produktes betrug 5913 g/mol (durchschnittlich 78,6 Si-Einheiten). Der Gehalt an Silanol-Gruppen betrug 0 Gew.-%ppm.

- 5 Im Si-29-NMR waren keine MeOSi-Gruppen nachweisbar, mit Me gleich Methylgruppe.

Das Destillat aus der KWD-Entflüchtigung wurde gesammelt und in analog durchgeführten Ansätzen wieder eingesetzt.

10

Beispiel 14

Der Ansatz nach Beispiel 11 wurde wiederholt mit der Änderung, dass die Zugabemengen an α,ω -Dihydroxypolydiorganosiloxan 55,3 g (25 mmol) und 927 g (0,424 mol) betrugen. Die Zugabe-Menge an
15 Entflüchtigungsdestillat betrug 17,25 g. Dessen Zusammensetzung wurde mittels NMR analysiert. Es bestand aus einem Gemisch aus

- 11,05 g (44 mmol) Bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxan,
- 4,91 g (66 mmol) eines Gemisches aus cyclischen Methylsiloxanen enthaltend überwiegend D4-D6-Cyclen und
- 20 • 1,29 g (5,6 mmol) 3-[(2,2-Dimethyl-1,2-azasilolidin-1-yl)(dimethyl)silyl]-1-propanamin.

Man erhielt 877 g eines klaren, farblosen Öls (86 % der theoretischen Ausbeute). Die durch Si-29-NMR ermittelte Molekülmasse des Produktes betrug 19930 g/mol (durchschnittlich 268 Si-Einheiten). Der Gehalt an Silanol-Gruppen betrug 13 Gew.-%ppm.
25

Im Si-29-NMR waren keine MeOSi-Gruppen nachweisbar, mit Me gleich Methylgruppe.

Das Destillat aus der KWD-Entflüchtigung wurde gesammelt und in
30 analog durchgeführten Ansätzen wieder eingesetzt.

Beispiel 15

In einen 4000 ml-Dreihalsrundkolben mit Innenthermometer, mechanischem Rührer, Tropftrichter, Rückflusskühler und Schutzgaseinlass wurden 1236 g (0,530 mol) α,ω -Dihydroxypolydiorganosiloxan mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 31 Siloxaneinheiten, einem OH-Si-Gehalt von ca. 14570 Gew.-ppm und einem Wassergehalt von 250 Gew.-ppm, 255,5 g (1,7347 mol) 3-(Methoxydimethylsilyl)propylamin und 50 mg (0,93 mmol) wasserfreies NH_4Cl vorgelegt.

Dazu wurden 50 ml (2,78 mol) destilliertes Wasser zugetropft. Anschließend wurde unter Rühren 10 Minuten lang mit einem Ölbad auf 80°C unter Argon als Schutzgas erhitzt.

Der Tropftrichter wurde durch eine Destillationsbrücke ersetzt, 8 g (22 mmol) TMAH-Pentahydrat zugegeben und mit einem Ölbad auf 110°C erhitzt. Parallel wurde der Druck schrittweise auf 300 mbar erniedrigt und 2 h unter diesen Bedingungen gerührt.

Anschließend wurde die Apparatur mit Argon auf Normaldruck gebracht, 1508 g (0,646 mol) α,ω -Dihydroxypolydiorganosiloxan und 4 g (11 mmol) TMAH-Pentahydrat zugegeben und die Mischung weitere 2 h lang unter einem Druck von 300 mbar unter Rühren mit einem Ölbad auf 110°C erhitzt. Das dabei anfallende Destillat wurde verworfen.

Die Apparatur wurde mit Argon als Schutzgas auf Normaldruck gebracht und 30 Minuten auf 150°C unter Rühren erhitzt. Anschließend wurde langsam und vorsichtig ein Druck von 800 mbar angelegt und unter langsamer Erniedrigung des Drucks auf 10 mbar flüchtige Anteile abdestilliert. Alle bisher angefallenen Destillate wurden verworfen. Es wurden 2494 g eines Öls erhalten.

