



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) DD (11) 236 234 A3

4(51) C 08 G 77/12
C 08 G 77/38

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 08 G / 255 443 5

(22) 06.10.83

(45) 04.06.86

(71) siehe (72)

(72) Köhler, Bernd, Dipl.-Ing., 8401 Leckwitz, Sandbergstraße 9; Pleschnick, Wolf, Dipl.-Chem.; Schurig, Gabriele, Dipl.-Chem.; Tschernko, Günther, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Hamann, Horst, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von neutralen, niedrigviskosen Methylhydrogenpolysiloxanen

(57) Die Erfindung betrifft die Herstellung von neutralen, niedrigviskosen Methylhydrogenpolysiloxanen, die insbesondere frei von SiCl-Gruppen sind. Dieses Ziel wird durch eine dreistufige, kontinuierliche Nachbehandlung erreicht, wobei die letzte Verfahrensstufe in schwach alkalischer NaCl-Lösung durchgeführt wird. Die gewonnenen Produkte finden Anwendung bei der Imprägnierung von Textilien oder Pelzen, für den Bautenschutz, zur Glashydrophobierung sowie zur Herstellung von Kautschuk (z. B. als Vernetzer) bzw. Silikonserzeugnissen.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von neutralen, niedrigviskosen, SiCl-Gruppen freien, mit Trimethylsiloxy-Gruppen endblockierten Methylhydrogenpolysiloxanen durch Hydrolyse von Methylhydrogendichlorsilan und Trimethylchlorsilan sowie anschließender Nachbehandlung, **dadurch gekennzeichnet**, daß die durch Hydrolyse erhaltenen Polysiloxane einer dreistufigen Nachbehandlung bei 288 K bis 303 K unterzogen werden, wobei in der ersten Verfahrensstufe die vom wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Hydrolysemedium abgetrennten Polysiloxane und wäßrige, schwach alkalische Kochsalzlösung aus der dritten Verfahrensstufe im Massenverhältnis 5 zu 2 bis 10 zu 2 in einem Behälter kontinuierlich unter Aufrechterhaltung eines HCl-Gehaltes von 0,1 bis 1,0 Ma.-% gemischt und gerührt werden, in der zweiten Verfahrensstufe die vom wäßrigen Medium abgetrennten Polysiloxane aus der ersten Verfahrensstufe und wäßrige, schwach alkalische Kochsalzlösung aus der dritten Verfahrensstufe im Massenverhältnis 5 zu 1 bis 10 zu 1 in einem Behälter kontinuierlich unter Aufrechterhaltung eines HCl-Gehaltes von weniger als 0,1 Ma.-% zugeführt und mittels einer Umwälzpumpe intensiv gemischt werden und in der dritten Verfahrensstufe das Gemisch aus der zweiten Verfahrensstufe und alkalische Kochsalzlösung mit einem Gehalt von 10 bis 20 Ma.-% NaCl und 0,1 bis 0,4 Ma.-% NaHCO₃ im Massenverhältnis 6 zu 2 bis 11 zu 2 gemeinsam kurzzeitig kontinuierlich durch eine Mischstrecke geleitet werden, wonach anschließend die neutralen, niedrigviskosen Polysiloxane frei von SiCl-Gruppen gewonnen werden und die wäßrige, noch alkalische Kochsalzlösung der ersten bzw. zweiten Verfahrensstufe zugeleitet wird.
2. Verfahren gemäß Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß in der ersten Verfahrensstufe die mittlere Verweilzeit 150 Minuten beträgt.
3. Verfahren gemäß Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß in der zweiten Verfahrensstufe die mittlere Verweilzeit 150 Minuten beträgt.
4. Verfahren gemäß Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß in der dritten Verfahrensstufe als wäßriges Medium eine schwach alkalische Kochsalzlösung vorliegt und die Verweilzeit etwa 1 Minute beträgt.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Herstellung von neutralen, niedrigviskosen Methylhydrogenpolysiloxanen, die insbesondere frei von SiCl-Gruppen sind.

Die gewonnenen Produkte finden Anwendung bei der Imprägnierung von Textilien oder Pelzen, für den Bautenschutz, zur Glashydrophobierung sowie zur Herstellung von Kautschuk (z. B. als Vernetzer) bzw. in Silikonerezeugnissen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Aus der Literatur sind zahlreiche Verfahren zur Herstellung von Organopolysiloxanen bekannt. Dabei sind sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich arbeitende Verfahren genannt, von denen viele bei höheren Temperaturen und mit Zusätzen an verschiedenen organischen Lösungsmitteln zum Hydrolysemedium durchgeführt werden.

