



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 25 802 T2** 2006.05.04

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 006 137 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 77/06** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 25 802.2**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 309 672.6**

(96) Europäischer Anmeldetag: **02.12.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **07.06.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **15.06.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **04.05.2006**

(30) Unionspriorität:

34282698 02.12.1998 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:

Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(72) Erfinder:

Takahashi, Masaharu, Annaka-shi, Gunma-ken, JP; Hagiwara, Yutaka, Annaka-shi, Gunma-ken, JP; Igarashi, Minoru, Matsuida-machi, Gunma-ken, JP; Tawara, Kenji, Annaka-shi, Gunma-ken, JP; Tomizawa, Yoshio, Annaka-shi, Gunma-ken, JP

(74) Vertreter:

LEINWEBER & ZIMMERMANN, 80331 München

(54) Bezeichnung: **Herstellung von Organopolysiloxangummi**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Organopolysiloxan-Kautschuks, der gegebenenfalls einen geringen Gehalt an Hydroxylgruppen in der endständigen Gruppen aufweist, wodurch sich der Kautschuk für verschiedene Siliconkautschukzusammensetzungen eignet.

[0002] Wie auf dem Gebiet der Erfindung allgemein bekannt, werden Organopolysiloxanpolymere hergestellt, indem beispielsweise ein zyklisches Organosiloxan in Gegenwart eines alkalischen Katalysators polymerisiert wird, wobei der Katalysator zur Deaktivierung gegebenenfalls neutralisiert wird (wie z.B. im US-Patent 5.130.399 beschrieben), und die flüchtigen Stoffe aus dem Reaktionsprodukt abdestilliert werden. Der Polymerisationsgrad eines solchen Polymers wird durch die Menge an niedermolekularem Organopolysiloxan gesteuert, das als Endgruppenabstoppmittel dient. Die Endgruppenstruktur des resultierenden Organopolysiloxans hängt zudem von der Struktur des Endgruppenabstoppmittels ab. Es ist ebenfalls bekannt, den Katalysator mittels thermischer Zersetzung vor der Vakuumentfernung der flüchtigen Stoffe zu deaktivieren: siehe z.B. EP-A-0.492.662.

[0003] Das oben beschriebene Verfahren zur Herstellung von Organopolysiloxanen hat jedoch den Nachteil, dass Spuren Mengen an Wasser im Reaktanten ebenfalls als Endgruppenabstoppmittel fungieren können. Dem resultierenden Organopolysiloxan werden Hydroxylgruppen in die Endgruppe eingeführt, wodurch es zu einer Abweichung von der gewünschten Endgruppe kommt. Wenn ein solcher hochmolekularer Organopolysiloxan-Kautschuk mit endständigen Hydroxylgruppen mit einem Verstärker, wie z.B. Silica, zur Formulierung einer Siliconkautschukverbindung vermischt wird, verursacht die Verbindung, dass es im Laufe der Zeit aufgrund der Wechselwirkung zwischen endständigen Hydroxylgruppen des Organopolysiloxan-Kautschuks und Hydroxylgruppen auf der Silicaoberfläche zu einem Krepphärtungsphänomen kommt. Die Siliconkautschukverbindung, die eine solche Krepphärtung unterlaufen ist, muss vor der Anwendung in den ursprünglichen Zustand zurückversetzt werden, indem diese starken Scherkräften in einer Doppelwalzenmühle oder in einem anderen Knetter ausgesetzt wird.

[0004] In einer Anwendung, bei der der Organopolysiloxan-Kautschuk als Basiskomponente für eine Siliconkautschukverbindung dient, ist der Organopolysiloxan-Kautschuk vorzugsweise so ausgelegt, dass dessen Endgruppe aus einer Triorganosilylgruppe besteht. Nichtsdestotrotz werden in die Endgruppen gegenwärtig verfügbarer Kautschuke aufgrund oben erläuterter Nebenfaktoren Hydroxylgruppen eingeführt. Die Herstellung des Organopolysiloxan-Kautschuks erforderte eine Reduktion des Gehalts an Hydroxylgruppen.