Die Apparatur wurde mit Argon als Schutzgas auf Normaldruck gebracht und auf 80°C abgekühlt. Dann wurden 50 mg (0,93 mmol) wasserfreies NH_4Cl sowie 20 g (= 87 mmol) 3-[(2,2-Dimethyl-1,2-

azasilolidin-1-yl) (dimethyl)silyl]-1-propanamin zugegeben und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und bei einem Druck von 2 bar filtriert.

- 5 Das klare farblose Filtrat wurde bei einem Druck von 1 mbar und 170°C in einem Kurzwegverdampfer (KWD) entflüchtigt.

Man erhielt dabei 2420 g eines klaren, farblosen Öls (77 % der theoretischen Ausbeute). Die durch Si-29-NMR ermittelte Molekülmasse des Produktes betrug 3234 g/mol (durchschnittlich 42
10 Si-Einheiten). Der Gehalt an Silanol-Gruppen betrug 10 Gew.-ppm.

Im Si-29-NMR waren keine MeOSi-Gruppen nachweisbar, mit Me gleich Methylgruppe.

- Das Destillat aus der KWD-Entflüchtigung wurde gesammelt und in
15 analog durchgeführten Ansätzen wieder eingesetzt.

Patentansprüche

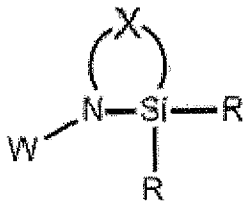
1. Verfahren zur Herstellung von Aminogruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, dadurch gekennzeichnet, dass

- 5 (A) Aminogruppen und Si-gebundene Hydroxylgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen, erhältlich durch Äquilibrierung von im Wesentlichen linearen, endständige SiC-gebundene Aminogruppen aufweisenden Organopolysiloxanen mit im Wesentlichen linearen, endständige Si-gebundene Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen und/oder Cyclosiloxanen in Anwesenheit von
- 10 Äquilibrierungskatalysatoren,

mit

(B) Silazanen der Formel

(IV)



- 15 umgesetzt werden, wobei

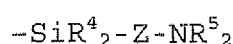
W Wasserstoffatom, einwertigen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest oder Organosilylrest bedeutet,

R gleich oder verschieden sein kann und einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest oder Organyloxyrest

- 20 bedeutet und

X einen zweiwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der durch Sauerstoff- oder Stickstoffatome unterbrochen sein kann.

- 25 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Rest W um Organosilylreste der Formel



(V)

handelt, wobei

R^4 gleich oder verschieden sein kann und eine für R angegebene Bedeutung hat,

- 5 R^5 gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom oder einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet und
 Z einen zweiwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der durch Sauerstoff- oder Stickstoffatome unterbrochen sein kann.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass

in einer 1. Stufe

- 15 (a1) im Wesentlichen lineare, endständige SiC-gebundene Aminogruppen aufweisende Organopolysiloxane
 mit
 (a2) im Wesentlichen linearen, endständige Si-gebundene Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen
 20 und/oder Cyclosiloxanen

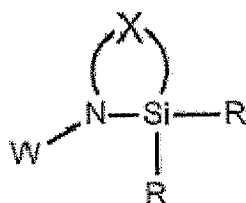
in Anwesenheit von Äquilibrierungskatalysatoren umgesetzt werden und

in einer 2. Stufe

- die so erhaltenen Aminogruppen und Si-gebundene Hydroxylgruppen
 25 aufweisenden Organopolysiloxane (A) mit

(B) Silazanen der Formel

(IV)



umgesetzt werden, wobei

W Wasserstoffatom, einwertigen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest oder Organosilylrest bedeutet,

R gleich oder verschieden sein kann und einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest oder Organyloxyrest bedeutet und

X einen zweiwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der durch Sauerstoff- oder Stickstoffatome unterbrochen sein kann.

10

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass in der 1. Stufe zusätzlich zu den Siloxanen (a1) und (a2) Silazane (a3) eingesetzt werden.

15 5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass Silazan (a3) in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-Teilen, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-Teilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile des Gesamtgewichts an Siloxane (a1) und (a2), eingesetzt wird.

20

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den im Wesentlichen linearen, endständige Aminogruppen aufweisenden Organopolysiloxanen (a1) um Siloxane der Formel

25
$$R^6HN-Y-[SiR^1_2O]_nSiR^1_2-Y-NHR^6 \quad (I)$$

handelt, wobei

R^1 gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet,

R^6 gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom oder

30 einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet,

Y gleich oder verschieden sein kann und einen zweiwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet und n eine ganze Zahl von größer oder gleich 1 ist.

- 5 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (a2) Cyclosiloxane eingesetzt werden.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7,
10 dadurch gekennzeichnet, dass die Äquilibrierungsstufe bei einer Temperatur von 60 bis 150°C durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass Silazan (B) in Mengen von 0,1 bis
15 10 Gew.-Teilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Aminogruppen und Si-gebundene Hydroxylgruppen aufweisendes Organopolysiloxan (A), eingesetzt wird.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9,
20 dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung mit Silazan (B) bei einer Temperatur von 25 bis 90°C durchgeführt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/066618

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G77/26 C08G77/452

ADD.

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 406 950 B1 (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND [DE]) 16 February 2005 (2005-02-16) claim 2	1
A	EP 1 412 416 B1 (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND [DE]) 29 September 2004 (2004-09-29) claim 1	1
A	US 5 461 134 A (LEIR CHARLES M [US] ET AL) 24 October 1995 (1995-10-24) cited in the application claim 2	1



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

17 May 2010

Date of mailing of the international search report

01/06/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lentz, Christian

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/066618

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1406950	B1	16-02-2005	CN 1529725 A	15-09-2004
			DE 10134634 A1	06-02-2003
			WO 03008485 A1	30-01-2003
			EP 1406950 A1	14-04-2004
			JP 3899341 B2	28-03-2007
			JP 2004535503 T	25-11-2004
			US 2004236056 A1	25-11-2004
EP 1412416	B1	29-09-2004	CN 1537128 A	13-10-2004
			DE 10137855 A1	27-02-2003
			WO 03014194 A1	20-02-2003
			EP 1412416 A1	28-04-2004
			JP 3999739 B2	31-10-2007
			JP 2004536954 T	09-12-2004
			PL 365479 A1	10-01-2005
			US 2004210024 A1	21-10-2004
US 5461134	A	24-10-1995	US 5512650 A	30-04-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/066618

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08G77/26 C08G77/452

ADD.

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 406 950 B1 (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND [DE]) 16. Februar 2005 (2005-02-16) Anspruch 2	1
A	EP 1 412 416 B1 (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND [DE]) 29. September 2004 (2004-09-29) Anspruch 1	1
A	US 5 461 134 A (LEIR CHARLES M [US] ET AL) 24. Oktober 1995 (1995-10-24) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 2	1

☐ 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

17. Mai 2010

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

01/06/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lentz, Christian

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/066618

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1406950	B1	16-02-2005	CN	1529725 A	15-09-2004
			DE	10134634 A1	06-02-2003
			WO	03008485 A1	30-01-2003
			EP	1406950 A1	14-04-2004
			JP	3899341 B2	28-03-2007
			JP	2004535503 T	25-11-2004
			US	2004236056 A1	25-11-2004
EP 1412416	B1	29-09-2004	CN	1537128 A	13-10-2004
			DE	10137855 A1	27-02-2003
			WO	03014194 A1	20-02-2003
			EP	1412416 A1	28-04-2004
			JP	3999739 B2	31-10-2007
			JP	2004536954 T	09-12-2004
			PL	365479 A1	10-01-2005
US 5461134	A	24-10-1995	US	5512650 A	30-04-1996