Verfahren, die bei höheren Temperaturen durchgeführt werden, sind für die Herstellung von Methylhydrogenpolysiloxanen nicht geeignet, da die SiH-Bindung gegen höhere Temperaturen nicht beständig ist. Da die SiH-Bindung sowohl im alkalischen als auch im sauren Medium angegriffen wird, sind kurze Kontaktzeiten zwischen Polysiloxan und Reaktionsmedium erstrebenswert (W. NOLL, Chemie und Technologie der Silikone). So wird in der DE-AS 1 195 752 ein kontinuierliches Verfahren zur Hydrolyse von SiH-haltigen Organochlorsilanen beschrieben, bei dem sich im Hydrolysekreislauf ein Vorabscheider befindet, aus dem die öereichere Schicht in einen Hauptabscheider läuft und die öärmere Schicht in den Kreislauf zurückgeführt wird. Dadurch wird die Kontaktzeit zwischen dem Reaktionsprodukt und den Reaktionspartnern verkürzt. Das sich im Hauptabscheider sammelnde Öl hat eine Säurezahl von 0,04 mg KOH/g und soll nach einmaligem kontinuierlichem Waschen mit NaCl-Lösung neutral sein. Es wird angegeben, daß ohne Verwendung dieses Vorabscheiders ein kontinuierliches Waschen nicht möglich ist. Aussagen über aufgetretene Trennverluste und Qualitätsparameter werden nicht getroffen.

Kurze Kontaktzeiten bei der Hydrolyse und beim Neutralwaschen haben neben dem Vorteil einer Schohung der SiH-Bindung den Nachteil, daß die erhaltenen Produkte noch restliche SiCl-Bindungen enthalten, die sich störend bei der weiteren Verarbeitung auswirken.

Diskontinuierliche Verfahren haben den Nachteil, daß sie eine schlechtere Raum-Zeit-Ausbeute bedingen und der Zusatz von Lösungsmitteln zum Hydrolysemedium unerlässlich ist, um bei der Verwendung von SiH-haltigen Chlorsilanen Gelbildung zu unterdrücken. Ein solches Verfahren beschreibt die DE-AS 1 125 180. Hier erfolgt auch das nachfolgende Waschen des Polysiloxans diskontinuierlich.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist, ein durchgängiges und nur mit geringem apparativen Aufwand arbeitendes, kontinuierlich ablaufendes, großtechnisches Verfahren zur Herstellung von neutralen, niedrigviskosen Methylhydrogenpolysiloxanen mit hoher Lagerstabilität und verbesserten Verarbeitungseigenschaften zu erarbeiten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Methylhydrogenpolysiloxanen zu erarbeiten, das den Restgehalt an SiCl-Gruppen unter Erhaltung der SiH-Gruppen maximal senkt und damit Gelbildung und Bildung stabiler Emulsionen unterbindet.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Polysiloxane einer gezielten, dreistufigen Nachbehandlung unterworfen werden.

Durch Hydrolyse von Trimethylchlorsilan und Methylhydrogendichlorsilan (Massenverhältnis 1 zu 15 bis 1 zu 25) erhaltene Methylhydrogenpolysiloxane werden, abgetrennt vom wäßrigen bzw. wäßrig-alkoholischen Hydrolysemedium, gemeinsam mit aus der dritten Verfahrensstufe kommender, wäßriger, NaHCO_3 -haltiger 10- bis 20%iger NaCl -Lösung im Massenverhältnis 5 zu 2 bis 10 zu 2 der ersten Verfahrensstufe, einem Rührwerksbehälter, kontinuierlich zugeführt. Die Polysiloxane und die NaHCO_3 -haltige NaCl -Lösung aus der dritten Verfahrensstufe werden im Rührwerksbehälter im Temperaturbereich von 288 K bis 303 K unter Aufrechterhaltung eines HCl -Gehaltes von 0,1 bis 1,0 Ma.-% schonend vermischt. Es erfolgt eine Abreicherung des SiCl -Gehaltes bei gleichzeitiger Senkung des HCl -Gehaltes der Polysiloxane. Die mittlere Verweilzeit beträgt 2,5 Stunden. Das Gemisch aus dem Rührwerksbehälter wird kontinuierlich einem Trenngefäß zugeführt, in dem die Polysiloxane verlustlos von dem wäßrigen Medium abgetrennt werden. Das wäßrige Medium wird ausgekreist.

Die Polysiloxane werden kontinuierlich, gemeinsam mit aus der dritten Verfahrensstufe kommender, wäßriger, NaHCO_3 enthaltender 10- bis 20%iger NaCl -Lösung im Massenverhältnis 5 zu 1 bis 10 zu 1 der zweiten Verfahrensstufe, einem Kreislaufsystem, bestehend aus einem Behälter ohne Einbauten und einer Umwälzpumpe, zugeführt. Die Polysiloxane aus der ersten Verfahrensstufe und die NaHCO_3 enthaltende NaCl -Lösung aus der dritten Verfahrensstufe werden im Kreislaufsystem im Temperaturbereich von 288 K bis 303 K unter Aufrechterhaltung eines HCl -Gehaltes von kleiner als 0,1 Ma.-% intensiv vermischt. Dabei erfolgt eine weitere Abreicherung des SiCl -Gruppengehaltes bei gleichzeitiger Senkung des HCl -Gehaltes der Polysiloxane. Die mittlere Verweilzeit beträgt 2,5 Stunden.

Das Gemisch aus der zweiten Verfahrensstufe wird nun kontinuierlich, gemeinsam mit einer wäßrigen, 0,1 bis 0,4 Ma.-% NaHCO_3 und 10 bis 20 Ma.-% NaCl enthaltender Lösung im Massenverhältnis 6 zu 2 bis 11 zu 2 der dritten Verfahrensstufe, einer Mischstrecke, zugeführt, die im Temperaturbereich von 288 K bis 303 K in etwa 1 Minute durchlaufen wird. Das wäßrige Medium hat stets einen pH -Wert von größer als 7. Es erfolgt die Absenkung des SiCl -Gruppengehaltes unter die Nachweisgrenze bei gleichzeitiger vollständiger Neutralisation der Polysiloxane. In einem nachgeschalteten Trenngefäß erfolgt die kontinuierliche Trennung der Polysiloxane vom wäßrigen Medium, das kontinuierlich in die erste und zweite Verfahrensstufe zurückgeführt wird. In den gewonnenen, neutralen, niedrigviskosen Polysiloxanen sind SiCl -Gruppen nicht mehr nachweisbar. Unerwünschte Reaktionen, wie Gelbildung und Bildung stabiler Emulsionen, treten in keiner der drei Verfahrensstufen auf. Werden jedoch einzelne Parameter der erfindungsgemäßen Verfahrensweise nicht eingehalten, steigt die Säurezahl sofort bis auf 0,4 mg KOH/g , der SiCl -Gruppengehalt übersteigt Werte von 10 ppm. Überraschenderweise werden trotz der Anwendung eines alkalischen Mediums in der dritten Verfahrensstufe sowie trotz relativ langer Verweilzeiten in den beiden ersten Verfahrensstufen die SiH -Bindungen bei der erfindungsgemäßen Verfahrensweise nicht angegriffen.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachfolgend an einem Beispiel erläutert, in dem die Durchführung des Verfahrens durchweg kontinuierlich erfolgt. Sämtliche Prozentangaben sind Ma.-%.

Die vom Hydrolysemedium, einer 25%igen wäßrigen Salzsäure, abgetrennten Polysiloxane werden als Strom 1 in einer Menge von 100 l/h gemeinsam mit einer wäßrigen, NaHCO_3 enthaltenden 14%igen NaCl -Lösung (Strom 2) in einer Menge von 20 l/h einem Rührwerksbehälter 3 zugeführt. Strom 2 wird dem Trennbehälter 4 über den Flüssigkeitsstromteiler 20 entnommen. In der ersten Verfahrensstufe werden die Polysiloxane und die NaHCO_3 -haltige NaCl -Lösung aus der dritten Verfahrensstufe bei einer Temperatur von 296 K unter Aufrechterhaltung eines HCl -Gehaltes von 0,5% schonend vermischt. Nach einer mittleren Verweilzeit von 2,5 Stunden wird das Gemisch 5 mittels Dosierpumpe 6 einem Trennbehälter 7 zugeführt. Die HCl enthaltende NaCl -Lösung 8 wird ausgekreist.

Die Polysiloxane werden als Strom 9 gemeinsam mit einer NaHCO_3 enthaltenden 14%igen NaCl -Lösung (Strom 10) in einer Menge von 10 l/h einem Behälter ohne Einbauten 11 zugeführt. Der Strom 10 wird ebenfalls dem Trennbehälter 4 über den Flüssigkeitsstromteiler 20 entnommen.

In der zweiten Verfahrensstufe werden die Polysiloxane aus der ersten Verfahrensstufe und die NaHCO_3 -haltige NaCl -Lösung aus der dritten Verfahrensstufe mittels Kreiselpumpe 12 bei einer Temperatur von 296 K unter Aufrechterhaltung eines HCl -Gehaltes von 0,08% intensiv vermischt. Nach einer Verweilzeit von 2,5 Stunden wird das Gemisch 13 mittels Dosierpumpe 14 gemeinsam mit einer wäßrigen, 0,3% NaHCO_3 enthaltenden 14%igen NaCl -Lösung (Strom 15) in einer Menge von 20 l/h der dritten Verfahrensstufe, einer Mischstrecke 16 zugeführt. Die Mischstrecke 16 wird in 1 Minute bei einer Temperatur von 296 K und einem pH -Wert größer als 7 durchlaufen. Das Gemisch 17 wird dem Trennbehälter 4 zugeleitet, in dem die Polysiloxane 18 von der noch schwach alkalischen NaCl -Lösung 19 abgetrennt werden. Die NaCl -Lösung wird über einen Flüssigkeitsstromteiler 20 der ersten und zweiten Verfahrensstufe zugeleitet.

Die Polysiloxane 18 haben eine Viskosität von 12 mPa · s und sind völlig neutral. SiCl -Gruppen sind nicht mehr nachweisbar. Am Gehalt der SiH -Gruppen ist keine Veränderung feststellbar. Die Ausbeute beträgt 98,8% d. Th.

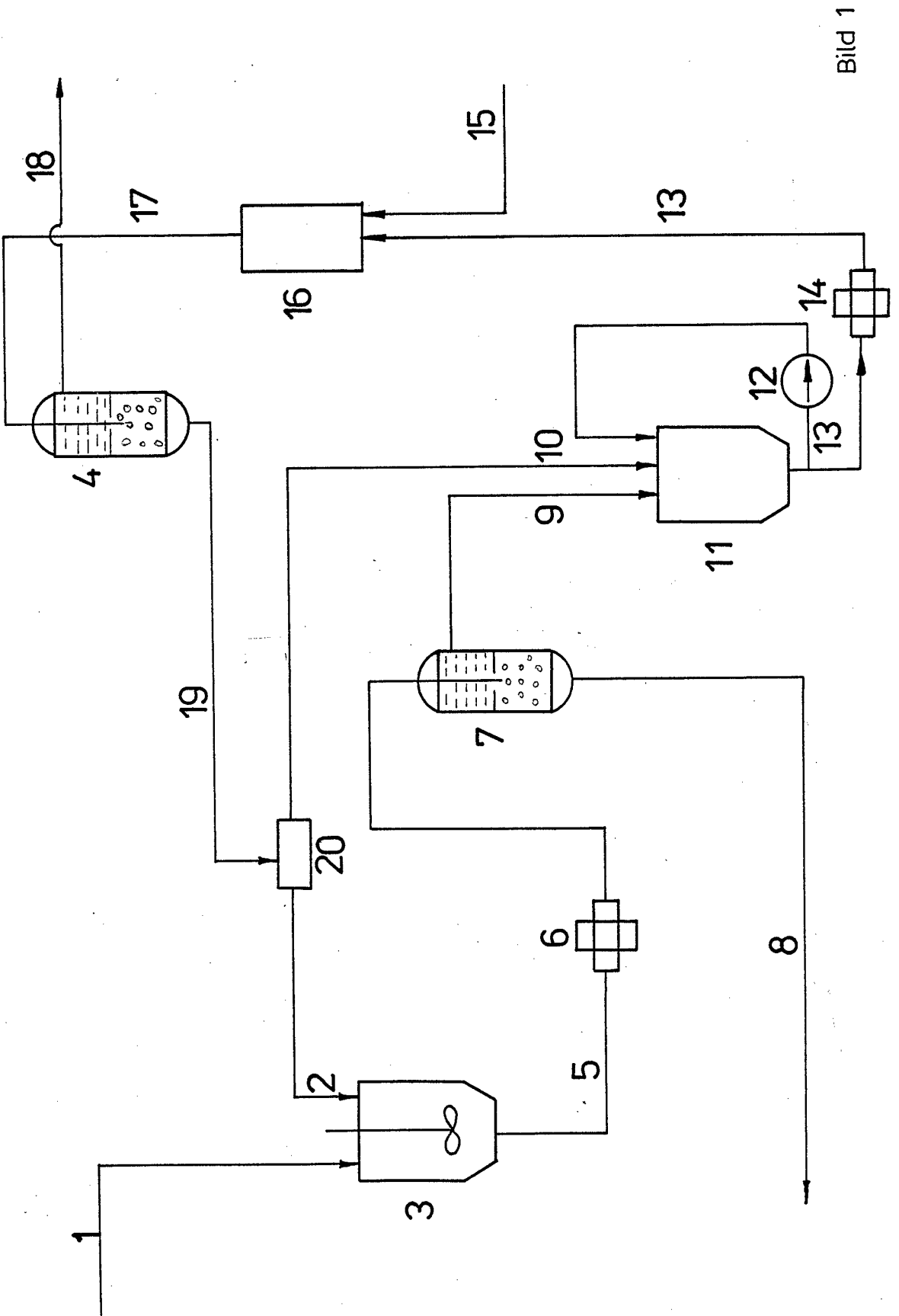


Bild 1