[0005] In diesem Zusammenhang geht dem herkömmlichen Verfahren zur Herstellung von Organopolysiloxan-Kautschuken im Allgemeinen eine Vorbehandlung zur Entfernung von Spuren Mengen an Wasser aus den Ausgangs Reaktanten, wie z.B. zyklisches Organopolysiloxan und niedermolekulares lineares Organopolysiloxan als Endgruppenabstoppmittel, voraus. Als typische Vorbehandlungen gelten Blasen eines Inertgases wie Stickstoff in die Reaktanten oder Trocknen der Reaktanten in Gegenwart eines Trockners, wie z.B. Kieselgel oder Molekularsieb. Solche Vorbehandlungen erhöhen jedoch die Anzahl der Schritte und verkomplizieren das Gesamtverfahren.

[0006] Eine bekannte Möglichkeit zur Reduktion der Wirkung von Wasser in den Reaktanten ist in JP-A-58-69228 offenbart, das dem US-Patent 4.439.592 entspricht, worin ein Anteil des zyklischen Organopolysiloxans in Gegenwart eines Polymerisationskatalysators bei einer Temperatur abdestilliert wird, die zumindest 10°C unter der Temperatur des Polymerisationsstarts liegt. Dieses Verfahren ist aufgrund der erforderlichen komplexen Vorbehandlung des Reaktanten ebenfalls beschwerlich.

[0007] Ein weiteres Verfahren zur Reduzierung von Hydroxylgruppen in den Organopolysiloxanendgruppen umfasst die Zugabe eines Triorganohalogensilans und eines Hexaorganodisilazans, wie in JP-A-60-49033 offenbart, die dem US-Patent 4.563.513 entspricht, zur Neutralisierung des alkalischen Katalysators. Bei diesem Verfahren werden die Hydroxylgruppen erfolgreich reduziert, wobei jedoch aufgrund der Verwendung von Halogensilanen das Problem der Metallgerätekorrosion entsteht.

[0008] Deshalb wird zur Herstellung von Organopolysiloxan-Kautschuken (oder Organopolysiloxanen mit hohem Polymerisationsgrad) ein Verfahren bevorzugt, das eine effektive Reduzierung des Gehalts an Hydroxylgruppen in den Endgruppen ermöglicht.

[0009] Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung stellt gegebenenfalls ein neuartiges und verbessertes Verfahren zur Herstellung eines Organopolysiloxan-Kautschuks mit einem geringen Gehalt an Hydroxylgruppen

pen in der Endgruppe und von beständiger Qualität in einfacher und wirksamer Weise bereit.

[0010] Die Erfindung ist wie in Anspruch 1 dargelegt. Ein Organopolysiloxan-Kautschuk, dessen Endgruppe im Wesentlichen frei von Hydroxylgruppen ist, kann überraschenderweise auf einfache Weise ohne Vorbehandlung und auf gewerblich vorteilhafte Weise ohne Bedenken bezüglich Korrosion von Geräten hergestellt werden, indem der Erhitzungsschritt bei subatmosphärischem Druck, nämlich bei 67 kPa (500 mmHg) oder geringer, stattfindet. Bei einem auf diese Weise erhaltenen Organopolysiloxan-Kautschuk kommt es zu keinem Krepfhärtungsphänomen, wenn dieser zu einem Verstärker, wie z.B. Silica, eingemischt wird, um eine Siliconkautschukzusammensetzung zu formulieren. Der Kautschuk eignet sich als Basiskomponente für eine Vielzahl verschiedener Siliconkautschukzusammensetzungen.

BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0011] Gemäß dieser Erfindung wird ein zyklisches Organopolysiloxan zusammen mit einem linearen Organopolysiloxan, das mit einer Triorganosilylgruppe endständig blockiert ist, in Gegenwart eines bestimmten thermisch zersetzbaren Polymerisationskatalysators polymerisiert, um einen hochmolekularen Organopolysiloxan-Kautschuk herzustellen.

[0012] Als Reaktanten kommen alle allgemein bekannten Verbindungen in Frage. Das hierin bevorzugt verwendete zyklische Organopolysiloxan weist nachstehende Formel (1) auf.



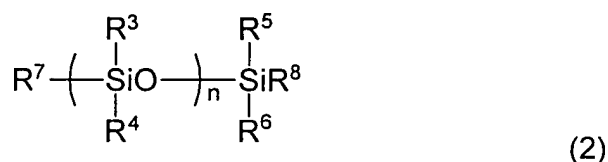
worin R^1 und R^2 substituierte oder unsubstituierte einwertige Kohlenwasserstoffgruppen und gegebenenfalls identisch oder verschieden voneinander sind und m eine ganze Zahl von zumindest 3 ist.

[0013] R^1 und R^2 sind vorzugsweise substituierte oder unsubstituierte einwertige Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, z.B. Alkylgruppen, wie etwa Methyl, Ethyl und Propyl, Alkenylgruppen, wie etwa Vinyl und Allyl, Arylgruppen, wie etwa Phenyl und Toly, Aralkylgruppen, wie etwa Phenylethyl, Alkarylgruppen, und substituierte Vertreter dieser Gruppen, worin einige oder alle Wasserstoffatome durch Halogenatome, Cyanogruppen und andere Gruppen ersetzt sind, wie etwa Chlormethyl, Trifluorpropyl, Cyanoethyl und α -Cyanophenylethyl. Vorzugsweise sind R^1 und R^2 Methyl-, Phenyl-, Vinyl- oder Trifluorpropylgruppen; m ist eine ganze Zahl von zumindest 3, vorzugsweise von 3 bis 8, insbesondere 4.

[0014] Veranschaulichende Beispiele für das zyklische Organopolysiloxan der Formel (1) umfassen zyklisierte Dimethylsiloxane, wie z.B. Hexamethylcyclotrisiloxan und Octamethylcyclotetrasiloxan, zyklisierte Methylvinylsiloxane, wie z.B. Tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxan, zyklisierte Diphenylsiloxane, wie z.B. Octaphenylcyclotetrasiloxan, und zyklisierte Methyltrifluorpropylsiloxane, wie z.B. Trimethyltrifluorpropylcyclotrisiloxan. Davon werden zyklisierte Dimethylsiloxane, wie z.B. Octamethylcyclotetrasiloxan, aufgrund der Verfügbarkeit von Ausgangsreaktanten, aus denen sie hergestellt werden, bevorzugt. Die Verwendung von zyklisierten Dimethylsiloxanen in Kombination mit zyklisierten Methylvinylsiloxanen wird bezüglich der Einführung von Alkenylgruppen, die als Vernetzungsstelle dienen, ebenfalls bevorzugt. Diese zyklischen Siloxane können allein oder in Gemischen von zwei oder mehr verwendet werden; bevorzugt wird ein Gemisch von zyklischen Siloxanen, das zumindest 40%, insbesondere zumindest 60%, einer zyklischen Verbindung enthält, worin $m = 4$ ist.

[0015] Diese zyklischen Organosiloxane können mittels allgemein bekannter Verfahren hergestellt werden. Dimethyldichlorsilan wird beispielsweise hydrolysiert, um ein Gemisch von zyklisierten Dimethylsiloxanen zu ergeben. Mittels optionaler Destillation kann eine einfache Substanz isoliert werden.

[0016] Das niedermolekulare lineare Organopolysiloxan dient als Endgruppenabstopppmittel zum Stoppen einer Polymerisationsreaktion, um das gewichtsmittlere Molekulargewicht des resultierenden Organopolysiloxan-Kautschuks einzustellen. Als geeignete allgemein bekannte Kettenabstopppmittel dienen Vinylkettenabstopppmittel und Trialkylsiloxylkettenabstopppmittel, wie etwa Methylkettenabstopppmittel. Veranschaulichende Beispiele für Endgruppenabstopppmittel weisen die nachstehende Formel (2) auf.



worin R³ bis R⁸ substituierte oder unsubstituierte einwertige Kohlenwasserstoffgruppen und gegebenenfalls identisch oder verschieden sind. Die von R³ bis R⁸ dargestellten einwertigen Kohlenwasserstoffgruppen sind vorzugsweise jene mit der gleichen Anzahl an Kohlenstoffatomen wie R¹ und R² der Formel (1), wobei veranschaulichende Beispiele davon die gleichen wie die zuvor angeführten sind. R⁷ und R⁸ sind vorzugsweise Methyl oder Vinyl und n eine ganze Zahl von 1 bis 200, vorzugsweise 10 bis 100, insbesondere 20 bis 80.

[0017] Die Endgruppenabstoppmittel können allein oder in Gemischen von zwei oder mehr verwendet und gemäß dem Einsatzzweck des Endprodukts ausgewählt werden. Von den zuvor beschriebenen Abstoppmitteln werden Trialkylsiloxykettensabstoppmittel, wie etwa Methylkettenabstoppmittel und Alkenylgruppen enthaltende Alkylsiloxykettensabstoppmittel, wie etwa Vinylkettenabstoppmittel, vorzugsweise verwendet.

[0018] Die verwendete Menge an niedermolekularem linearem Organopolysiloxan oder Endgruppenabstoppmittel beträgt vorzugsweise etwa 0,0001 bis 10 Gewichtsteile, noch bevorzugter etwa 0,0001 bis 5 Gewichtsteile, pro 100 Gewichtsteile des zyklischen Organopolysiloxans der Formel (1).

[0019] Die in der Erfindung verwendeten Polymerisationskatalysatoren vom thermischen Zersetzungstyp (d.h. thermisch zersetzbare Polymerisationskatalysatoren) sind phosphoniumhaltige Organopolysiloxane. Die phosphoniumhaltigen Organopolysiloxane können durch Umsetzen von quaternären Phosphoniumhydroxiden, wie z.B. n-Tetrabutylphosphoniumhydroxid, Tetraphenylphosphoniumhydroxid und Tetramethylphosphoniumhydroxid, mit Hexamethylcyclotrisiloxan hergestellt werden. Insbesondere werden n-Tetrabutylphosphoniumhydroxid und Hexamethylcyclotrisiloxan in einem Gewichtsverhältnis von 1:10 vermischt und bei einer Temperatur von 40 bis 45°C unter einem Druck von 4 kPa (30 mmHg) etwa 10 bis 20 Stunden lang umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird vollständig entwässert, bis es durchsichtig wird. Die Umsetzung findet weiter unter einem Druck von 2,7 kPa (20 mmHg) etwa 2 Stunden lang statt.

[0020] Der thermisch zersetzbare Polymerisationskatalysator wird vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 1.000 Gewichtsteilen, insbesondere 10 bis 500 Gewichtsteilen, pro 1 Million Gewichtsteile des zyklischen Organopolysiloxans und niedermolekularen linearen Triorganosilyl-endständigen Organopolysiloxans zusammen eingesetzt. Weniger als 1 ppm Katalysator reicht gegebenenfalls nicht aus, um die Polymerisation voranzutreiben. Mehr als 1.000 ppm Katalysator kann wahrscheinlich dazu führen, dass sich die Entfernung der verbleibenden Verbindungen als schwierig erweist oder kann das Erscheinungsbild, den Geruch, die Hitzebeständigkeit und die Vernetzungseigenschaften des resultierenden Siloxankautschuks negativ beeinflussen.

[0021] Zur Polymerisation oder Äquilibrierungsreaktion unter Verwendung der oben beschriebenen Reaktanten kann eine herkömmliche Temperatur- und Zeiteinstellung von beispielsweise etwa 80 bis 130°C und etwa ½ bis 2 Stunden herangezogen werden.

[0022] Nach Beendigung der Polymerisationsreaktion wird der verbleibende, thermisch zersetzbare Polymerisationskatalysator im Reaktionsgemisch mittels Wärmezersetzung deaktiviert. Als Beispiele für Deaktivierungsbedingungen dienen eine Temperatur von 130 bis 200°C, vorzugsweise 140 bis 180°C, und eine Zeitdauer von ½ bis 2 Stunden. Gemäß der Erfindung findet die Erhitzung des Polymerisationskatalysators zur Deaktivierung unter subatmosphärischem Druck statt.

[0023] Im Gegensatz zur herkömmlichen thermischen Deaktivierung des Polymerisationskatalysators unter Atmosphärendruck oder leicht höherem Druck findet die thermische Deaktivierung in dieser Erfindung unter reduziertem Druck unter Atmosphärendruck statt, wodurch es zu einer effektiven Deaktivierung des Polymerisationskatalysators und zur gleichzeitigen Entfernung des Wassergehalts aus dem Reaktionssystem kommt. Der subatmosphärische Druck liegt unter dem Atmosphärendruck, vorzugsweise bei 67 kPa (500 mmHg) oder darunter, noch bevorzugter bei 73 kPa (100 mmHg) oder darunter. Wenn der Druck während des Erhitzens bei oder über Atmosphärendruck liegt, kann der Wassergehalt nicht vollständig entfernt werden, wodurch es zur Bildung von Hydroxylgruppen in den Endgruppen kommt, womit die Ziele der Erfindung verfehlt werden. Wenn das Polymerisieren unter subatmosphärischem Druck stattfindet, darauf jedoch kein Erhitzungsschritt folgt, ist es unmöglich, die Hydroxylgruppen zu entfernen, die als Ergebnis der Deaktivierung des thermisch zersetzbaren Polymerisationskatalysators in die Endgruppen eingeführt werden können, wodurch die Ziele der vorlie-

genden Erfindung verfehlt werden.

[0024] Der so erhaltene Organopolysiloxan-Kautschuk ist nun einsatzbereit. Vor der Verwendung des Kautschuks ist es jedoch allgemein üblich, die im Organopolysiloxan-Kautschuk verbliebenen schwerflüchtigen Stoffe (einschließlich niedermolekulare Siloxane und Katalysatorzersetzungsprodukte) zu entfernen. Dies bedeutet, dass empfohlen wird, nach der Deaktivierung des thermisch zersetzbaren Polymerisationskatalysators die im Polymerisationsreaktionsprodukt als Polymerisationsreste verbliebenen Cyclopolysiloxane und flüchtigen Komponenten zu entfernen.

[0025] Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Organopolysiloxan-Kautschuk mit einem mittleren Polymerisationsgrad von zumindest 3.000, insbesondere zumindest 4.000, erhalten. Die Obergrenze des mittleren Polymerisationsgrads ist nicht entscheidend, wobei dieser üblicherweise 30.000 oder weniger beträgt.

[0026] Der so erhaltene Organopolysiloxan-Kautschuk verfügt über Endgruppen, von denen im Wesentlichen alle mit Triorganosilylgruppen blockiert sind, die von Triorganosilylgruppen an den Enden des niedermolekularen linearen Organopolysiloxans stammen. Dies bedeutet, dass der Kautschuk in den Endgruppen einen minimierten Gehalt an Hydroxylgruppen aufweist. Der Kautschuk verfügt auch über ein relatives Viskositätsverhältnis von bis zu 1,10, insbesondere von bis zu 1,05, das später definiert wird.

BEISPIELE

[0027] Die folgenden Beispiele dienen zur Veranschaulichung und nicht als Einschränkung der Erfindung.

Beispiel 1

[0028] Ein 4-Liter-Reaktionsgefäß aus Edelstahl, das mit einem Rührwerk, einschließlich Flügelblatt und Motor, mit genügend Drehmoment ausgestattet war, um eine hochviskose Flüssigkeit zu rühren, wurde mit 1.800 g Octamethylcyclotetrasiloxan und 9,6 g Vinyltrimethylsilyl-endständigem Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität bei 25°C von 60 Centistokes befüllt und über einen Zeitraum von 1 Stunde auf 110°C erhitzt. Der Wassergehalt in den Reaktanten betrug etwa 120 ppm. Nachdem die Temperatur 110°C erreicht hatte, wurden 3 g Dimethylpolysiloxanat, das 10% Tetra-n-butylphosphoniumhydroxid enthielt, zugesetzt. Die Polymerisationsreaktion fand statt, während das Innere des Reaktionsgefäßes bei Atmosphärendruck und einer Temperatur von 110°C gehalten wurde. Nach 30 Minuten wurden die Inhalte zur Analyse entnommen, wonach sich herausstellte, dass das Produkt ein vollständig hohes Molekulargewicht aufwies. Nachdem der Druck innerhalb des Reaktionsgefäßes auf 27 kPa (200 mmHg) reduziert worden war, wurde das Reaktionsgefäß auf eine höhere Temperatur von 150 bis 180°C erhitzt und zur thermischen Zersetzung des Tetra-n-butylphosphoniumhydroxids 2 Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde der Druck innerhalb des Reaktionsgefäßes langsam auf 0,7 kPa (5 mmHg) oder darunter gesenkt, um die schwerflüchtigen Stoffe über einen Zeitraum von etwa 2 Stunden abzudestillieren. Das so erhaltene Organopolysiloxan war ein farbloser klarer Kautschuk mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500.000 und einem mittleren Polymerisationsgrad von 6.500.

[0029] Als Nächstes wurden 10 g Organopolysiloxan-Kautschuk in 90 g Toluol gelöst. Zu dieser Toluollösung wurden 0,5 g Tetramethoxysilan und mehrere Tropfen Tetrapropyltitanat zugesetzt. Die Viskosität dieser Lösung wurde zu Beginn und nach 1 Stunde gemessen, wobei die Viskosität nach 1 Stunde durch die Viskosität zu Beginn geteilt wurde, um ein relatives Viskositätsverhältnis von 1,02 zu ergeben. Das relative Viskositätsverhältnis von annähernd 1 bedeutet, dass es aufgrund der fast vollständigen Abwesenheit von Hydroxylgruppen im Organopolysiloxan-Kautschuk zu geringen Kondensationsreaktionen zwischen den Methoxygruppen im Tetramethoxysilan und den Hydroxylgruppen kam, was zu geringen Viskositätsänderungen führte.

Vergleichsbeispiel 1

[0030] Ein Reaktionsgefäß wurde mit den gleichen wie in Beispiel 1 verwendeten Mengen Octamethylcyclotetrasiloxan und Vinyltrimethylsilyl-endständigem Polydimethylsiloxan befüllt. Das Reaktionsgefäß wurde in einem Stickstoffstrom auf eine Temperatur von 110°C erhitzt. Die Reaktanten wurden in einem kontinuierlichen Stickstoffstrom 1 Stunde lang getrocknet. Der Wassergehalt in den Reaktanten betrug etwa 20 ppm. Danach wurde die gleiche wie in Beispiel 1 verwendete Menge Dimethylpolysiloxanat, das 10% Tetra-n-butylphosphoniumhydroxid enthielt, zugesetzt. Es wurde eine Reihe von Schritten von der Polymerisationsreaktion bis zur thermischen Zersetzung des Tetra-n-butylphosphoniumhydroxids wie in Beispiel 1 durchgeführt, mit der Aus-

nahme, dass diese unter Atmosphärendruck stattfanden. Auf diese Weise wurde ein Organopolysiloxan-Kautschuk hergestellt.

[0031] Der Organopolysiloxan-Kautschuk wies ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 320.000 und einen mittleren Polymerisationsgrad von 4.500 auf. Die Viskositätsmessung erfolgte auf gleiche Weise wie in Beispiel 1, was ein relatives Viskositätsverhältnis von 1,27 ergab. Das relative Viskositätsverhältnis von 1,27 lässt darauf schließen, dass, obwohl die Reaktanten zuvor getrocknet worden sind, der Wassergehalt in den Reaktanten noch nicht an den Enden des Organopolysiloxans eingeführt worden war, um Hydroxylgruppen zu bilden.

Beispiel 2

[0032] Ein Reaktionsgefäß wurde mit den gleichen wie in Beispiel 1 verwendeten Mengen Octamethylcyclotetrasiloxan und Vinyldimethylsilyl-endständigem Polydimethylsiloxan befüllt. Das Reaktionsgefäß wurde etwa 1 Stunde lang auf eine Temperatur von 110°C erhitzt. Der Wassergehalt in den Reaktanten betrug etwa 130 ppm. Nachdem die Temperatur 110°C erreicht hatte, wurden 3 g Dimethylpolysiloxanat, das 10% Tetra-n-butylphosphoniumhydroxid enthielt, zugesetzt. Die Polymerisationsreaktion fand statt, während das Innere des Reaktionsgefäßes bei Atmosphärendruck und einer Temperatur von 110°C gehalten wurde. Die anschließenden Schritte erfolgten wie in Beispiel 1 mit der Ausnahme, dass das Innere des Reaktionsgefäßes bei reduziertem Druck von 6,7 kPa (50 mmHg) und einer Temperatur von 150 bis 180°C gehalten wurde. Auf diese Weise wurde ein Organopolysiloxan-Kautschuk hergestellt.

[0033] Der Organopolysiloxan-Kautschuk wies ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 520.000 und einen mittleren Polymerisationsgrad von 6.700 auf. Die Viskositätsmessung erfolgte auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 und ergab ein relatives Viskositätsverhältnis von 1,00.

[0034] Die Ergebnisse der Beispiele 1 und 2 sowie des Vergleichsbeispiels 1 sind in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1

Reaktanten		Bsp. 1	Vergleichsbsp. 1	Bsp. 2
Octamethylcyclotetrasiloxan		1.800 g	1.800 g	1.800 g
Vinyldimethylsilyl-endständiges Polydimethylsiloxan		9,6 g	9,6 g	9,6 g
10 % Tetra-n-butylphosphoniumhydroxid enthaltendes Dimethylpolysiloxanat		3 g	3 g	3 g
Reaktantentrocknung (Stickstoffstrom)		nicht getrocknet	getrocknet	nicht getrocknet
Wassergehalt in Reaktanten		120 ppm	20 ppm	130 ppm
Druck während Polymerisation		atmosphärisch	atmosphärisch	atmosphärisch
Druck während Deaktivierung		200 mmHg	atmosphärisch	50 mmHg
Organopolysiloxan-Kautschuk	zahlenmittleres Molekulargewicht	500.000	320.000	520.000
	mittlerer Polymerisationsgrad	6.500	4.500	6.700
	relatives Viskositätsverhältnis	1,02	1,27	1,00

[0035] Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, weisen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Organopolysiloxan-Kautschuke der Beispiele 1 und 2 ein geringeres relatives Viskositätsverhältnis als jenes des Vergleichsbeispiels 1 auf, insbesondere ein relatives Viskositätsverhältnis von annähernd 1. Es wurde bestätigt, dass ein Organopolysiloxan-Kautschuk, der über eine Endgruppe mit einem minimierten Gehalt an Hydroxylgruppen verfügt, in effizienter Weise ohne eine erforderliche Vorbehandlung der Reaktanten erhalten wird.

[0036] Es ist ein Verfahren zur Herstellung eines Organopolysiloxan-Kautschuks beschrieben worden, worin die Bildung von Hydroxylgruppen in den Endgruppen des Organopolysiloxan-Kautschuks beachtlich besser gesteuert werden kann, indem einfach eine Katalysatordeaktivierung unter reduziertem Druck durchgeführt wird, ohne dabei einer komplizierten Vorbehandlung, wie etwa Trocknen der Reaktanten, zu bedürfen und ohne Bedenken bezüglich der Korrosion von Geräten. Wenn der Organopolysiloxan-Kautschuk zu einem Verstärker wie Silica eingemischt wird, um eine Siliconkautschukzusammensetzung zu formulieren, kommt es bei der Zusammensetzung zu keinem Krepphärtungsphänomen. Das Verfahren eignet sich auf gewerblich vorteilhafte Weise erfolgreich zur Herstellung eines Qualitätsorganopolysiloxan-Kautschuks.

[0037] Obwohl einige bevorzugte Ausführungsformen beschrieben wurden, können viele Modifizierungen und Variationen im Lichte der obigen Lehren durchgeführt werden. Es versteht sich daher, dass die Erfindung auch anders als spezifisch in den Beispielen beschrieben in die Praxis umgesetzt werden kann.

[0038] Es ist anzumerken, dass bezüglich der hierin verwendeten Druckwerte die in mmHg angegebenen Werte die ursprünglichen Werte und die in kPa angegebenen Werte nachträgliche formale Umrechnungen darstellen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Organopolysiloxan-Kautschuks, die folgenden Schritte umfassend: Polymerisation eines zyklischen Organopolysiloxans in Gegenwart eines thermisch zersetzbaren Polymerisationskatalysators, bei dem es sich um phosphonium-hältiges Organopolysiloxan handelt, und eines linearen Organopolysiloxans, das an beiden Enden mit einer Triorganosilylgruppe als endständiges Polymerisationsabstoppmittel blockiert ist, und

Erhitzen des Reaktionsprodukts, um den Katalysator durch thermische Zersetzung desselben zu deaktivieren, gekennzeichnet durch die Anwendung eines Drucks unterhalb von Atmosphärendruck, der nicht über 67 kPa (500 mmHg) liegt, während des Erhitzens des Reaktionsprodukts zur Deaktivierung des Katalysators, um den Gehalt an endständigen Hydroxylgruppen im Organopolysiloxan-Kautschuk zu verringern.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Druck unterhalb von Atmosphärendruck nicht mehr als 13 kPa (100 mmHg) beträgt.

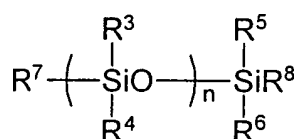
3. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, worin der übrige Polymerisationskatalysator im Erhitzungsschritt bei einer Temperatur von 130 bis 200°C deaktiviert wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, worin die Deaktivierung bei 140 bis 180°C erfolgt und 1/2 bis 2 Stunden dauert.

5. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, worin der Polymerisationskatalysator in einer Menge von 1 bis 1.000 Gewichtsteilen pro 1 Million Gewichtsteile des zyklischen Organopolysiloxans und linearen Organopolysiloxans zusammen eingesetzt wird.

6. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, worin das endständige Polymerisationsabstoppmittel des linearen Organopolysiloxans in einer Menge von 0,0001 bis 10 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile des zyklischen Organopolysiloxans eingesetzt wird.

7. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, worin das endständige Polymerisationsabstoppmittel des linearen Organopolysiloxans der Formel (2) entspricht:



worin $n = 10$ bis 100 ist und R^3 bis R^8 unabhängig voneinander aus einwertigen Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind.

8. Verfahren nach Anspruch 7, worin R^7 und R^8 Methyl oder Vinyl sind.

9. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, worin das zyklische Organopolysiloxan aus Hexamethylcyclotrisiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan, Tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxan, Octaphenylcyclotetrasiloxan und Trimethyltrifluorpropylcyclotrisiloxan ausgewählt ist.

10. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, worin keine Vorbehandlung zur Entfernung von Spuren Mengen an Wasser aus den Reaktanden durchgeführt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen