



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 18 645 T2** 2005.07.28

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 006 140 B1**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C08G 77/46**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 18 645.5**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 124 222.3**

(96) Europäischer Anmeldetag: **03.12.1999**

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

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **14.07.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **28.07.2005**

(30) Unionspriorität:

**205083                      04.12.1998                      US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**BE, DE, FR, GB, IT**

(73) Patentinhaber:

**General Electric Co., Schenectady, N.Y., US**

(72) Erfinder:

**Cameron, Rudolph A., Vienna, West Virginia,  
26105, US**

(74) Vertreter:

**WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und  
Rechtsanwälte, 81541 München**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Siloxan-Oxyalkylen-Copolymeren**

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**

## Gebiet der Erfindung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von Siloxan-Polyoxyalkylen-Copolymeren, die hierin als "Copolymere" bezeichnet werden.

## Hintergrund der Erfindung

**[0002]** Die Verwendung von Platinkatalysatoren für die Addition von Silanen oder Siloxanen mit SiH-Gruppen an Verbindungen mit einer oder mehreren olefinischen Doppelbindungen, einer Reaktion, die gemeinhin als Hydrosilierung oder Hydrosilylierung bezeichnet wird, ist allgemein bekannt. Die Additionsreaktion läuft jedoch nur ohne eine nennenswerte Bildung von Nebenprodukten ab, wenn die Verbindungen, welche die olefinische Doppelbindung aufweisen, frei von Gruppen sind, die mit der SiH-Gruppe in Konkurrenz zu der Additionsreaktion reagieren können. Dies schließt insbesondere die Kohlenstoff-gebundene Hydroxylgruppe ein. In der Praxis passiert es häufig, dass die Hydrosiloxane oder Hydrosilane zu Verbindungen mit olefinischen Ungesättigtheiten addiert werden müssen, welche ebenfalls Hydroxylgruppen oder andere reaktive Gruppen aufweisen. Ein Beispiel einer solchen Reaktion ist die Addition von Hydrosiloxan zu einem ungesättigten Alkohol oder Polyether.

**[0003]** Somit besteht ein Bedarf nach einem wirtschaftlichen Verfahren, welches auf der einen Seite eine hohe Aktivität bezüglich der Addition der SiH-Gruppe an die olefinische Doppelbindung aufweist, und auf der anderen Seite die Nebenreaktionen minimiert.

**[0004]** Neben der vorstehend erwähnten Konkurrenzreaktion in der Form der Reaktion der SiH- und COH-Gruppen ist es erwünscht, ebenfalls Disproportionierungsreaktionen innerhalb der Silan- oder Siloxanverbindungen zu vermeiden. Solche Disproportionierungsreaktionen verstehen sich dahingehend, dass eine erneute Verteilung der SiH-Gruppen, welche für gewöhnlich in der Mischung von Silanen oder Siloxanen vorliegen, eingeschlossen ist. Weitere Nebenreaktionen oder sekundäre Reaktionen sind die Umwandlung der Alkylgruppen zu Propenylgruppen oder die mögliche Vernetzung der Additionsverbindung, welche terminale OH-Gruppen aufweist, über eine Acetalbildung mit den Propenylethergruppen. Beide Reaktionen werden im Allgemeinen durch Chlorplatinsäure ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) und Blei auf der einen Seite bezüglich einer unangemessenen Umwandlung der SiH-Gruppen katalysiert, und auf der anderen Seite zur Erhöhung bezüglich der Viskosität des Endproduktes.

**[0005]** Die Einführung von Carboxylatsalzen von Alkali- und Erdalkalimetallen – insbesondere Natriumpropionat – und eine lösungsmittelfreie Verarbeitung haben die Effizienz der Copolymerherstellung signifikant verbessert sowie drastisch die satzweisen Zykluszeiten gekürzt. Die Verwendung von Natriumpropionat führt häufig zu dem Bedarf nach einer multiplen Katalyse oder dem Anfordernis nach einer größeren anfänglichen Katalysatorladung. Konsistent mit einer längeren Induktionszeitdauer ist die größere Selektivität bezüglich Copolymeren, welche von den analogen mit höherem Molekulargewicht sind, welche häufig zu niedrigeren Trübungspunkten und verringerter Wasserlöslichkeit führen. Natriumpropionat ist größtenteils in den Reaktanten relativ unlöslich, sowie die erzeugten Copolymere, und muss durch Filtration nach der Hydrosilylierung entfernt werden. Natriumpropionat katalysiert in Gegenwart von Wasser die Dehydrokondensation, wodurch potenziell Wasserstoffgas freigesetzt wird.

**[0006]** Die Verwendung von Natriumphosphatsalzen als Puffer in lösungsmittelfreien Prozessen hat einige Verbesserungen gegenüber Natriumpropionat gezeigt. Es gibt keine nachgewiesene Inhibition bezüglich der Raten der Hydrosilierung, und die resultierenden Copolymere führen zu Wasserlöslichkeit und Trübungspunkten, welche mit jenen vergleichbar sind, die durch in Toluol hergestellte Copolymere erhalten werden. Natriumphosphatsalze sind jedoch sehr polar und dicht, somit schwierig innerhalb der Reaktionsmischung zu dispergieren. Ein Absetzen tritt leicht auf, was in drastischer Weise ihre Wirksamkeit limitiert.

**[0007]** Das US-Patent Nr. 4 847 398 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Siloxan-Oxyalkylen-Copolymeren über eine lösungsmittelfreie Hydrosilierung in Gegenwart von Carbonsäuresalzen. Obgleich Nebenreaktionen wie die Dehydrokondensation und Acetalbildung in starkem Maße durch die Verwendung dieser Carbonsäuresalze verringert wurden, waren die Raten der Hydrosilierungsreaktionen in gewisser Weise inhibiert, wobei die resultierenden Copolymere aus Analoga mit höherem Molekulargewicht bestanden. Dies wird augenscheinlich im Hinblick auf die im Vergleich niedrigeren Wasserlöslichkeiten, welche für diese Copolymere charakteristisch sind.

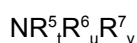
**[0008]** Das US-Patent Nr. 5 191 103 lehrt die Verwendung von sterisch gehinderten, Stickstoff enthaltenden und Phosphor enthaltenden Verbindungen als Puffer-Katalysator-Modifizierungsmittel bei der Herstellung von Copolymeren. Diese Amine und Phosphine wirken dahingehend, dass sie die Dehydrokondensation und Acetalbildung verringern und häufig Feststoffe oder hoch siedende Flüssigkeiten sind, welche entweder durch Filtration nach der Hydrosilierung entfernt werden müssen oder in dem resultierenden Copolymer verbleiben dürfen. Da diese Verbindungen basisch sein können und durch Abstreifen nicht entfernt werden können, ist eine Neutralisation nach der Hydrosilierung notwendig, um ein Copolymer mit neutralem pH-Wert zu erhalten. Dieses Anforderung nach einer zusätzlichen Prozessierung verlängert die satzweise Zyklus-Gesamtzeit der Copolymerherstellung, insbesondere wenn der Puffer-Katalysator-Modifizierer fest ist, und beschränkt ihre Nutzung bei Anwendungen in der Kosmetik und bei der persönlichen Pflege, wobei der Puffer-Katalysator-Modifizierer eine hoch siedende Flüssigkeit ist.

**[0009]** Separat lehrt das US-Patent Nr. 4 292 434 die Verwendung eines Platinkatalysators, welcher in spezieller Weise modifiziert ist, zuerst durch die Reaktion eines Olefins und dann weiter mit einem primären oder sekundären Amin. Das Anforderung nach einer vorausgehenden Bildung des Katalysatorkomplexes, und zwar vor der Hydrosilierung, trägt viel zu zusätzlichen Kosten bei, sowie zu einer Verlängerung der Verfahrenszeit für das Copolymer. Außerdem ist das Katalysatorpaket in idealerweise für Reaktionen geeignet, die monomere oder dimere Siliciumverbindungen involvieren, ganz im Gegensatz zu polymeren Siliconen der vorliegenden Erfindung.

**[0010]** Die EP 0 032 377 beschreibt die Reaktion zwischen Hydrogensiloxan und einer ungesättigten Verbindung in Gegenwart eines Platinkatalysatorsystems, das ein primäres und/oder sekundäres Amin, das schließlich Hydroxyalkyl-substituiert ist, umfasst.

## ZUSAMMENFASSUNG

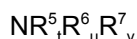
**[0011]** Die Offenbarung der Erfindung beschreibt ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Copolymeren über eine lösungsmittelfreie Hydrosilierung von Oxyethylen-reichen Polyethern in Gegenwart eines Amins der Formel:



$\text{R}^5$  ist H, eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Arylgruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen,  $t$  ist 0, 1 oder 2,  $\text{R}^6$  ist  $\text{R}^5$ , wobei sie gleich oder unterschiedlich sind,  $u$  ist 0, 1 oder 2,  $\text{R}^7$  ist eine Alkylgruppe mit 2–10 Kohlenstoffatomen mit Hydroxyl-, Ether- oder Carbonylfunktionalität,  $v$  ist 1,  $t + u = 2$ , und welches einen Siedepunkt unterhalb von 220°C bei atmosphärischem Druck besitzt, und zwar als ein Puffer-Katalysator-Modifizierungsmittel. Die gängigen Nebenreaktionen wie die Dehydrokondensation und Acetalbildung sind in signifikanter Weise verringert oder eliminiert durch die Verwendung dieser Amine. Unerwünschte Nebenreaktionen wie die Acetalbildungen und Dehydrokondensation sind verringert oder eliminiert, wenn diese Amine mit den Reaktanten kombiniert werden. Sie sind Flüssigkeiten bei Umgebungstemperatur mit Siedepunkten im Bereich von 70 bis 220°C. Sie sind ebenfalls vollständig mit der Polyether-Siloxan-Fluidmischung mischbar, werden somit leicht dispergiert ohne das Risiko einer Sedimentation. Die Rate der Hydrosilierung ist nur minimal oder überhaupt nicht durch diese Amine beeinflusst, somit gibt es im Grunde genommen keine Induktionsperiode, und die resultierenden Copolymere führen zu vergleichbaren Wasserlöslichkeitscharakteristika gegenüber jenen in Lösungsmittel hergestellten. Da die Amine relativ niedrige Siedepunkte aufweisen, ist eine optionale Entfernung durch ein Abstreifen nach Hydrosilierung möglich, und zwar für Copolymere, deren Endverwendung bei Anwendungen in Kosmetika und für die persönliche Pflege bestehen. Diese Amine katalysieren im Gegensatz zu Natriumpropionat die unerwünschte Dehydrokondensations-Nebenreaktion nicht. Wenn Amine der Erfindung verwendet werden, sind verringerte Spiegel an Edelmetallkatalysator während der Hydrosilierung möglich, und die resultierenden Copolymere besitzen Wasserlöslichkeits-Charakteristika, welche jenen der in Lösungsmittel hergestellten Copolymere äquivalent sind.

## GENAUE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0012]** Die vorliegende Erfindung zielt auf ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Copolymeren und auf durch dieses Verfahren erhaltene Produkte ab. Diese Copolymere werden durch eine Hydrosilierungsreaktion zwischen (i) einem Organohydrogen-Polysiloxan und (ii) mindestens einem ungesättigten Polyoxyalkylen in Gegenwart von (iii) eines Amins der Formel:



worin  $\text{R}^5$  H, eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Arylgruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen ist,  $t$  0, 1 oder 2 ist,  $\text{R}^6$   $\text{R}^5$  ist, welche gleich oder unterschiedlich sein können,  $u$  0, 1 oder 2 ist,  $\text{R}^7$  eine Alkylgruppe mit 2–10 Kohlenstoffatomen mit Hydroxyl-, Ether- oder Carbonylfunktionalität ist,  $v$  1 ist,  $t + u = 2$  ist und welches einen Siedepunkt unterhalb von 220°C bei atmosphärischem Druck, vorzugsweise von 70°C bis 200°C, und stärker bevorzugt von 95°C bis 180°C aufweist und (iv) einem Edelmetall-Hydrosilierungskatalysator hergestellt.

**[0013]** Man nimmt an, dass das Amin als ein Puffer-Katalysator-Modifizierer wirkt. Die Reaktion wird in Gegenwart von einem Lösungsmittel, oder stärker bevorzugt in Abwesenheit davon durchgeführt. Vorteile schließen die Eliminierung des Bedarfs nach pH-Einstellungen nach der Hydrosilierung und Filtration und ausgeweitetes Lösungsmittel-Strippen sowie verbesserte Ausbeuten pro Ansatz und eine signifikante Reduktion in den satzweisen Zykluszeiten ein. Es werden eine verringerte Verwendung von Edelmetallkatalysator und die Herstellung von Copolymeren, welche konsistent zu einer verbesserten Wasserlöslichkeit führen, erreicht. Eine breitere Nutzung dieser Copolymeren in der Kosmetik, eine breitere Nutzung dieser Copolymeren bei Anwendungen in Kosmetik, der persönlichen Pflege und Textilien ist ein weiterer Vorteil sowie die Herstellung von Copolymeren, welche zu einer verringerten Polydispersität in ihren Molekulargewichtsverteilungen zeigen, d. h. im Vergleich zu dem Produkt, der ohne ein solches Amin hergestellt wurde, liegt eine Abnahme von mindestens 45 % in dem  $M_w/M_n$ -Polydispersitäts-Verhältnis vor (wie durch Gelpermeationschromatographie (GPC) gemessen). Engere Molekulargewichtsverteilungen führen ebenfalls zu Vorteilen bezüglich der Anwendungen, wie Polyurethanschaum, Beschichtungen, landwirtschaftliche Formulierungen und Antischaumzusammensetzungen.

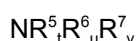
**[0014]** Eine bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens ist wie folgt:

1). Bilden einer Mischung von:

(i) eines Organohydrogensiloxans mit der Einheitsformel:  $[\text{R}_a\text{H}_b\text{SiO}_{(4-a-b)/2}]_n$  worin R für einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest steht, der frei an aliphatischer Ungesättigtheit ist und 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweist,  $a$  einen durchschnittlichen Wert von 1 bis 3 besitzt,  $b$  einen durchschnittlichen Wert von 0,01 bis 1,5 besitzt, die Summe von  $a + b$  einen durchschnittlichen Wert von 1 bis 3 besitzt und  $n$  für die Zahl an Siloxaneinheiten steht und einen Wert von 2 bis 200 aufweist, und

(ii) mindestens eines Polyoxyalkylens mit der Durchschnittsformel  $\text{R}^1(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_z(\text{OCH}_2[\text{R}^3]\text{CH})_w\text{-OR}^2$  oder  $\text{R}^2\text{O}(\text{CH}[\text{R}^3]\text{CH}_2\text{O})_w(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{-CR}^4_2\text{-C}\equiv\text{C-CR}^4_2\text{-(OCH}_2\text{CH}_2)_z(\text{OCH}_2[\text{R}^3]\text{CH})_w\text{OR}^2$ , worin  $\text{R}^1$  für eine aliphatische ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen steht,  $\text{R}^2$   $\text{R}^1$ , Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Acylgruppe mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Trialkylsilylgruppe bedeutet.  $\text{R}^3$  ist eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen.  $\text{R}^4$  ist  $\text{R}^3$  oder Wasserstoff,  $z$  hat einen Wert von 0 bis 100 und  $w$  hat einen Wert von 0 bis 80, und

(iii) mindestens einem Amin der Formel:



worin  $\text{R}^5$  H, eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Arylgruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen ist,  $t$  0, 1 oder 2 ist,  $\text{R}^6$   $\text{R}^5$  ist, die gleich oder unterschiedlich sind,  $u$  0, 1 oder 2 ist,  $\text{R}^7$  ist eine Alkylgruppe mit 2–10 Kohlenstoffatomen mit Hydroxyl-, Ether- oder Carbonylfunktionalität,  $v$  ist 1,  $t + u = 2$ , welches einen Siedepunkt unter 220°C bei atmosphärischem Druck besitzt, und

2) Einstellen und Aufrechterhalten der Temperatur der Mischung, um die Reaktion des Organohydrogensiloxans mit dem Polyoxyalkylen zu fördern, und

3). Zuführen zu der Mischung einer katalytischen wirksamen Menge eines Edelmetall-Hydrosilierungskatalysators, und

4). Beibehalten der Temperatur der Mischung unterhalb von 120°C bis zur Reaktionsbeendigung und

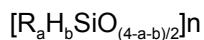
5). Rückgewinnen des Copolymers.

**[0015]** Unerwünschte Nebenreaktionen wie die Acetalbildung und Dehydrokondensation werden reduziert oder eliminiert, wenn diese Amine in den Hydrosilierungen verwendet werden. Die Amine sind Flüssigkeiten und sind mit der Polyether-Siloxan-Vormischung sehr mischbar, somit werden sie leicht dispergiert, ohne das Risiko einer Sedimentation. Sie besitzen relativ niedrige Siedepunkte, somit sind sie aus dem Copolymer entfernbar, nachdem die Hydrosilierung abgeschlossen ist. Da diese Amine relativ niedrige Siedepunkte aufweisen, ist eine optimale Entfernung durch Abstreifen nach der Hydrosilierung möglich für Copolymere, deren Endverwendung bei Anwendungen in Kosmetika oder für die persönliche Pflege gedacht ist.

**[0016]** Der Ausdruck "lösungsmittelfrei" bedeutet, dass kein hinzugesetztes Lösungsmittel, ob nun flüchtig oder nicht, bei der Hydrosilierungsreaktion des Organohydrosiloxans und des Polyoxyalkylens angewendet wird. Jedwede kleine Menge an anderen Flüssigkeiten, welche z.B. mit dem Katalysator eingeführt werden könnte, ist nebensächlich und wird nicht als ein Reaktionslösungsmittel angesehen.

#### ORGANOHYDROSILOXANE

**[0017]** In der vorliegenden Erfindung zur Herstellung der oberflächenaktiven Stoffe brauchbare Organohydrosiloxanverbindungen schließen jene der folgenden Formel ein:



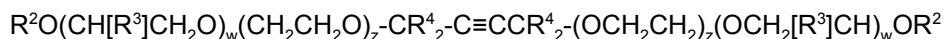
worin R für eine einwertigen Kohlenwasserstoffrest steht, der frei an aliphatischer Ungesättigtheit ist und 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweist, a einen durchschnittlichen Wert von 1 bis 3 besitzt, b einen durchschnittlichen Wert von 0,01 bis 1,5 besitzt, die Summe von a + b einen durchschnittlichen Wert von 1 bis 3 besitzt, und n für eine Zahl an Siloxaneinheiten steht und einen Wert von 2 bis 200 aufweist.

**[0018]** Das Organohydrosiloxan kann jedwede Kombination von Siloxaneinheiten enthalten, die aus der Gruppe gewählt sind, welche aus  $R_3SiO_{1/2}$ ,  $R_2HSiO_{1/2}$ ,  $R_2SiO_{2/2}$ ,  $RHSiO_{2/2}$ ,  $RH_2SiO_{1/2}$ ,  $RSiO_{3/2}$ ,  $HSiO_{3/2}$  und  $SiO_{4/2}$  besteht, mit der Maßgabe, dass das Organohydrosiloxan ausreichend R-haltiges Siloxan enthält, um 1 bis 3 R-Reste pro Siliciumatom bereitzustellen, und ausreichend H-haltige Siloxaneinheiten enthält, um 0,01 bis 1,5 Silicium-gebundene Wasserstoffatome pro Silicium bereitzustellen, und die Gesamtzahl von R-Resten und Silicium-gebundenen Wasserstoffatomen 1 bis 3 pro Silicium beträgt.

**[0019]** Die Herstellung von Organohydrosiloxanen ist allgemein bekannt und ist zum Beispiel in The Chemistry and Technology of Silicones, Noll W., Academic Press (New York): 1968, Kapitel 5, S. 191–246, dargestellt. Veranschaulichend für geeignete Reste sind Alkylreste wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Tyl, Xyl, und substituierte Kohlenwasserstoffgruppen wie Heptafluorpropyl. R ist vorzugsweise Methyl.

#### POLYETHER

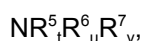
**[0020]** Ungesättigte Polyoxyalkylenreaktanten, welche bei den Verfahren dieser Erfindung zur Anwendung kommen können, schließen jene der folgenden Formel ein:



worin  $R^1$  für eine ungesättigte organische Gruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen steht, wie Vinyl, Allyl, Methallyl, Propargyl oder Pentinyl. Wenn die Ungesättigtheit olefinisch ist, liegt sie wünschenswerter endständig vor, um eine vollständige Hydrosilierung zu ermöglichen.  $R^2$  ist  $R^1$ , Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Acylgruppe mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Trialkylsilylgruppe.  $R^3$  und  $R^4$  sind einwertige Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen.  $R^4$  kann ebenfalls Wasserstoff sein. Methyl ist die am meisten bevorzugte  $R^3$ -Gruppe. Z hat einen Wert von 1 bis 100, und w hat einen Wert von 0 bis 80. Bevorzugte Werte für z und w sind einschließlich 1 bis 50. Der ungesättigte Polyether, ob er nun aus Alkingruppen oder endständigen Olefingruppen besteht, kann ein blockartiges oder statistisch verteiltes Copolymer von unterschiedlichen Oxyalkyleneinheiten sein.

#### AMINE

**[0021]** Die in dieser Erfindung verwendeten Amine sind jene mit der folgenden allgemeinen Formel:



worin  $R^5$  H, eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Arylgruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen ist, t 0,1 oder 2 ist,  $R^6$   $R^5$  ist, wobei sie gleich oder unterschiedlich sind, u 0,1 oder 2 ist,  $R^7$  eine Alkylgruppe mit 2–10 Kohlenstoffatomen mit Hydroxyl-, Ether- oder Carbonylfunktionalität ist, v 1 ist und t + u = 2 ist. Vorzugsweise ist das Amin sekundär oder tertiär. Die Aminkomponente besitzt einen Siedepunkt unterhalb von 220°C bei atmosphärischem Druck und vorzugsweise zwischen 95 und 180°C. Die Amine sind weniger polar als Salze und vollständig mit der Polyoxyalkylen-Siloxan-Vormischung mischbar, wobei die Chance einer Sedimentation nicht besteht. Das gemäß der Erfindung als Puffer-Katalysator-Modifizierungsmittel verwendete Amin ist ein relativ flüchtiges flüssiges Amin, welches die

leichte Entfernung durch Abstreifen nach der Hydrosilierung ermöglicht.

**[0022]** Beispiele für bevorzugte Amine sind (N,N-Dimethylamino)-2-propanol (DMAP), (N,N-Diethylamino)-2-propanol (DEAP), 5-(N,N-Diethylamino)-2-pentanol (5DEAP), 2-(N,N-Diethylamino)ethanolvinylether, Methyl-3-(N,N-dimethylamino)propionat, (N,N-Dimethylamino)aceton, 2-(N-Methylamino)ethanol, 2-(N-Propylamino)ethanol, 1-Amino-2-propanol, Diethylamino-3-butanon und 2-Amino-1-butanol.

**[0023]** Die gemäß der vorliegenden Erfindung hinzugesetzte Aminkomponente sollte etwa 0,01 bis 0,5 Gew.-% der gesamten Reaktionsladung betragen. Das Amin kann ebenfalls mit dem Edelmetallkatalysator vor seiner Zugabe zu der Siloxan-Oxyalkylenpolyether-Mischung kombiniert werden.

## HYDROSILIERUNG

**[0024]** Die Hydrosilierungsreaktion wird in Gegenwart einer wirksamen Menge eines Edelmetall-Hydrosilierungskatalysators durchgeführt. Solche allgemein bekannten Katalysatoren schließen Platin, Palladium und Rhodium enthaltende Komplexe ein. Im Überblick werden sie in dem Kompendium, Comprehensive Handbook on Hydrosilation, herausgegeben von B. Marciniec und veröffentlicht von Pergamon Press, NY 1992, dargestellt.

**[0025]** Chlorplatinsäure und Platinkomplexe von 1,3-Divinyltetramethyldisiloxan sind besonders bevorzugt. Der Katalysator muss nicht mit einem Olefin vor seiner Verwendung kontaktiert werden, sondern kann direkt dem Reaktionssystem hinzugefügt werden. Das Amin und der Katalysator können im Voraus kontaktiert werden und dem Reaktionssystem zusammen zugeführt werden.

**[0026]** Der Katalysator wird in einer wirksamen Menge eingesetzt, die ausreichend ist, um die Hydrosilierung zu initiieren, aufrecht zu erhalten und zu vervollständigen. Die Menge liegt für gewöhnlich im Bereich von 1 bis 100 Teilen pro Million (ppm), bezogen auf die gesamten Teile der Mischung an Reaktanten.

**[0027]** Die Menge an hinzugesetztem Polyether sollte mindestens stöchiometrisch äquivalent zu der Menge an Organohydrosiloxan sein, wobei die Anzahl an reaktiven H-Stellen auf dem Organohydrosiloxan berücksichtigt wird. Gleichwohl ist es gängig, einen stöchiometrischen Überschuss an Polyether von der Größenordnung von 110 % bis 130 % der stöchiometrisch äquivalenten Menge anzuwenden, um die Vollständigkeit der gewünschten Hydrosilierungsreaktion sicherzustellen, wobei angenommen wird, dass einiges von dem Polyether in andere kompetitive Reaktionen als der Hydrosilierung der ungesättigten Gruppe des Oxyalkylenpolyethers eintreten.

**[0028]** Die Hydrosilierung sollte bei 35 bis 120°C laufen gelassen werden, wobei der am meisten bevorzugte Bereich von 60 bis 110°C ist. Eine Abdeckung aus inertem Gas ist wünschenswert, obgleich dies nicht absolut notwendig ist für das Laufenlassen der Reaktion.

## EXPERIMENTELLER ABSCHNITT

### HYDROSILIERUNGSPROZEDUR

**[0029]** Jede Hydrosilierung wurde in einem 4-Hals-Rundkolben mit einem Volumen, das für die Gesamtmenge der zu verwendenden Reaktanten ausreichend war, durchgeführt. Der Kolben wurde mit einem mechanischen Rührer, Friedrich-Kühler, temperaturreguliertem Heizmantel, Thermopaar und einem mit einer Stickstoffquelle verbundenen Spülrohr ausgestattet. Typischerweise wurden eingewogene Mengen aus Silanfluids, Polyethers und Amins dem Kolben hinzugesetzt, und die Mischung wurde gerührt, während sie auf 65–90°C erhitzt wurde. Die Reaktion wurde mit 0,03–0,25 ml 10 mg/ml Platinlösung an Hexachlorplatinsäure (CPA) in Ethanol katalysiert. Es wurde eine Temperatursteigerung, die für die exotherme Reaktion der Hydrosilierung anzeigend ist, nach einiger Zeit festgestellt, und die Reaktionsmischung klärte sich zu einer sehr hellgelben Farbe auf. Die Vollständigkeit der Hydrosilierung wurde durch den Test bezüglich funktionellen SiH-Gruppen bestimmt. Das Volumen an Wasserstoffgas, das hergestellt wurde, wenn ein bestimmtes Gewicht der Reaktionsmischung mit alkoholischem Kaliumhydroxid behandelt wurde, wurde so bestimmt, wie es in A. L. Smith (Editor), Analysis of Silicones, John Wiley and Sons, NY 1974, S. 145–149, beschrieben ist. Reaktionen, welche Toluollösungsmittel nutzten, wurden zur Acetalentfernung behandelt, wobei 1,25 Gew.-% 1,0N Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt wurden, gefolgt von einer Neutralisation mit überschüssigem Natriumbicarbonat und Filtration vor der Rückgewinnung des Copolymeren.

**[0030]** TESTPROZEDUREN – Die folgenden Testprozeduren wurden bei der Evaluation der in den nachfolgenden Beispielen hergestellten Copolymere angewandt.

**[0031]** TRÜBUNGSPUNKT – Der Trübungspunkt ist die Messung der Wasserlöslichkeit und ist wie hierin verwendet die Temperatur, bei der ein beispielsweise ein Siloxan-Oxyalkylen-Copolymer beginnt, aus einer 1%igen wässrigen Lösung sich niederschlagen. Hohe Trübungspunkte geben eine gute Wasserlöslichkeit an. Trübungspunkte wurden wie folgt bestimmt: Eine 1 Gramm große Probe des Copolymers wurde in ein 150 ml großes Becherglas gegeben und in 99 Gramm destilliertem Wasser gelöst. Ein 1 Inch großer mit TEFLON® beschichteter Magnetrührstab wurde in das Becherglas gegeben, welches auf eine Rührer-Heiz-Kombinationsplatte gestellt wurde. Ein Thermometer wurde in die Lösung gehängt, wobei die Kugel etwa einen halben Inch (1,27 cm) oberhalb des Bodens des Becherglases positioniert war. Der Inhalt des Becherglases wurde bei etwa 2 Grad Celsius pro Minute erhitzt, wobei gerührt wurde. Die Temperatur, bei der die Kugel des Thermometers nicht länger sichtbar war, und zwar aufgrund der Opazität bzw. Trübheit der Lösung, wurde als Trübungspunkt aufgezeichnet.

**[0032]** FARBE – Die Farbe des Copolymeren wurde mit einer Lackfarbscheibe 620C-40 in einen Hollge-Tageslicht-Komparator verglichen. Die die nächstliegende Passung ergebende Farbe wurde in GVS aufgezeichnet.

**[0033]** VISKOSITÄT – Die Viskosität wurde bei 25°C unter Verwendung eines kalibrierten Oswald-Viskosimeters bestimmt, welches eine Ausflusszeit von etwa 100 Sekunden ergibt. Die resultierende Viskosität wird von dem Produkt der Ausflusszeit in Sekunden und dem spezifischen Eichfaktor des Viskosimeters abgeleitet.

**[0034]** WASSERLÖSLICHKEIT – HACH-ZAHL – Die Hach-Zahl ist ein Maß der Wasserlöslichkeit und ist hierin ein Maß der Klarheit einer 5%igen wässrigen Lösung des Copolymeren. Zum Zwecke der Löslichkeit gilt, je niedriger die Hach-Zahl, desto größer die Löslichkeit des Copolymeren. Die Klarheit oder Trübung wird mit der Hach-Zahl gemessen und wurde durch die Verwendung eines Hach-Turbidimeters, Modell 2100A, bestimmt und in nephelometrischen Turbiditätseinheiten (NTU) angegeben. Hach-Zahlen von weniger als 20 NTU bedeuten eine klare Lösung.

## BEISPIELE

**[0035]** Die Beispiele 1–4 sind Vergleichsbeispiele, in welchen Toluol, ein bekanntes Hydrosilierungsreaktionslösungsmittel, das derzeit bei der Herstellung von Copolymeren zum Einsatz kommt, angewendet wurde. Die Beispiele 5–8 zeigen die lösungsmittelfreie Herstellung von Copolymeren, bei denen das Säuresalz, Natriumpropionat, als ein Puffer-Katalysator-Modifizierer zur Anwendung kommt. Die Beispiele 9–41 zeigen die Nützlichkeit von Aminen als Puffer-Katalysator-Modifiziermittel bei der Herstellung von Copolymeren, sowohl in der Gegenwart, und vielmehr in der Abwesenheit eines Lösungsmittels. Die Beispiele 9 bis 26 und 31 bis 37 nutzten die 3°-Amine, die Beispiele 27 bis 30 verwendeten die sekundären Amine und die Beispiele 31 bis 34 verwendeten primäre Amine. Die Beispiele 37, 38, 40 und 41 stehen für die Verwendung der vorliegenden Erfindung, um Mengen an Copolymeren im kommerziellen Maßstab herzustellen. Die Beispiele 39 und 40 repräsentieren die Herstellungen von Copolymeren im IPA-Reaktionslösungsmittel. Die Beispiele 42, 43 und 44 repräsentieren Herstellungen von Copolymeren, welche vorgeformte Komplexe von Platin und Aminen der vorliegenden Erfindung nutzen.

## GLOSSAR

APEG-350:	Allylpolyethylenoxid (350 Mol.-Gew.)
APEG-550:	Allylpolyethylenoxid (550 Mol.-Gew.)
BA:	1-Butanol-2-amin
CPA:	Chlorplatinsäure ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )
D:	$(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$
D':	$(\text{CH}_3)\text{HSiO}$
DEAA:	(N,N-Diethylamino)aceton
DEAEVE:	(N,N-Diethylamino)ethanolvinylether
DEA3B:	(N,N-Diethylamino)-3-butanon
5DEAP:	5-(N,N-Diethylamino)-2-pentanol
DEAP:	(N,N-Diethylamino)-2-propanol
DMAE:	2-(N,N-Dimethylamino)ethanol
DMAP:	(N,N-Dimethylamino)-2-propanol
EA:	Ethanolamin
GPC:	Gelpermeationschromatographie
GVS:	Gardener-Lackstandard
IPA:	2-Propanol
MAE:	2-(N-Methylamino)ethanol
M3DMA:	Methyl-3-(N,N-dimethylamino)propionat
PA:	2-Propanolamin
PAE:	2-(N-Propylamino)ethanol
NTU:	nephelometrische Turbiditätseinheiten

**[0036]** Wenn nicht anders angegeben, stehen alle Gewichte in Gramm, außer bei den Beispielen 37, 38, 40 und 41, bei denen das Gewicht in Gramm und Pfunde in Klammern angegeben ist, wobei # steht, das das Gewicht in Pfund bedeutet.

## BEISPIEL 1 (VERGLEICHBSBEISPIEL)

**[0037]** Eine gut gerührte Mischung aus 100,1 Gramm eines olefinisch substituierten Polyoxyalkylens mit der Durchschnittsformel  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{7,5}\text{OH}$ , 50,1 Gramm eines Organohydrogenpolysiloxans mit der Durchschnittsformel  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{15}\{\text{CH}_3\text{Si-O(H)}\}_6\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$  und 45,0 Gramm Toluol wurden auf 85°C erhitzt. Eine Lösung von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in Ethanol wurde zu der Mischung in ausreichender Menge hinzugesetzt, um 7 ppm Platin bereitzustellen. Die Wärmequelle wurde entfernt, und die exotherme Hydrosilierung wurde so lange abgelaufen lassen, bis keine weitere Steigerung festgestellt wurde. Nach Tests bezüglich der SiH-Funktionalität wurde eine Acetalbehandlung bei 90°C dreißig Minuten lang und eine Natriumbicarbonat-Neutralisation/Filtration durchgeführt. Das Toluol und Wasser wurden abgestrippt, um ein klares Produkt zu erhalten, und zwar mit einer Farbe von 1 GVS, einer Viskosität von 5,2  $\text{cm}^2/\text{s}$  (520 Centistokes), einer Hoch-Löslichkeit von 4,8 NTU und einem Trübungspunkt von 54°C.

## BEISPIEL 3 (VERGLEICHBSBEISPIEL)

**[0038]** Eine gut gerührte Mischung aus 110,1 g eines olefinisch substituierten Polyoxyalkylens mit der Durchschnittsformel  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{14}\text{OH}$ , 40,1 Gramm eines Organohydrogenpolysiloxans mit der Durchschnittsformel  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{15}\{\text{CH}_3\text{SiO(H)}\}_6\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$  und 45,0 Gramm Toluol wurden auf 85°C erhitzt. Eine Lösung von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in Ethanol wurde der Mischung in ausreichender Menge hinzugesetzt, um 7 ppm Platin bereitzustellen.

**[0039]** Die Wärmequelle wurde entfernt, und die exotherme Hydrosilierung wurde so lange laufen gelassen, bis keine weitere Zunahme festgestellt wurde. Nach Tests bezüglich der SiH-Funktionalität wurde eine Acetalbehandlung bei 90°C dreißig Minuten lang und eine Natriumbicarbonat-Neutralisation/Filtration durchgeführt. Das Toluol und das Wasser wurden abgestrippt, wodurch man ein klares Produkt erhielt mit einer Farbe von 2 GVS, einer Viskosität von 6,59  $\text{cm}^2/\text{s}$  (659 Centistokes), einer Hoch-Löslichkeit von 2,5 NTU und einem Trübungspunkt von 92°C.

**[0040]** BEISPIELE 2 und 4 – Die gleiche Prozedur wie in Beispiel 1 wurde für die anderen Vergleichsbeispiele 2 und 4 wiederholt, welche ebenfalls in Toluollösungsmittel hergestellt wurden. Die Ergebnisse können in den



Tabellen A und B gefunden werden.

#### BEISPIELE 5–8 (VERGLEICHBSBEISPIEL)

**[0041]** Eine gut gerührte Mischung aus 100,1 Gramm eines olefinisch substituierten Polyoxyalkylens mit der Durchschnittsformel  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{7,5}\text{OH}$ , 50,1 Gramm eines Organohydrogenpolysiloxans der Durchschnittsformel  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{15}\{\text{CH}_3\text{Si-O(H)}\}_6\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$  und 0,06 Gramm Natriumpropionat wurden auf 85°C erhitzt. Eine Lösung von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in Ethanol wurde der Mischung in ausreichender Menge hinzugesetzt, um 7 ppm Platin bereitzustellen. Die Wärmequelle wurde entfernt, und die exotherme Hydrosilierung wurde so lange laufen gelassen, bis keine weitere Steigerung festgestellt wurde. Nach Tests bezüglich der SiH-Funktionalität wurde das Produkt abgestrippt und filtriert, wodurch man ein klares Produkt mit einer Farbe von 2 GVS, einer Viskosität von 5,57 cm<sup>2</sup>/s (557 Centistokes), einer Hach-Löslichkeit von 48,6 NTU und einem Trübungspunkt von 47°C erhielt.

**[0042]** Die gleiche Prozedur wie in Beispiel 5 wurde für die Vergleichsbeispiele 6, 7 und 8 wiederholt, bei welchen ebenfalls Natriumpropionat während der Copolymersynthese verwendet wurde. Die Ergebnisse können in den Tabellen A und B gefunden werden.

#### BEISPIEL 10–38

**[0043]** Eine gut gerührte Mischung aus 107,6 Gramm eines olefinisch substituierten Polyoxyalkylens mit der Durchschnittsformel  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{14}\text{OH}$ , 37,4 Gramm eines Organohydrogenpolysiloxans mit der Durchschnittsformel  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{15}\{\text{CH}_3\text{Si-O(H)}\}_6\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$  und 0,05 Gramm N,N-Dimethylamino-2-propanol wurde auf 85°C erhitzt. Eine Lösung von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in Ethanol wurde der Mischung in ausreichender Menge hinzugesetzt, um 7,5 ppm Platin bereitzustellen. Die Wärmequelle wurde entfernt, und die exotherme Hydrosilierung wurde so lange laufen gelassen, bis keine weitere Zunahme festgestellt wurde. Nach Tests bezüglich der SiH-Funktionalität wurde das Produkt anschließend abgestrippt, wodurch man ein klares Produkt mit einer Farbe von 1 GVS, einer Viskosität von 5,83 cm<sup>2</sup>/s (583 Centistokes), einer Hach-Löslichkeit von 2,3 NTU und einem Trübungspunkt von 97°C erhielt.

**[0044]** Die gleiche Prozedur wie in Beispiel 9 wurde für die Beispiele 10 bis 38 wiederholt, welche Beispiele der Erfindung repräsentieren. Die Ergebnisse können in den Tabellen A und B gefunden werden.

#### BEISPIEL 39

**[0045]** Eine gut gerührte Mischung aus 181,0 Gramm eines olefinisch substituierten Polyoxyalkylens mit der Durchschnittsformel  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{7,5}\text{OH}$ , 99,0 Gramm eines Organohydrogenpolysiloxans der Durchschnittsformel  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{15}\{\text{CH}_3\text{Si-O(H)}\}_6\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ , 69,9 Gramm 2-Propanol und 0,04 Gramm N,N-Dimethylamino-2-propanol wurde auf 85°C erhitzt. Eine Lösung von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in Ethanol wurde der Mischung in ausreichender Menge hinzugesetzt, um 5 ppm Platin bereitzustellen. Die Wärmequelle wurde entfernt, und die exotherme Hydrosilierung wurde so lange laufen gelassen, bis keine weitere Zunahme festgestellt werden konnte. Nach Tests bezüglich der SiH-Funktionalität wurde das Produkt abgestrippt und der Erhalt eines klaren Produktes mit einer Farbe von 1 GVS, einer Viskosität von 3,3 cm<sup>2</sup>/s (330 Centistokes), einer Hach-Löslichkeit von 17,3 NTU und einem Trübungspunkt von 53°C.

#### BEISPIEL 40

**[0046]** Eine gut gerührte Mischung aus 739,4 kg (1 630 Pfund) eines olefinisch substituierten Polyoxyalkylens mit der Durchschnittsformel  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{14}\text{OH}$ , 310,7 kg (685 Pfund) eines Organohydrogenpolysiloxans der Durchschnittsformel  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{13}\{\text{CH}_3\text{SiO(H)}\}_6\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$  und 0,52 kg (1,15 Pfund) N,N-(Dimethylamino)-2-propanol und 250,4 kg (552 Pfund) 2-Propanol wurde auf 85°C erhitzt. Eine Lösung von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in Ethanol wurde der Mischung in ausreichender Menge hinzugesetzt, um 5 ppm Platin bereitzustellen. Die Wärmequelle wurde entfernt, und die exotherme Hydrosilierung wurde so lange laufen gelassen, bis keine weitere Zunahme festzustellen war. Nach Tests bezüglich der SiH-Funktionalität wurde das Produkt abgestrippt und der Erhalt eines klaren Produktes mit einer Farbe von 1 GVS, einer Viskosität von 5,91 cm<sup>2</sup>/s (591 Centistokes) und einem Trübungspunkt von 92°C.

#### BEISPIEL 41

**[0047]** Eine gut gerührte Mischung aus 772,0 kg (1 702 Pfund) eines olefinisch substituierten Polyoxyalkylens

mit der Durchschnittsformel  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{14}\text{OH}$ , 294,4 kg (649 Pfund) eines Organohydrogenpolysiloxans der Durchschnittsformel  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{15}\{\text{CH}_3\text{SiO}(\text{H})\}_6\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$  und 0,54 kg (1,2 Pfund) N,N-Dimethylamino-2-propanol wurde auf 85°C erhitzt. Eine Lösung von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in Ethanol wurde der Mischung in ausreichender Menge hinzugesetzt, um 5 ppm Platin bereitzustellen. Die Wärmequelle wurde entfernt, und die exotherme Hydrosilierung wurde so lange laufen gelassen, bis keine weitere Zunahme festzustellen war. Nach Tests bezüglich der SiH-Funktionalität wurde das Produkt abgestrippt und unter Erhalt eines klaren Produktes mit einer Farbe von 1 GVS, einer Viskosität von 5,41  $\text{cm}^2/\text{s}$  (541 Centistokes), einer Hach-Löslichkeit von 2,3 NTU und einem Trübungspunkt von 96°C filtriert.

## BEISPIEL 42

**[0048]** Ein vorgeformter Komplex des Edelmetallkatalysators und eines Amins der Erfindung wurde gemäß dem US-Patent Nr. 4 292 434 hergestellt. 11,0 Teile  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  wurden in 100 Teilen 2-Propanol gelöst, gefolgt von langsamer Zugabe an 24,8 Teilen N,N-Dimethylamino-2-propanol. Die resultierende Mischung wurde zwei Stunden lang bei 50°C gehalten, dann gekühlt, filtriert und unter reduziertem Druck abgestrippt, wodurch man einen gelblichen roten Feststoff erhielt. Die Feststoffe wurden durch Auflösung in heißem Ethanol gereinigt, gefolgt von einer Kristallisation mit Hilfe von Toluol. Die erhaltenen Kristalle wurden im Vakuum mehrere Stunden lang getrocknet, wodurch man rote Feststoffe erhielt. 1,0 Gramm des Feststoffs wurde in 25  $\text{cm}^3$  Ethanol gelöst, was eine 0,87 % Platin enthaltende Lösung erzeugte. Ein Aliquot dieser Lösung wurde als Hydrosilierungskatalysator unten verwendet. Eine gut gerührte Mischung aus 93,8 Gramm eines olefinisch substituierten Polyoxyalkylens mit der Durchschnittsformel  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{7,5}\text{OH}$ , 51,3 Gramm eines Organohydrogenpolysiloxans der Durchschnittsformel  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{15}\{\text{CH}_3\text{SiO}(\text{H})\}_6\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$  wurde auf 85°C erhitzt. Eine Lösung des obigen Platin-Amin-Komplexes wurde der Mischung in ausreichender Menge hinzugesetzt, um 5 ppm Platin bereitzustellen. Die Wärmequelle wurde entfernt, und die exotherme Hydrosilierung wurde so lange laufen gelassen, bis keine weitere Zunahme festzustellen war. Nach Tests bezüglich der SiH-Funktionalität wurde das Produkt abgestrippt, wodurch man ein klares Produkt mit einer Farbe von 1 GVS, einer Viskosität von 4,53  $\text{cm}^2/\text{s}$  (453 Centistokes), einem pH-Wert von 7,3, einer Hach-Löslichkeit von 6,2 NTU und einem Trübungspunkt von 52°C erhielt.

**[0049]** Die gleiche Prozedur wie in Beispiel 42 wurde bezüglich der Beispiele 43 und 44 wiederholt unter Verwendung von (N,N-Diethylamino)-2-propanol bzw. 3-(N,N-Dimethylamino)-1-propanol als Amine. Eine Probe der Feststoffe wurde in jedem Fall rückgewonnen, und es wurden jeweils separate Lösungen in Ethanol hergestellt und als Hydrosilierungskatalysatoren verwendet. Die physikalischen Eigenschaften davon sind in Tabelle 11 aufgelistet.

Tabelle A

## MD13D'6M + APEG-350 (MG) mit mehreren Aminen

Bsp.	SiH-Fid	APEG (g)	Puffer	Puffermasse	Pt (ppm)	Verfahrenszeit (min)	Visk. $\text{cm}^2/\text{s}$	Visk. (cSt)	Trübungspunkt (°C)	Farbe (GVS)	Hach-Löslichkeit (NTU)
2e	50.1	100.1	-	-	7.5	180	4,83	(483)	55	1	4.7
6*	50.1	100.1	Nat.-Prop.	0.06	7.5	110	5,30	(530)	48	2	53.6
11	106.1	194.0	DMAP	0.2	5	44	3,54	(354)	54	2	6.9
12	2724.3	4987.5	DMAP	2.5	5	120	3,79	(379)	52	1	5.9
14	49.3	96.5	DEAP	0.02	6	38	3,59	(359)	51	1	10
16	49.3	96.7	DEA3B	0.03	5	51	3,29	(329)	51	1	8.3
18	49.3	96.7	DEAEVE	0.03	5	45	2,67	(267)	51	1	10.8
19	49.3	96.7	M3DMA	0.02	5	45	3,15	(315)	50	1	9.8
22	70.4	129.6	DEAP	0.03	6	40	3,36	(336)	50	1	17.1
23	70.4	129.6	DEAA	0.03	6	51	4,17	(417)	49	1	7.2
25	70.4	129.6	DMA	0.03	6	48	3,59	(359)	49	1	13.4
28	51.3	93.8	MAE	0.06	6	90	3,72	(372)	52	1	8.2
30	70.4	129.6	PAE	0.03	6	55	4,11	(411)	49	1	7.2
31	51.4	96.8	PA	0.06	6	45	5,35	(535)	45	1	42.5
33	51.4	96.8	BA	0.06	6	40	5,10	(510)	45	1	40.5
34	51.4	96.8	EA	0.06	6	85	4,90	(490)	44	1	40.6
35	74.3	65.8	DMAP	0.04	6	53	2,89	(289)	-	1	-
36	74.3	65.8	DMAP	0.07	7.5	57	2,78	(278)	-	1	-
37	3976 kg (8765 #)	4643 kg (10235 #)	DMAP	2,3 kg (5.0 #)	5	-	3,36	(336)	-	1	-
38	384,2 kg (847 #)	659,1 kg (1453 #)	DMAP	0,54 kg (1.2 #)	3	-	4,76	(476)	52	1	7.8

Tabelle B

## MD13D'6M + APEG-550 (MG) mit mehreren Aminen

Bsp.-Nr.	SIH-Fld. (g)	APEG (g)	Amin und Masse davon (g)	Platin (ppm)	Verfahrenszeit (Min.)	Visk. cm <sup>2</sup> /s	Visk. (cSt)	Trüb.-punkt (°C)	Farbe (GVS)	Hach-Löslichk. (NTU)
3e	40.1	110.1	-	7.5	175	6,59	(659)	92	2	2.5
4e	40.1	110.1	-	7.5	170	5,35	(535)	96	2	2.4
7*	40.6	110.8	Nat.-Prop. 0.06	7.5	120	6,38	(638)	82	2	20.3
8*	40.3	110.5	Nat.-Prop. 0.06	7.5	125	7,27	(727)	78	2	30.3
9	37.4	107.6	DMAP 0.05	5	43	5,83	(583)	97	1	2.5
10	38.7	111.2	DMAP 0.11	5	57	5,41	(541)	94	1	2.4
13	39.8	110.2	DEAP 0.02	6	41	8,79	(879)	95	1	3.6
15	39.8	110.2	DEA3B 0.02	6	48	6,53	(653)	95	1	2.3
17	39.8	110.2	DEAEVE 0.02	6	55	5,82	(582)	95	1	2.2
20	39.8	110.2	M3DMA 0.02	6	60	8,22	(822)	94	1	2.1
21	39.8	110.2	DEAP 0.02	6	49	5,86	(586)	94	1	2.2
24	39.8	110.2	DEAA 0.03	6	65	8,65	(865)	94	1	2.4
26	39.8	110.6	DMEA 0.02	6	58	5,69	(569)	90	1	2.3
29	39.8	110.6	PAE 0.02	6	70	7,67	(767)	94	1	2.3
40	274,4 kg (605 #)	739,4 kg (1630 #)	DMAP 0,54 kg (1.2 #)	5	-	5,91	(591)	92	1	2.3
41	294,4 kg (649 #)	812,8 kg (1792 #)	DMAP 0,41 kg (0.9 #)	5	-	5,41	(541)	96	1	2.3

ε Toluolkontrollen

\* Natriumpropionat-Vergleichsbeispiele

Tabelle 1 MD<sub>13</sub>D'6M + APEG (350 MG); 1° Amine + Vergleichsbeispiele

Bsp.	Puffer/Katalysator- Modifizierer	Toluol- Reaktions- lösungs- mittel %	Farbe (GVS)	Visk. cm <sup>2</sup> /s	Visk. (cSt)	Trübungs- punkt (°C)	Hach- Löslichkeit (NTU)
1	kein	30	1	5,20	(520)	52	4,8 (klar)
2	kein	30	1	4,83	(483)	53	4,7 (klar)
5	Natriumpropionat	0	2	5,57	(557)	47	48,6 (trübe)
6	Natriumpropionat	0	2	5,30	(530)	48	53,6 (trübe)
31	1-Amino-2-propanol	0	1	5,35	(535)	49	42,5 (trübe)
32	1-Amino-2-propanol	0	1	5,20	(520)	49	40,5 (trübe)
33	2-Amino-1-butanol	0	1	5,10	(510)	49	40,6 (trübe)
34	Ethanolamin	0	1	4,90	(490)	48	54,8 (trübe)

**[0050]** In der Tabelle 1 sind die Beispiele 1 und 2 Kontrollen, welche die Herstellung von Copolymeren im Toluollösungsmittel zeigen. Die Beispiele 5 und 6 repräsentieren lösungsmittelfreie Copolymerherstellungen unter Verwendung von Natriumpropionat als Puffer-Katalysator-Modifizierer. Während für die Kontrollen die Trübungspunkte bei 52°C und 53°C lagen, lagen jene der mit Natriumpropionat gepufferten Copolymere bei bis zu 5°C weniger, was eine geringe Löslichkeit anzeigt. Dieser Trend ist erneut augenscheinlich, wenn die Hach-Zahlen verglichen werden. Die Kontrollen ergaben Hach-Zahlen von weniger als 5, was für eine klare Lösung steht, während Hach-Zahlen von mehr als 40 (trübe Lösung) für die Beispiele 5 und 6 erhalten wurden. Erneut wurde der gleiche Trend wie dieser für Natriumpropionat beim Copolymer, das mit einem primären Amin hergestellt wurde, gezeigt. Während das Letztere zu dem Leistungsvermögen von Natriumpropionat vergleichbar war, war es nicht so gut, wie das mit Lösungsmittel gemachte Material.

Tabelle 2 MD<sub>13</sub>D'<sub>6</sub>M + APEG (350 MG); 2° Amine & Vergleichsbeispiele

Bsp.	Puffer/Katalysator- Modifizierer	Toluol- Reaktions- lösungs- mittel %	Farbe (GVS)	Visk. cm <sup>2</sup> /s	Visk. (cSt)	Trübungs- punkt (°C)	Hach- Löslichkeit (NTU)
1	kein	30	1	5,20	(520)	52	4,8 (klar)
2	kein	30	1	4,83	(483)	53	4,7 (klar)
5	Natriumpropionat	0	2	5,57	(557)	47	48,6 (trübe)
6	Natriumpropionat	0	2	5,30	(530)	48	53,6 (trübe)
28	(2-Methylamino)- ethanol	0	1	3,72	(372)	52	8,2 (klar)
39	(2-Propylamino)- ethanol	0	1	4,11	(411)	49	7,2 (klar)

Tabelle 3 MD<sub>13</sub>D'<sub>6</sub>M + APEG (550 MG); 2° Amine & Vergleichsbeispiele

Bsp.	Puffer/Katalysator- Modifizierer	Toluol- Reaktions- lösungs- mittel %	Farbe (GVS)	Visk. cm <sup>2</sup> /s	Visk. (cSt)	Trübungs- punkt (°C)	Hach- Löslichkeit (NTU)
3	kein	30	1	6,59	(659)	92	2,5 (klar)
4	kein	30	1	5,35	(535)	96	2,4 (klar)
7	Natriumpropionat	0	2	6,66	(666)	82	30,6 (trübe)
8	Natriumpropionat	0	2	5,30	(530)	78	40,7 (trübe)
27	(2-Methylamino)- ethanol	0	1	6,50	(650)	94	2,4 (klar)
29	(2-Propylamino)- ethanol	0	1	7,67	(767)	94	2,3 (trübe)

**[0051]** In den Tabellen 2 und 3 repräsentieren die Beispiele 1, 2, 3 und 4 die Kontrolle, während die Beispiele 5 bis 8 Natriumpropionat repräsentieren. Erneut wird der Trend in Richtung auf niedrigere Trübungspunkte (Tabelle 2: 48°C vs. 53°C; Tabelle 3: 80°C vs. 94°C) und der Löslichkeit (Tabelle 2: Durchschnitt von 51 NTU (trübe) vs. 4,8 NTU; Tabelle 3: Durchschnitt von 35 NTU {trübe} vs. 2,4 NTU [klar] durch Copolymere aus Natriumpropionat-Verfahren gezeigt. Sekundäre Amine zeigen auf der anderen Seite bemerkenswert ähnliche Ergebnisse wie die Kontrollen. Die durchschnittlichen Trübungspunkte unterscheiden sich nur durch einen kleinen Wert (Tabelle 2: 50,5 vs. 53,5; Tabelle 3: 94 vs. 94). Die durchschnittlichen Hach-Löslichkeitszahlen waren im Grunde genommen identisch (Tabelle 3: 2,4 vs. 2,5). Obgleich die durchschnittlichen Hach-Zahlen sich in gewisser Weise für Tabelle 2 unterschieden (7,7 vs. 4,8) wurden klare Lösungen von Copolymeren erhalten, die mit diesen sekundären Aminen hergestellt wurden.

Tabelle 4 MD<sub>13</sub>D'<sub>6</sub>M + APEG (350 MG); 3° Amine (Hydroxylderivate) & Vergleichsbeispiele

Bsp.	Puffer/Katalysator- Modifizierer	Toluol- Reaktions- lösungs- mittel %	Farbe (GVS)	Visk. cm <sup>2</sup> /s	Visk. (cSt)	Trübungs- punkt (°C)	Hach- Löslichkeit (NTU)
1	kein	30	1	5,20	(520)	52	4,8 (klar)
2	kein	30	1	4,83	(483)	53	4,7 (klar)
5	Natriumpropionat	0	2	5,57	(557)	47	48,6 (trübe)
6	Natriumpropionat	0	2	5,30	(530)	48	53,6 (trübe)
11	DMAP	0	2	3,59	(359)	54	6,9 (klar)
12	DMAP	0	1	3,79	(379)	52	6,5 (klar)
14	DEAP	0	1	3,59	(359)	51	10 (klar)
22	5DEAP	0	1	3,36	(336)	50	17,1 (klar)
25	DMAE	0	1	3,59	(359)	49	13,4 (klar)
39	DMAP	20 (IPA)	1	3,30	(330)	53	17,3 (klar)

**[0052]** Die Beispiele 1 und 2 der Tabelle 4 repräsentieren die Kontrollen, die Beispiele 5 und 6 durch Natriumpropionat erzeugte Copolymere. Der begründete Trend in Richtung auf die Senkung der Trübungspunkte und die Hach-Zahlen, welche bereits in den Daten der Tabelle 1 bis 3 festgestellt worden war, und zwar für Natriumpropionat-erzeugte Copolymere, wird hier in Tabelle 4 reproduziert. Ähnlich wie die Daten in den Tabellen 2 und 3 für sekundäre Amine werden die Ergebnisse diese lösungsmittelfreien, durch tertiäres Amin erzeugten Copolymere, (N,N-Dimethylamino)-2-propanol (DMAP) insbesondere, fast durch jene der Kontrolle kopiert. Der durchschnittliche Trübungspunkt für DMAP-erzeugtes Copolymer lag bei 53°C vs. 53,5°C für die Kontrolle. Die durchschnittliche Hach-Zahl lag bei 6,7 vs. 4,7, wobei beide sehr klare Lösungen repräsentieren. Die durchschnittliche Viskosität für DMAP-Copolymere lag (wünschenswerterweise) bei 1,32 cm<sup>2</sup>/s (132 cSt) geringer als die Kontrolle, 3,69 vs. 5,01 cm<sup>2</sup>/s (369 vs. 501). Die anderen durch tertiäre Amine erzeugten Copolymere der Tabelle 4 zeigen Trübungspunkte, welche relativ nahe zu dem der Kontrollen sind, zusätzlich zu der Erzeugung von klaren wässrigen Lösungen. Die Gesamtdaten der Tabelle 4 bestätigen die Äquivalenz der Trübungspunkte und Wasserlöslichkeit, erzeugt durch Copolymere, die lösungsfrei und durch tertiäre Amine gepuffert hergestellt wurden, und Copolymere, die in Toluollösungsmittel hergestellt wurden.

**[0053]** Der allgemeine Trend, der in Tabelle 4 begründet wird, wird erneut durch die Daten in Tabelle 5 bestätigt. Das heißt, dass durch Natriumpropionat gepufferte Copolymere niedrigere Trübungspunkte und höhere Hach-Zahlen als die Kontrolle ergaben, und somit niedrigere Wasserlöslichkeit als die Kontrolle. Dagegen waren die Trübungspunkte und Hach-Zahlen zu jenen der Kontrolle vergleichbar, und zwar für Copolymere, welche lösungsmittelfrei und durch tertiäre Amine gepuffert hergestellt wurden.

**[0054]** Hier besaß der Polyether Allyloxypolyethylenglykol [APEG: 550 (MG)], verwendet in der Synthese der Copolymere, ein viel höheres Molekulargewicht und Ethylenoxid-Gehalt als jener, welcher bei der Synthese der Copolymere in Tabelle 4 verwendet wurde [APEG: 390 (MG)]. Folglich sind die Trübungspunkte für die Kontrollen sehr viel höher (94°C). Die entsprechenden Trübungspunkte lagen bei 93,5°C (Durchschnitt, Beispiel 9 und 40), 95°C (Beispiel 13), 94°C: Beispiel 21 und 90°C (Beispiel 26) für DMAP, DEAP, 5DEAP bzw. DMAE. Nur für (N,N-Dimethylamino)ethanol (DMAE) war der Trübungspunkt geringer als die Kontrolle. Die entsprechenden Hach-Zahlen waren im Grunde genommen die gleichen wie die Kontrolle (2,2 bis 4,5 vs. 2,5), was der klaren Lösungen entsprach.

Tabelle 5 MD<sub>13</sub>D'<sub>6</sub>M + APEG (550 MG); 3° (Hydroxylderivate) Amine & Vergleichsbeispiele

Bsp.	Puffer/Katalysator- Modifizierer	Toluol- Reaktions- lösungs- mittel %	Farbe (GVS)	Visk. cm <sup>2</sup> /s	Visk. (cSt)	Trübungs- punkt (°C)	Hach- Löslichkeit (NTU)
3	kein	30	2	6,59	(659)	92	2,5 (klar)
4	kein	30	2	5,35	(535)	96	2,4 (klar)
7	Natriumpropionat	0	2	6,66	(666)	82	30,6 (trübe)
8	Natriumpropionat	0	2	7,27	(727)	78	40,8 (trübe)
9	DMAP	0	1	5,83	(583)	97	2,5 (klar)
40	DMAP	20	1	5,91	(591)	92	4,5 (klar)
13	DEAP	0	1	8,79	(879)	95	3,6 (klar)
21	5DEAP	0	1	5,86	(586)	94	2,2 (klar)
26	DMAE	0	1	5,69	(569)	90	2,3 (klar)

Tabelle 6 MD<sub>13</sub>D'<sub>6</sub>M + APEG (350 MG); 3° Amine (Ketoderivate) & Vergleichsbeispiele

Bsp.	Puffer/Katalysator- Modifizierer	Toluol- Reaktions- lösungs- mittel %	Farbe (GVS)	Visk. cm <sup>2</sup> /s	Visk. (cSt)	Trübungs- punkt (°C)	Hach- Löslichkeit (NTU)
1	kein	30	1	5,20	(520)	52	4,8 (klar)
2	kein	30	1	4,83	(483)	53	4,7 (trübe)
5	Natriumpropionat	0	2	5,57	(557)	47	48,6 (trübe)
6	Natriumpropionat	0	2	5,30	(530)	48	53,6 (trübe)
16	DEA3B	0	1	3,29	(329)	51	8,3 (klar)
23	(N,N-Diethyl- amino)aceton	0	1	4,17	(417)	49	7,2 (klar)

Tabelle 7 MD<sub>13</sub>D'<sub>6</sub>M + APEG (550 MG); 3° Amine (Ketoderivate) & Vergleichsbeispiele

Bsp.	Puffer/Katalysator- Modifizierer	Toluol- Reaktions- lösungs- mittel %	Farbe (GVS)	Visk. cm <sup>2</sup> /s	Visk. (cSt)	Trübungs- punkt (°C)	Hach- Löslichkeit (NTU)
3	kein	30	2	6,59	(659)	92	2,5 (klar)
4	kein	30	2	5,35	(535)	96	2,4 (klar)
7	Natriumpropionat	0	2	6,66	(666)	82	20,3 (trübe)
8	Natriumpropionat	0	2	7,27	(727)	78	30,3 (trübe)
15	DEA3B	0	1	6,53	(653)	95	2,3 (klar)
24	(N,N-Diethyl- amino)aceton	0	1	8,65	(865)	94	2,4 (klar)

**[0055]** Die Tabellen 6 und 7 enthalten Daten für die Kontrolle (z.B. 4, 3, 2 und 1), Vergleichsbeispiele für Natriumpropionat (z.B. 8, 7, 6 und 5) und tertiäre Amine der Erfindung, welche Keto-Funktionalität in ihrer Struktur besitzen. Die durch Amine erzeugten Copolymere, welche vergleichbare Trübungspunkte (51 u. 49 vs. 53,5°C und 95 und 94 vs. 94°C) und Hach-Zahlen (8,3 und 7,2 vs. 4,8 und 2,3 und 2,4 vs. 2,5) wie die Kontrollen besaßen. Die Tabelle 8 zeigt Daten für die Kontrollen (3 und 4), Natriumpropionat (7 und 8) und zwei tertiäre Amine der Erfindung, welche Ether- und Ester-Funktionalitäten in ihren Strukturen enthalten. Die entsprechenden Trübungspunkte (95 und 94 vs. 94°C) und Hach-Zahlen (2,2 und 2,3 vs. 2,4) waren genauso gut oder besser als jene der Kontrolle.

Tabelle 8 MD<sub>13</sub>D<sub>6</sub>M + APEG-550; 3° Amine (Ether- und Esterderivate) & Vergleichsbeispiele

Bsp.	Puffer/Katalysator- Modifizierer	Toluol- Reaktions- lösungs- mittel %	Farbe (GVS)	Visk. cm <sup>2</sup> /s	Visk. (cSt)	Trübungs- punkt (°C)	Hach- Löslichkeit (NTU)
3	kein	30	2	6,59	(659)	92	2,5 (klar)
4	kein	30	2	5,35	(535)	96	2,4 (klar)
7	Natriumpropionat	0	2	6,66	(666)	82	20,3 (trübe)
8	Natriumpropionat	0	2	7,27	(727)	78	30,3 (trübe)
17	DEAEVE	0	1	5,82	(582)	95	2,2 (klar)
20	D3DMA	0	1	8,22	(822)	94	2,3 (klar)

Tabelle 9 MD<sub>13</sub>D<sub>6</sub>M + APEG (550 MG); 3° Amine: Herstellungen im großen Maßstab & Vergleichsbeispiele

Bsp.	Puffer/Katalysator- Modifizierer	Toluol- Reaktions- lösungs- mittel %	Farbe (GVS)	Visk. cm <sup>2</sup> /s	Visk. (cSt)	Trübungs- punkt (°C)	Hach- Löslichkeit (NTU)
3	kein	30	2	6,59	(659)	92	2,5 (klar)
4	kein	30	2	5,35	(535)	96	2,4 (klar)
7	Natriumpropionat	0	2	6,66	(666)	82	20,3 (trübe)
8	Natriumpropionat	0	2	7,27	(727)	48	30,3 (trübe)
40	DMAP	20	1	5,91	(591)	92	3,6 (klar)
41	DMAP	0	1	5,41	(541)	96	2,3 (klar)

Tabelle 10 MD<sub>13</sub>D'<sub>6</sub>M + APEG (350 MG); 3° Amine: Herstellungen im großen Maßstab & Vergleichsbeispiele

Bsp.	Puffer/Katalysator- Modifizierer	Toluol- Reaktions- lösungs- mittel %	Farbe (GVS)	Visk. cm <sup>2</sup> /s	Visk. (cSt)	Trübungs- punkt (°C)	Hach- Löslichkeit (NTU)
1	kein	30	1	5,20	(520)	52	4,8 (klar)
2	kein	30	1	4,83	(483)	53	4,7 (klar)
5	Natriumpropionat	0	2	5,57	(557)	47	48,6 (trübe)
6	Natriumpropionat	0	2	5,30	(530)	48	53,6 (trübe)
37 <sup>ω</sup>	DMAP	0	1	3,36	(336)	–	–
38	DMAP	0	1	4,76	(476)	52	7,8 (klar)

ω Reaktionsprodukt von MD<sub>20</sub>D'<sub>3</sub>M und APEG-350

**[0056]** Die Tabellen 9 und 10 enthalten Kontrollen (4, 3, 2 und 1), Natriumpropionat-Vergleichsbeispiele (8, 7, 6 und 5) und Herstellungen im großen Maßstab (41, 40, 38 und 37) unter Verwendung des Amins (N,N-Dimethylamino)-2-propanol. Noch einmal waren die Trübungspunkte und Hach-Zahlen, die durch diese Copolymerherstellungen im großen Maßstab gezeigt wurden, äquivalent zu jenen der Kontrollen. Die Beispiele 39 und 40 der Tabelle 9 repräsentieren die Herstellungen von Copolymeren dieser Erfindung in 2-Propanol-Lösungsmittel. Der resultierende Trübungspunkt war identisch (92 vs. 92°C) zu dem der Kontrolle, während die Löslichkeits-Hach-Zahl sich nur ein wenig von der Kontrolle unterschied (3,6 vs. 2,5).

Tabelle 11 MD<sub>13</sub>D'<sub>6</sub>M APEG (350 MG); vorgeformter Pt-Amin-Komplex & Vergleichsbeispiele

Bsp.	Puffer/Katalysator- Modifizierer	Toluol- Reaktions- lösungs- mittel %	Farbe (GVS)	Visk. cm <sup>2</sup> /s	Visk. (cSt)	Trübungs- punkt (°C)	Hach- Löslichkeit (NTU)
3	kein	30	1	5,20	(520)	52	4,8 (klar)
4	kein	30	1	4,83	(483)	53	4,7 (klar)
7	Natriumpropionat	0	2	5,57	(557)	47	53,6 (trübe)
8	Natriumpropionat	0	2	5,30	(530)	48	42,5 (trübe)
42	Komplex 1	0	1	4,53	(453)	53	5,7 (klar)
43	Komplex 2	0	1	4,30	(430)	53	7,4 (klar)
44	Komplex 3	0	1	4,70	(470)	52	6,2 (klar)

Komplex 1: N,N-(Dimethylamino)-2-propanol-Derivate

Komplex 2: N,N-(Diethylamino)-2-propanol-Derivate

Komplex 3: 3-(N,N-Dimethylamino)-1-propanol-Derivate

**[0057]** Ein Vergleich der Daten in Tabelle 11 zeigt, dass die lösungsmittelfrei hergestellten Copolymere, unter Nutzung der vorgeformten Platin-Amin-Komplexe (42, 43 und 44), vergleichbare Charakteristika zu jenen der Kontrolle zeigen. Die Trübungspunkte waren gleich oder etwas höher als die Kontrolle (53°C vs. 53°C). Die Hach-Zahlen, obgleich leicht höher als die Kontrolle (5,7–7,4 vs. 4,8), repräsentieren sehr klare Lösungen. Ihre Viskositäten waren im Durchschnitt 0,4 cm<sup>2</sup>/s (40 Centistokes) niedriger als die Kontrolle, was einen größeren Effekt gegenüber Nebenreaktionen angeben kann.



Tabelle C: GPC-Daten von Copolymeren von MD<sub>13</sub>D<sub>6</sub>M und APEG-350 (MG)

Probe	Puffer/Katalysator- Modifizierer	NAMW Mn	WAMW Mw	Polydispers. Mw/Mn	Änderung in Mw/Mn vs. Std
A	kein/std	20 360	1 720	11,84	–
B	DMAP	13 480	2 060	6,54	–44,7 %
C	DMAP/IPA	7 660	1 560	4,91	–58,6 %

Tabelle D: GPC-Daten von Copolymeren von MD<sub>13</sub>D<sub>6</sub>M und APEG-550 (MG)

Probe	Puffer/Katalysator- Modifizierer	NAMW Mn	WAMW Mw	Polydispers. Mw/Mn	Änderung in Mw/Mn vs. Std
E	kein/std	11 890	780	15,24	–
F	DMAP	5 310	910	5,84	–61,1 %
G	DMAP/IPA	5 650	980	5,77	–62,2 %

A und E: Kontrollen, gemacht in Toluollösungsmittel

C und G: DMAP ohne Lösungsmittel

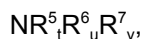
B und F: DMAP in 2-Propanol-Lösungsmittel

**[0058]** Die Nutzung von Copolymeren in der Textilindustrie wird in breitem Umfang praktiziert. Es ist eine bekannte Tatsache, dass diese Copolymeren die Benetzbarkeit von verschiedenen Fasern erhöhen. Wenn z.B. das Kontroll-Copolymer A von Tabelle C bei nicht gewebten Fasern angewendet wurde, war die erhaltene Benetzbarkeit in der Größenordnung von 2 auf einer Skala von 1 bis 5, wohingegen 1 und 5 eine relativ schlechte bzw. sehr gute Benetzbarkeit repräsentieren. Die Copolymeren B und D dieser Erfindung ergaben Benetzbarkeiten, welche in der Größenordnung von 4 und 4,5 lagen, was eine starke Verbesserung gegenüber der Kontrolle angibt.

**[0059]** Ein wünschenswerter Hauptunterschied zwischen Copolymeren der Erfindung und jenen der Kontrollen ist ihre jeweilige Polydispersität. Wie in Tabelle D augenscheinlich wird, ist die Polydispersität der Kontrolle, Copolymer E (15,2), das Zwei- und Anderthalbfache der Copolymeren F (5,8) und G (5,8). Der Unterschied bleibt selbst dann bestehen, wenn das Copolymer der Erfindung (G) in 2-Propanol-Lösungsmittel gemacht wurde. Der gleiche Trend wird erneut in Tabelle C ersichtlich, wobei die Polydispersität für die Kontrolle (A) fast dem Zweifachen jener der Copolymere der Erfindung entspricht (F und G).

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Siloxan-Oxyalkylen-Copolymeren, umfassend das Umsetzen von (i) eines Organohydrogenpolysiloxans und (ii) eines ungesättigten Polyoxyalkylens in Gegenwart von (iii) eines Amins der Formel



R<sup>5</sup> ist H, eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Arylgruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, t ist 0, 1 oder 2, R<sup>6</sup> ist R<sup>5</sup>, die gleich oder unterschiedlich sind, u ist 0, 1 oder 2, R<sup>7</sup> ist eine Alkylgruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen mit Hydroxyl-, Ether- oder Carbonylfunktionalität, v ist 1, t + u = 2, und welches einen Siedepunkt unter 220°C bei atmosphärischem Druck besitzt, und (iv) einer katalytisch wirksamen Menge eines Edelmetallhydrosilierungskatalysators.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem das Amin aus der Gruppe von N,N-Dimethylamino-2-propanol, N,N-Diethylamino-2-propanol, 5-N,N-Diethylamino-2-pentanol, 2-(N,N-Diethylamino)ethanolvinylether, Methyl-3-(N,N-dimethylamino)propionat, (N,N-Diethylamino)aceton, 2-(N-Methylamino)ethanol, 2-(N-Propylamino)ethanol, 1-Amino-2-propanol, 2-Aminobutanol, N,N-(Diethylamino)aceton und (N,N-Diethylamino)-3-butanon gewählt wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, welches in wahlweiser Lösungsmittelgegenwart durchgeführt wird, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

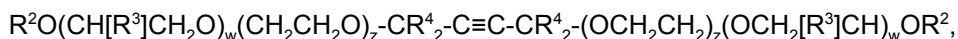
(1) Bilden einer Mischung aus:

(i) eines Organohydrogensiloxans mit der Durchschnittsformel:  $[R_a H_b SiO_{(4-a-b)/2}]_n$ , worin R für einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest steht, der frei an aliphatischer Ungesättigtheit ist und 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweist, a einen Durchschnittswert von 1 bis 3 besitzt, b einen Durchschnittswert von 0,01 bis 1,5 besitzt, die Summe von a + b einen Durchschnittswert von 1 bis 3 besitzt und n für eine Zahl an Siloxaneinheiten steht, die einen Wert von 2 bis 200 aufweist, und

(ii) mindestens einem Polyoxyalkylen mit der Durchschnittsformel:



oder



worin  $R^1$  für eine 2 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltende ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe steht,  $R^2$   $R^1$ , Wasserstoff, eine 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylgruppe, eine 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltende Acylgruppe oder eine Trialkylsilylgruppe ist,  $R^3$  eine 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthaltende einwertige Kohlenwasserstoffgruppe ist,  $R^4$   $R^3$  oder Wasserstoff ist, z einen Wert von 0 bis 100 aufweist und w einen Wert von 0 bis 80 aufweist, und

(iii) mindestens einem Amin der Formel in Anspruch 1, welches einen Siedepunkt unterhalb von 220°C bei atmosphärischem Druck besitzt, und

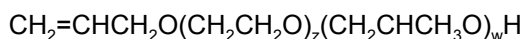
(2) Aufrechterhalten der Temperatur der Mischung, um die Reaktion des Organohydrogensiloxans mit dem Polyoxyalkylen zu fördern, und

(3) Versehen der Mischung mit einer wirksamen Menge eines Edelmetall-Hydrosilierungs-Katalysators, und

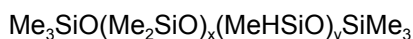
(4) Laufen lassen der Reaktion bis zur Vollständigkeit bei einer gehaltenen Temperatur von unter 120°C und

(5) Gewinnen des Copolymeren.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Polyoxyalkylen die Durchschnittsformel:



besitzt, worin z und w einen Wert von 0 bis 50 besitzt, und das Organohydrogenpolysiloxan die Durchschnittsformel:



besitzt, worin Me eine Methylgruppe ist, x einen Wert von 0 bis 200 aufweist und y einen Wert von 1 bis 25 aufweist.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Edelmetallkatalysator eine Platin enthaltende Verbindung umfasst.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, wobei die Verbindung aus der Gruppe aus Chlorplatinsäure und einem Platin-Divinyltetramethyldisiloxan-Komplex gewählt wird.

7. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Amin und der Edelmetallkatalysator vereinigt werden, bevor sie zu den anderen Reaktanten hinzugesetzt werden.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, wobei der Edelmetallkatalysator Chlorplatinsäure ist und das Amin aus der Gruppe aus N,N-(Dimethylamino)-2-propanol, N,N-(Diethylamino)-2-propanol und 3-(N,N-Dimethylamino)-1-propanol gewählt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen