



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 18 588 T2** 2006.02.02

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 947 537 B1**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08G 77/38** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 18 588.2**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 105 149.1**

(96) Europäischer Anmeldetag: **29.03.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **06.10.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **14.07.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.02.2006**

(30) Unionspriorität:

**53291                      01.04.1998                      US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL, SE**

(73) Patentinhaber:

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

(72) Erfinder:

**Austin, Paul E., Williamstown, US; Ritscher, James S., Marietta, US; Kayser, Robert A., Newport, US; Crane, William E., Sisitersville, US; Farris, David D., Marietta, US**

(74) Vertreter:

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

(54) Bezeichnung: **Kontinuierliche Produktion von Siliconcopolymeren**

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 kontinuierlichen Produktion von Silicon-Copolymeren und neue Produkte, die durch das Verfahren hergestellt sind.

**[0002]** Silicon-Copolymere dienen als Oberflächenspannungs-erniedrigende Mittel in landwirtschaftlichen Formulierungshilfsmitteln, Stabilisatoren für Polyurethan-Schaumstoff, Additive für Beschichtungsanwendungen, Schaumverhütungsmittel und Emulgatoren. Die effiziente Produktion von Silicon-Copolymeren ist aus zwei hauptsächlichen Gründen erwünscht – geringere Kosten und weniger Abfall. Wenn zusätzlich die Ausrüstung, die für die Methode oder das Verfahren erforderlich ist, weniger kostspielig zu konstruieren ist, wäre eine derartige Methode oder ein derartiges Verfahren von Natur aus attraktiv. Darüber hinaus bleibt ein Bedarf an einem Verfahren, Silicon-Copolymere herzustellen, die wünschenswerte Eigenschaften in den Anwendungen liefern, für welche sie bestimmt sind, wobei das Verfahren den Herstellern die Flexibilität bieten würde, Abwandlungen von Produkten zu produzieren, die durch die Wahl des Herstellungsverfahrens festgelegt werden.

**[0003]** Chemische Reaktionen können chargenweise, auf kontinuierliche Weise oder auf Hybridweise (teilweise chargenweise und teilweise kontinuierlich) durchgeführt werden. Beispielsweise können die Reaktanten, die erforderlich sind, um ein Silicon-Copolymer herzustellen, ein Silicon-Fluid, das ein oder mehrere Wasserstoffatome direkt an Silicium gebunden enthält (nachstehend als Hydrogensiloxan oder SiH-Fluid bezeichnet) und eine olefinisch terminierte Verbindung (nachstehend als olefinische Verbindung bezeichnet) sein. Die zwei Komponenten werden in geeigneten Mengen zusammengemischt, und während sie ausreichend gerührt werden, wird Katalysator zugesetzt. Eine heftige Reaktion folgt, und das Olefin wird durch Hydrosilylierung chemisch an dem Silicon angebracht.

**[0004]** Da in den meisten Fällen das Hydrogensiloxan-Fluid und die olefinische Verbindung nicht mischbar sind, wird häufig ein Kompatibilisierungsmittel verwendet, um die Reaktion zu erleichtern. Dieses Mittel wird häufig als Lösungsmittel bezeichnet, obwohl es nicht erforderlich ist, es in ausreichender Menge zu verwenden, um beide Komponenten zu lösen. Wenn das Hydrogensiloxan-Fluid und die olefinische Komponente ausreichend rein von kleineren bis Spurenkomponenten sind, kann die Menge an „Lösungsmittel“ verringert werden, in einigen Fällen auf null. Jedoch wird in diesen Fällen ein gutes Rühren noch wichtiger, um den Kontakt zwischen den zwei (relativ) nicht-mischbaren Phasen zu maximieren.

**[0005]** Die Reaktion zwischen den Ausgangsmaterialien muss nicht auf reine Chargenweise durchgeführt werden. Wenn beispielsweise die Reaktivität des Hydrogensiloxan-Fluids sehr hoch ist, kann die olefinische Verbindung in ihrer Gesamtheit in den Reaktor eingeführt werden, kann ein Bruchteil des Hydrogensiloxan-Fluids eingetragen werden, kann die Reaktion durch Zugabe einer Edelmetall-Katalysatorlösung katalysiert werden und kann das verbleibende Hydrogensiloxan-Fluid anschließend und mit einer solchen Geschwindigkeit, nachdem die anfängliche Reaktionsexothermie abgeklungen ist, zugesetzt werden, dass die Reaktion unter Kontrolle gehalten wird. Dieses Verfahren wird manchmal als Halbchargen- oder (fälschlich) halbkontinuierliches Verfahren bezeichnet. Wenn sowohl das Hydrogensiloxan-Fluid als auch die olefinische Verbindung anfänglich nur teilweise zugesetzt werden und dann alle Komponenten kontinuierlich zugesetzt werden, nachdem die Reaktion initiiert ist, und zugesetzt werden, bis der Reaktor voll ist, wird die Reaktion (richtig) als halbkontinuierlich bezeichnet.

**[0006]** Eine richtig kontinuierliche Umsetzung von Hydrogensiloxan-Fluid und Olefin ist bisher nicht erfolgreich bewerkstelligt worden. Dies ist aus mehreren Gründen der Fall, die in Einzelheit aufgezählt werden.

**[0007]** Es gibt zwei Hauptarten von kontinuierlichen Reaktoren für Flüssigphasen-Systeme: kontinuierliche gerührte Tankreaktoren (als KGTRs bekannt) und Kolbenstromreaktoren. In KGTRs ist es von Natur aus so, dass nicht alles von jedem der Reaktanten vollständig aufgebraucht werden kann. Jedoch ist Silicon-Copolymer, das unumgesetztes Hydrogensiloxan-Fluid enthält, zur Herstellung vieler kommerzieller Produkte ungeeignet. So sind KGTRs selbst für die Herstellung von Silicon-Polymer nicht gut.

**[0008]** Die Anwesenheit des oben beschriebenen unumgesetzten Hydrogensiloxan-Fluids, das aus einem KGTR-Reaktor austritt, kann durch die Verwendung eines Kolbenstromreaktors umgangen werden, wenn es nicht der Fall wäre, dass ohne kontinuierliches Mischen ein Hydrogensiloxan-Fluid und eine olefinische Verbindung, die nicht mischbar sind, sich nach einem anfänglichen Mischen sehr schnell in Phasen auftrennen, was verursacht, dass die Reaktion immer langsamer vonstatten geht. In der Tat hört die Reaktion sehr rasch ohne fortwährendes Rühren auf und schreitet dann selbst bei erneutem Rühren nicht fort, ein Effekt, von dem man glaubt, dass er durch eine allmähliche irreversible Desaktivierung des Katalysators verursacht wird. So ist keines der zwei kontinuierlichen Standard-Reaktorsysteme allein für die Herstellung von Silicon-Copolymeren wirksam.

## ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0009]** Silicon-Copolymere, die verbesserte Eigenschaften zeigen, können auf kontinuierliche Weise unter Verwendung einer Reihe von mindestens einem KGTR, gefolgt von mindestens einem Kolbenstromreaktor, hergestellt werden. Es wurde gefunden, dass die Silicon-Copolymere, die auf diese kontinuierliche Weise produziert werden, gewisse Eigenschaften aufweisen können, die deutlich von denjenigen von analogen Copolymeren verschieden sind, die chargenweise produziert werden.

**[0010]** So wird ein Verfahren zur Produktion von Silicon-Copolymeren gelehrt, das die Schritte aufweist:

(a) kontinuierliches Einspeisen von Hydrogensiloxan, olefinisch substituierter Verbindung, die mit dem Hydrogensiloxan reagieren kann, und Katalysator für die Reaktion in mindestens einen (1) KGTR in Reihe und kontinuierliches Abziehen aus dem letzten KGTR in der Reihe eines Rohproduktstroms, der Silicon-Copolymer und unumgesetztes Hydrogensiloxan und unumgesetzte olefinische Verbindung enthält, mit der Maßgabe, dass das Hydrogensiloxan und die olefinische Verbindung in der Reihe von KGTRs in einem ausreichenden Ausmaß umgesetzt werden, dass der Rohrproduktstrom ausreichend homogen ist, damit er in Schritt (b) keine Phasentrennung eingeht, und

(b) kontinuierliches Einspeisen des Rohproduktstroms in mindestens einen Kolbenstromreaktor, aus dem Produkt abgezogen wird.

## KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNG

**[0011]** [Fig. 1](#) ist ein beispielhaftes Produktionssystem für die Herstellung von Silicon-Copolymeren.

## DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0012]** Kontinuierliche Systeme sind kleiner als Chargenreaktor-Systeme, weniger kostspielig, enthalten weniger Produkt, sind leichter zu reinigen, erzeugen weniger Abfall (falls die Reinigung zwischen der Verwendung des Reaktorsystems zur Herstellung von zwei verschiedenen Produkten durchgeführt wird), und weniger Material geht aus der Ausrüstung-„Produktmenge“ verloren, demgemäß ist die Gesamteffizienz höher. Unter einem Betriebsgesichtspunkt sind kontinuierliche Systeme auch in dem Sinn „steuerbarer“, als das Ausmaß oder der Grad der Reaktion hauptsächlich durch den Reaktor- oder Ausrüstungsaufbau bestimmt wird, im Gegensatz zu verstrichener Zeit.

**[0013]** Weder ein KGTR noch ein Kolbenstromreaktor sorgt allein für eine kontinuierliche Herstellung von geeigneten Silicon-Copolymeren; wenn sie je-

doch in Kombination verwendet werden, ist das Reaktorsystem der vorliegenden Erfindung überraschend wirksam beim Antreiben der Reaktion zur Vollständigkeit, ohne dass das Phänomen der Phasentrennung auftritt, und die resultierenden Copolymere stellen unerwartete zusätzliche Vorteile bereit.

## Reaktanten

**[0014]** Die vorliegende Erfindung ist auf jede Hydrosilylierungsreaktion, typisch katalysiert, zwischen einem Hydrogensiloxan (oder SiH-Fluid) und einer olefinisch ungesättigten Verbindung (nachstehend als olefinische Verbindung bezeichnet) anwendbar. Bei dem Hydrogensiloxan kann es sich um Organohydrogensiloxan handeln, das irgendeine Kombination von Siloxan-Einheiten umfasst, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus  $R_3SiO_{1/2}$ ,  $R_2HSiO_{1/2}$ ,  $R_2SiO_{2/2}$ ,  $RHSiO_{2/2}$ ,  $SiO_{4/2}$ ,  $HSiO_{3/2}$  und  $RSiO_{3/2}$  besteht, vorausgesetzt, dass das Hydrogensiloxan genügend R-haltige Siloxan-Einheiten, um durchschnittlich 1,0 bis 3,0 Reste R pro Siliciumatom bereitzustellen, und genügend H-haltige Siloxan-Einheiten, um 0,01 bis 1,0 Silicium-gebundene Wasserstoffatome pro Siliciumatom bereitzustellen, und eine Summe von Resten R und Silicium-gebundenen Wasserstoffatomen von 1,5 bis 3,0 pro Siliciumatom enthält.

**[0015]** Alternativ wären, wenn  $M = (R)_3SiO_{1/2}$ ,  $M' = (R)_2HSiO_{1/2}$ ,  $D = (R)_2SiO$ ,  $D' = (R)HSiO$  und x und y ganze Zahlen sind, die bevorzugten Strukturen des SiH-Fluids  $MD_xD'_yM$ , worin x und y in den jeweiligen Bereichen von  $0 \leq x < 160$ ,  $1 \leq y < 40$  und  $1 \leq x + y < 200$  liegen, und  $MD_xD'_yM'$  oder  $M'D_xD'_yM'$ , worin x und y in den jeweiligen Bereichen  $0 \leq x \leq 160$ ,  $0 \leq y \leq 40$  und  $x + y \leq 200$  liegen. Die hier und an anderer Stelle hierin angegebenen Polymerformeln, wie  $MD_xD'_yM$ , sollten so verstanden werden, dass sie die durchschnittlichen Zusammensetzungen von statistischen Polymeren darstellen, falls nicht anders angegeben. Einige bevorzugte SiH-Fluide sind MD'M- und M'DM'-Trisiloxane.

**[0016]** Jede Gruppe R ist unabhängig gleich oder verschieden und stellt jeweils einen Kohlenwasserstoffrest oder einen Alkoxy- oder Polyalkylenoxy-Rest dar. Erläuternd für geeignete Reste R sind  $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkylreste (wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Isopentyl, n-Hexyl und Decyl); cycloaliphatische Reste, die 5 bis 12 Kohlenstoffatome enthalten (wie Cyclohexyl und Cyclooctyl); Aralkyl-Reste (wie Phenylethyl); und Aryl-Reste (wie Phenyl, das gegebenenfalls mit 1 bis 6 Alkylgruppen mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen substituiert ist, wie Toly und Xyl). Ebenfalls erläuternde Reste R sind  $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkoxyl-Reste, wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy und Decyloxy; und Polyalkylenoxy-Reste, wie  $CH_3O(CH_2CH_2O)_a(CH_2CH(CH_3)O)_b$ , worin die Indizes a und b von 0 bis etwa 200 variieren können und

$a + b > 0$ . Der bevorzugte Rest R ist Methyl.

**[0017]** Die SiH-Fluide sind typisch Fluide mit einem Wasserstoff-Gehalt (gemessen durch Reaktion mit wässriger starker Base unter Freisetzung von Wasserstoffgas) von etwa  $5 \text{ cm}^3/\text{g}$  bis etwa  $334 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Die Viskositäten der Fluide können im Bereich von weniger als 1 cSt (Zentistoke) bis zu mehr als 300 cSt ( $25^\circ\text{C}$ ) liegen. Die Strukturen dieser Fluide reichen von reinem Monomer, wie 1,1,2,2-Tetramethyldisiloxan (M'M'), bis zu einem polymeren äquilibrierten Fluid mit einer Struktur  $\text{MD}_{150}\text{D}'_{10}\text{M}$ . Dimethylhydrogensiloxy-endgeblockte Siloxane können auch verwendet werden, um lineare Blockcopolymere herzustellen, die manchmal als  $(\text{AB})_n$ -Strukturen bezeichnet werden. Die SiH-Fluide können Mischungen von Fluiden mit verschiedenem Molekulargewicht und molekularer Struktur sein. Es scheint bezüglich der Struktur des Hydrogensiloxans keine Beschränkung zu geben außer derjenigen, die durch Handhabungs- (praktische) Aspekte, wie Viskosität, und die gewünschten Eigenschaften der Copolymerprodukte auferlegt wird.

**[0018]** Der reaktive Substituent ist eine olefinisch substituierte Einheit. Vorzugsweise ist die olefinische Verbindung ein Polyoxyalkylen-Reaktant, welcher der Formel  $\text{R}^1(\text{OC}_a\text{H}_{2a})_n\text{OR}^2$  entspricht, wobei es sich versteht, dass die Polyoxyalkylen-Einheit ein Block- oder statistisches Copolymer von Oxyethylen-, Oxypropylen- oder Oxybutylen-Einheiten sein kann und typisch eine Mischung von Molekülen mit variierenden Kettenlängen und Zusammensetzungen ist. In der vorstehenden Formel steht bei jeder Einheit a für 2 bis 4, steht n für 1 bis 200, bezeichnet  $\text{R}^1$  eine Alkenyl-Gruppe (vorzugsweise eine  $\alpha$ -olefinische Gruppe), die 3 bis 10 Kohlenstoffatome enthält, und am bevorzugtesten eine Allyl- oder Methallyl-Gruppe; und bezeichnet  $\text{R}^2$  einen einwertigen Rest, bevorzugt Wasserstoff, eine Alkylgruppe, die 1 bis 5 Kohlenstoffatome enthält, eine Acylgruppe, die 2 bis 5 Kohlenstoffatome enthält, ein 2-Oxacycloalkyl-Gruppe mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Trialkylsilyl-Gruppe. Alternativ kann  $\text{R}^2$ , wenn es gewünscht wird, ein Copolymer vom  $(\text{AB})_n$ -Typ herzustellen, eine Alkenyl-Gruppe (bevorzugt eine  $\alpha$ -olefinische Gruppe) sein, die 2 bis 10 Kohlenstoffatome enthält, und am bevorzugtesten eine Allyl- oder Methallyl-Gruppe.

**[0019]** Die Strukturen des bevorzugt verwendeten olefinisch ungesättigten Polyether-Reaktanten können typisch im Bereich von Polyalkylenoxidmonoallylether mit einem nominellen Molekulargewicht 204 Dalton, All-Ethylenoxid; bis 8000 Dalton, 40 % Ethylenoxid, 60 % Propylenoxid; bis zu All-Propylenoxid mit 1500 Dalton oder All-Butylenoxid mit 1500 Dalton liegen. Ob der Polyether endgestoppt (z.B. ein Methallylether) oder nicht endgestoppt (z.B. ein Monoallylether) ist, ist unwichtig. Wenn der Polyether nicht

endgestoppt ist, wird es bevorzugt, dass ein geeignetes Puffermittel anwesend ist, wie irgendeines von denjenigen, die im US Patent Nr. 4,847,398 offenbart sind, dessen Offenbarung hierin durch Bezugnahme aufgenommen wird.

**[0020]** Andere olefinisch ungesättigte olefinische Verbindungen, die hierin nützlich sind, sind ein Olefin-gestartetes Alkan (z.B. 1-Octen, 1-Hexen, Ethylen, Vinylcyclohexan), ein Olefin-gestarteter Alkohol, ein Olefin-substituiertes Epoxid (z.B. Allylglycidylether oder Vinylcyclohexenmonoxid), ein Vinyl-substituiertes Alkylamin, ein halogeniertes Olefin-gestartetes Alkan, Allylmethacrylat, ein  $\alpha$ -vinylisches Nitril (z.B. Acrylnitril) oder ein acetylenisch ungesättigtes Material (z.B. Butindiol). Andere spezielle Beispiele schließen 4-Methyl-1-penten, Styrol oder Eugenol ein.

**[0021]** Es können mehrere olefinische Verbindungen bei einem Copolymer verwendet werden. Beispielsweise wird manchmal Ethylen mit einem Allylpolyether verwendet, um die Kompatibilität als Polyurethan-Schaumstoff-Tensid zu verbessern; Vinylcyclohexenmonoxid wird als Coreaktant mit Allylpolyether verwendet, um ein Terpolymer zu bilden, das bei der Textilweichmachung verwendet wird; und Eugenol und ein Polyether werden mit einem Hydrogensiloxan-Fluid verwendet, um ein Dieseltreibstoff-Schaumverhütungs-Copolymer zu erzeugen.

**[0022]** Die Reaktanten werden bevorzugt gereinigt und getrocknet. Es wird kein Kompatibilisierungsmittel oder „Lösungsmittel“ benötigt, aber geringe Mengen können zugesetzt werden, ohne die Wirksamkeit des Verfahrens zu beeinträchtigen. Jedoch müsste in diesem Fall ein Lösungsmittel-Abtreibungssystem eingeschlossen werden; oder das Lösungsmittel würde in dem Copolymerprodukt verbleiben.

**[0023]** Wie vorstehend angegeben, wird die Hydrosilylierungsreaktion in Anwesenheit eines Hydrosilylierungskatalysators durchgeführt, der vorzugsweise ein Edelmetall enthält. So wird die Hydrosilylierungsreaktion zwischen dem Hydrogensiloxan und dem olefinisch ungesättigten Reaktanten durch Verwendung katalytischer Mengen (oder wirksamer Mengen) eines Edelmetall-haltigen Katalysators erleichtert. Derartige Katalysatoren sind wohlbekannt und schließen Platin-, Palladium- und Rhodiumhaltige Verbindungen ein. Sie sind in dem Kompendium Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, herausgegeben von B. Marciniak und veröffentlicht von Pergamon Press, NY, 1992, dargestellt. Im Allgemeinen sind Platinkatalysatoren bevorzugt, und Chlorplatinsäure und die Platinkomplexe von 1,3-Divinyltetramethyldisiloxan sind besonders bevorzugt.

**[0024]** Der Katalysator wird in einer wirksamen Menge verwendet, die ausreicht, um die Hydrosilylie-

rungsreaktion zu initiieren, aufrecht zu erhalten und zu vervollständigen. Die Katalysatormenge liegt gewöhnlich im Bereich von etwa 1 bis etwa 100 Teile pro Million (ppm) Edelmetall, bezogen auf die Gesamtteile der Mischung von Reaktanten und Lösungsmittel. Katalysatorkonzentrationen von 2 – 20 ppm sind bevorzugt.

**[0025]** Die Hydrosilylierungsreaktion kann gegebenenfalls in Anwesenheit von Additiven (oder „Puffer“-Mitteln) durchgeführt werden, wie den Carbonsäuresalzen, die im US Patent Nr. 4,847,398 offenbart sind. In diesem Patent ist die Verwendung von „Puffer“-Salzen offenbart, wobei die Salze die Wirkung haben, die Dehydrokondensation von Hydroxylgruppen mit der SiH-Einheit zu verhindern. Das Salz wird vorzugsweise vor der Einführung in den KGTR in dem Polyether vorgelöst. Die verwendete Konzentration, das gewählte Salz oder der gewählte andere Puffer und die erwarteten Auswirkungen sind verfahrensspezifisch.

**[0026]** Die Hydrosilylierungsreaktion kann gegebenenfalls in Anwesenheit der sterisch gehinderten Stickstoffverbindungen, die im US Patent Nr. 5,191,103 offenbart sind, oder der Phosphorsalze durchgeführt werden, die im US Patent Nr. 5,159,096 offenbart sind. Abhängig vom Herstellungsverfahren und der Natur der Reaktanten können ein oder mehrere dieser Additive bei der Hydrosilylierungsreaktion anwesend sein. Beispielsweise können geringe, aber manchmal ausreichende Mengen an Carbonsäuresalzen oder Phosphatsalzen bereits in den olefinisch substituierten Polyoxoalkylenen nach der Verkapung von Hydroxyl-terminierten, Allyl-gestarteten Polyoxoalkylenen mit allylischen, methallylischen, Methyl- oder Acylgruppen oder aufgrund der Neutralisation von basischen Katalysatoren mit Phosphorsäure vorhanden sein. In solchen Fällen kann die Verwendung von zusätzlichem Salz oder anderem Additiv unter Umständen nicht erforderlich sein, um die gewünschte Wirkung zu erzielen.

**[0027]** Ein potentiell Produkt ist ein Silicon-Polymer der Struktur  $M^*D_xD_yM^*$ , worin  $M^*$  für  $SiO_{1/2}(CH_3)_2R^*$  oder  $O_{1/2}Si(CH_3)_3$  steht; D wie oben ist;  $D^*$  für  $SiO_{2/2}(CH_3)R^*$  steht;  $R^*$  von der oben erörterten olefinischen Verbindung durch Addition einer SiH-Bindung an eine Olefin-Einheit der olefinischen Verbindung abgeleitet ist, wobei jedes  $R^*$  gleich oder verschieden sein kann; und x und y wie oben sind.

**[0028]** Wenn alternativ ein Copolymer vom [AB]<sub>n</sub>-Typ erzeugt wird, weist es die Struktur  $[-B-[SiO(CH_3)_2]_n-]_m$  auf, worin B der Substituent ist (außer von einem Diolefin oder einem ähnlichen difunktionellen Ausgangsmaterial abgeleitet), n für 1 bis 500 steht und m für 2 bis 500 steht. Darüber hin-

aus können Abwandlungen der obigen Struktur z.B. unter Verwendung von cyclischen Siloxanen oder unter Verwendung von verzweigten Siloxanen, die  $SiO_{4/2}$ -,  $SiHO_{3/2}$ - oder  $Si(CH_3)O_{3/2}$ -Gruppen enthalten, erzeugt werden.

#### Ausrüstung

**[0029]** Die vorliegende Erfindung wird unter Verwendung von mindestens einem und bevorzugt zwei KGTRs durchgeführt, die in Reihe verbunden sind. Diese können von irgendeinem herkömmlichen Aufbau sein, der wirksam ist, die gewünschte Reaktion durchzuführen. Jeder ist mit einem Einlass für die Reaktanten, einem Auslass für den Produktstrom und einem Rührer ausgestattet. Der Auslass des letzten gerührten Tankreaktors in der Reihe ist mit dem Einlass eines Kolbenstromreaktors verbunden, der ebenfalls von irgendeinem herkömmlichen Aufbau sein kann, der wirksam ist, die gewünschte Reaktion durchzuführen. Der Ausdruck Kolbenstromreaktor schließt das funktionelle Äquivalent desselben ein, welches eine Reihe von KGTRs sein kann, obwohl ein Kolbenstromreaktor bevorzugt ist. Siehe Hill, An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design, S. 279-299 (1977), das hierin durch Bezugnahme aufgenommen wird.

**[0030]** Die Zahl der KGTRs hängt etwas von der Identität der speziellen Reaktanten und von dem gewünschten Durchsatz ab. In einigen Fällen wurde gefunden, dass ein KGTR ausreichend ist, z.B. bei Trisiloxan-Fluiden. Bei den meisten Reaktionen verläuft die Bildung des gewünschten Silicon-Copolymers mit einer solchen Geschwindigkeit, dass zwei KGTRs benötigt werden. Bei anderen Reaktionen werden drei oder selbst vier (und selten mehr) KGTRs benötigt. Die Zahl der benötigten KGTRs steht im Allgemeinen mit dem „Klärungspunkt“ einer Charginreaktion der Reaktanten in Beziehung, wie nachstehend erörtert. In jedem Fall speist der Auslass des ersten KGTR direkt in den Einlass des zweiten KGTR ein, speist der Auslass des zweiten KGTR direkt in den dritten KGTR ein, falls einer vorhanden ist, usw.

**[0031]** Der Aufbau der KGTRs und der Kolbenstromreaktoren ist in der Technik wohlbekannt und ist beispielsweise in „An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design“ John Wiley & Sons, NY, 1977, Seiten 245-304 zusammengefasst.

**[0032]** Mit Bezug auf die Figur liegt eine Hydrogensiloxan-Fluid-Einspeisungsleitung **1**, eine Einspeisungsleitung **2** für die olefinische Verbindung und eine Katalysator-Einspeisungsleitung **3** vor. Es wird bevorzugt, die olefinische Verbindung in einem Wärmeaustauscher **4** vorzuerwärmen. Es gibt einen ersten KGTR **5**, der einen Produktabzugsstrom **6** aufweist, welcher in einen gegebenenfalls anwesenden zweiten KGTR **7** einspeist. Der Austrittsstrom des

zweiten KGTR **8** speist in einen Kolbenstromreaktor **9** ein, der in eine Produkt-Abtrenneinrichtung **11** einspeist **10**. Die leichten Produkte werden abgezogen **12**, während die schweren Produkte **13** in dem Wärmeaustauscher **14** abgekühlt werden. Das End-Copolymerprodukt kann in einem Lager **15** gesammelt werden.

#### Betrieb

**[0033]** Im Fließgleichgewicht werden die Reaktanten kontinuierlich in mindestens den ersten KGTR in der Reihe eingespeist. Katalysatoren können ebenfalls kontinuierlich oder intermittierend eingespeist werden. Wie nachstehend vollständiger beschrieben, können ein oder beide Reaktanten und/oder zusätzlicher Katalysator auch in den zweiten und/oder die nachfolgenden KGTRs eingespeist werden. Vorzugsweise stellt die Gesamtmenge der olefinischen Verbindung(en), die in das Verfahren eingespeist wird, einen stöchiometrischen Überschuss, bezogen auf die Gesamtmenge an Hydrosiloxan-Einspeisung, dar, da es bevorzugt wird, dass das Silicon-Copolymerprodukt nicht mehr als eine Spurenmenge an unumgesetzten Hydrosiloxan (d.h. einen Wasserstoffgehalt von weniger als  $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ , wie oben beschrieben) und vorzugsweise überhaupt kein unumgesetztes Hydrosiloxan enthält.

**[0034]** Der Strom, der aus dem ersten KGTR austritt und in den zweiten KGTR (falls verwendet) eintritt, enthält Reaktionsprodukte) oder partielles) Reaktionsprodukte) (d.h. Moleküle, die immer noch einige SiH-Einheiten enthalten), unumgesetztes Hydrosiloxan und Olefin und Katalysatormengen, und die Reaktion derselben verläuft im zweiten KGTR weiter. Wenn die Verweilzeit in der Reihe von KGTRs länger ist, kann der Katalysator unter Umständen nicht mehr aktiv sein, wenn die Reaktionsmischung in den Kolbenstromreaktor eintritt. Die Zeitdauer, die erforderlich ist, damit dies stattfindet, hängt von Variablen wie der Identität und der Reinheit der olefinischen Verbindung ab und ist so für jedes einzelne Reaktionssystem spezifisch. Im Allgemeinen ist es jedoch wünschenswert, dass nicht weniger als 50 Gew.-% und nicht mehr als 90 Gew.-% des beschränkenden Reagens in jedem gegebenen KGTR umgesetzt werden. Der Rest der Reaktion wird im Kolbenstromreaktor vervollständigt. Nach dem ersten KGTR, d.h. in den zweiten oder gegebenenfalls dritten oder späteren KGTR, kann gegebenenfalls zusätzlicher Katalysator zugegeben werden, um einen höheren Reaktionsgrad zu erzielen.

**[0035]** In einer bevorzugten Ausführungsform verläuft die Reaktion in der Reihe von KGTRs in einem solchen Ausmaß, dass der Strom (als „Rohproduktstrom“ bezeichnet), der aus dem letzten KGTR austritt, homogen ist. Der Rohproduktstrom wird als ausreichend homogen angesehen, wenn er keine

Phasentrennung eingeht, wenn er unter Laminarströmungsbedingungen in dem Kolbenstromreaktor reagiert. Es wurde ziemlich überraschend gefunden, dass dieser Homogenitätsgrad trotz der inkompatiblen Naturen des Hydrosiloxans und der Reaktanten aus reaktiver olefinischer Verbindung und trotz der Tatsache, dass rückständige Mengen an unumgesetzten silanischem Wasserstoff und unumgesetzter olefinischer Verbindung selbst in dem letzten einer Reihe von zwei oder mehr KGTRs vorliegen können, in der Reihe von KGTRs erzielt werden kann. Es wurde auch noch überraschender gefunden, dass der Rohproduktstrom, selbst wenn er sichtbar trüb ist, wenn er aus dem letzten KGTR austritt, seine Homogenität durch den Kolbenstromreaktor hindurch beibehält, ohne eine Phasentrennung einzugehen.

**[0036]** Der Punkt, an dem das Rohprodukt Homogenität erreicht, entspricht häufig einer Umwandlung von etwa 60 – 75%, obwohl manchmal weniger, des Hydrosiloxans in Silicon-Copolymer. Dieser Punkt wird manchmal als „Klärungspunkt“ bezeichnet.

**[0037]** Die Zahl der KGTRs, die in Reihe erforderlich ist, steht im Allgemeinen mit dem Klärungspunkt einer Charginreaktion in Beziehung, die mit den gleichen Reaktanten durchgeführt wird, wie sie in dem kontinuierlichen Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Wenn der Klärungspunkt bei weniger als 50% Umsetzung auftritt, kann ein einziger KGTR in der Reihe ausreichen. Jedoch wird bei der allgemeinen Verarbeitung einer Vielfalt von Copolymeren eine Reihe von mindestens zwei KGTRs bevorzugt, um den oben beschriebenen Homogenitätsgrad zu erreichen. In den Fällen, bei denen der Klärungspunkt bei mehr als 90% Umsetzung auftritt, kann ein dritter KGTR erforderlich sein. Wenn eine nachstehend beschriebene stufenweise Zugabe verwendet wird, kann ein dritter Reaktor erforderlich sein. Jedoch ist, wenn nicht eine stufenweise Zugabe gewünscht wird, ein dritter Reaktor im Allgemeinen nicht erforderlich. Durch Verringerung der Zuflusgeschwindigkeiten in den ersten KGTR kann ein dritter KGTR vermieden werden; aber wegen der Phasentrennung, die vor dem Klärungspunkt auftreten wird, ist es vorzuziehen, einen zweiten KGTR zu verwenden.

**[0038]** Um zur Sicherstellung beizutragen, dass der Produktstrom den Klärungspunkt überschritten hat, wird es bevorzugt, die Umsetzung in der Reihe von KGTRs unter solchen Bedingungen durchzuführen, dass der Strom, der aus dem vorletzten Tank der Reihe austritt, sichtbar homogen ist. Wie bemerkt, enthält der Strom immer noch unumgesetztes Material und reagiert so im letzten KGTR weiter, selbst nachdem er Homogenität erreicht hat.

**[0039]** Da die Katalysatordesaktivierung am Ende der Umsetzung rasch verläuft und da in einem ideali-

sierten KGTR etwas unumgesetzte Komponenten immer in der austretenden Mischung vorhanden sind, wird es bevorzugt, dass die Vervollständigung der Reaktion in dem Kolbenstromteil des Systems stattfindet. So muss der Rohproduktstrom nicht erschöpfend bis zur Vervollständigung der Reaktion in der KGTR-Reihe gebracht worden sein, um Silicon-Copolymer zu bilden.

**[0040]** Der Kolbenstromreaktor sollte eine solche Strömungsgeschwindigkeit aufweisen, dass darin eine laminare Strömung herrscht. Die Raumzeit ( $\tau$ ) und demgemäß die Reaktorgröße des Reaktors hängen von der verwendeten Katalysatorkonzentration ab. Die Temperatur sollte die gleiche wie oder höher als diejenige in dem letzten KGTR sein.

**[0041]** So wird in einer Ausführungsform der Erfindung ein Polyether oder ein Olefin oder beide und ein Hydrogensiloxan-Fluid in einen ersten KGTR eindosiert, und die Temperatur des Inhalts wird auf zwischen 45 °C und 135 °C angehoben und dabei gehalten. Wenn der erste KGTR halb voll ist, wird der Zustrom des Hydrogensiloxan-Fluids, des Polyethers und der olefinischen Verbindung angehalten, und Katalysator wird rasch zugegeben, anfänglich eine genügend große Aliquote, um den gesamten Inhalt auf die gewünschte Konzentration an Edelmetall oder anderen aktiven katalytischen aktiven Spezies zu bringen, und danach nur ausreichend, um diese Konzentration beizubehalten. Nach der Katalysatorzugabe wird in dem ersten KGTR eine Exothermie beobachtet. Nachdem die Temperatur den gewünschten Einstellungspunkt erreicht hat, beginnt man wieder mit dem Zustrom des Katalysators, des Hydrogensiloxan-Fluids und der olefinischen Verbindungen in den Reaktor, und gleichzeitig oder später beginnt der Strom aus dem ersten KGTR heraus gegebenenfalls in einen zweiten KGTR der gleichen oder einer ähnlichen Größe. Der zweite KGTR wird bei einer wirksamen Reaktionstemperatur gehalten, gewöhnlich der gleichen wie oder höher als die erste, aber bevorzugt innerhalb von 25 °C der Temperatur im ersten KGTR. Wenn der zweite KGTR voll ist, beginnt man mit dem Strom gegebenenfalls auf die gleiche Weise durch einen dritten und gegebenenfalls anschließende KGTR(s) oder bevorzugt direkt in einen aufsteigenden Kolbenstromreaktor mit einem Volumen gleich oder größer als dem vorherigen KGTR, der innerhalb des gleichen Temperaturbereichs, gewöhnlich dem gleichen wie oder heißer als dem des zweiten KGTR, gehalten wird. Wenn der Kolbenstromreaktor voll ist, beginnt man gegebenenfalls mit dem Strom zu einer herkömmlichen Abtreibeinheit, um Spuren von flüchtigen Stoffen zu entfernen, den Geruch und die Entzündbarkeit zu verringern, oder das Produkt kann gesammelt und weiter beispielsweise durch Filtration oder Abtreiben an anderer Stelle, falls erforderlich, verarbeitet werden. Das Copolymer, das aus dem Kolbenstromreaktor austritt, erfordert keine weitere

Umsetzung, um für die Verwendung geeignet zu sein.

**[0042]** Wenn ein dritter KGTR verwendet wird, wird er zuerst gefüllt, und dann tritt der Strom heraus in den Kolbenstromreaktor, wie oben beschrieben. Ein dritter KGTR kann dazu beitragen, eine Phasenkompabilisierung durch heftiges mechanisches Rühren über eine längere Zeitspanne zu erhalten oder eine weitere Reaktionsvervollständigung zu ermöglichen, wenn eine stufenweise Zugabe (nachstehend erörtert) in dem zweiten KGTR verwendet wird. Das Erfordernis für einen dritten KGTR wird offensichtlich, wenn eine Probe der Reaktionsmischung, die aus dem zweiten KGTR austritt, Anzeichen einer Phasentrennung zeigt – beispielsweise die Entwicklung von zwei verschiedenen Phasen; oder falls nach Zentrifugation, um Luftblasen zu entfernen, die Probe trüb bleibt.

**[0043]** In einer bevorzugten Ausführungsform des Reaktorsystems sind zwischen dem Austritt des ersten KGTR Rückführungsschleifen zurück zum Einfluss und vom Austritt des zweiten KGTR (falls verwendet) zurück zum Einfluss des ersten KGTR vorgesehen. Ein solcher Rückführungsstrom kann während des Anfahrens verwendet werden, um die Reaktor-Größenanforderungen zu verringern oder um Produkt in einen früheren KGTR in der Reihe zurückzuführen. So misst ein Infrarot- oder anderes Überwachungsgerät, ob der verbleibende Gehalt an Wasserstoff, der an Silicium gebunden ist, des Ausflusses des zweiten KGTR über einer tolerierbaren Grenze liegt, und falls dies der Fall ist, kann der Ausfluss teilweise oder vollständig in den ersten KGTR zurückgeführt werden, was verhindert, dass irgendeine Phasentrennung in dem Kolbenstromreaktor stattfindet. Die Rückführungsschleife aus dem ersten Ausfluss des ersten KGTR zurück zu dem Einfluss kann auch mittels eines IR-Detektors überwacht werden, wird aber nicht routinemäßig auf diese Weise verwendet. Vielmehr wird er während des Anfahrens verwendet, um sicherzustellen, dass das Reaktionsprodukt ausreichend vorangeschritten ist, bevor der zweite KGTR gefüllt wird.

**[0044]** In der bevorzugtesten Ausführungsform ist ein dritter KGTR nur erforderlich, wenn eine stufenweise Zugabe (nachstehend beschrieben) durchgeführt wird.

**[0045]** In der vorliegenden Erfindung wird eine verträgliche Einführung einer zweiten olefinischen Verbindung leicht bewerkstelligt: sie kann dem zweiten KGTR zugesetzt werden. Da diese zweite Komponente nicht in dem ersten KGTR anwesend ist, muss die Reaktion in dem ersten KGTR nur zwischen dem Hydrogensiloxan-Fluid und der ersten olefinischen Verbindung stattfinden. Beim Eintritt in den zweiten KGTR ist die zweite olefinische Verbindung verfügbar, um mit dem Hydrogensiloxan-Fluid zu reagieren,

zusammen mit jeglicher unumgesetzter erster olefinischer Verbindung. Natürlich ist es nicht notwendig, jede der olefinischen Verbindungen ausschließlich einem KGTR zuzusetzen. Sie können in zwei oder mehr KGTRs in verschiedenen Verhältnissen eingespeist werden. Wenn eine stufenweise Zugabe verwendet wird, wird es im Allgemeinen bevorzugt, keinerlei zusätzliche Reaktanten in den letzten in der Reihe der KGTRs zu geben. So würden in einer Konfiguration mit drei KGTRs die Reaktanten in den ersten und zweiten KGTR in den gewünschten Verhältnissen gegeben, aber nicht in den dritten KGTR; die Hydrosilylierungsreaktion kann so wirksam auf den Homogenitätsgrad erstreckt werden, der erforderlich ist (wie vorstehend erörtert).

**[0046]** Gleichermaßen ist es offensichtlich, dass ein zweites verschiedenes Hydrogensiloxan-Fluid ähnlich stufenweise eingeführt werden kann. In der Tat kann jede Kombination von Reaktanten stufenweise vereinigt werden, und Silicon-Copolymerprodukt kann viel reproduzierbarer und übereinstimmender erhalten werden, als es in einem Chargenmodus bewerkstelligt werden könnte, falls die gewünschten Produkte nicht in getrennten Chargenreaktionen erhalten und dann vereinigt werden könnten, nachdem die Reaktionen vollständig sind.

**[0047]** Die Copolymere der vorliegenden Erfindung können unter anderem als Tenside, Schaumvermittlungsmittel, landwirtschaftliche Formulierungshilfsmittel, Textilausrüstungen, reaktive Verdünnungsmittel, Beschichtungsmittel-Zusätze, Benetzungsmittel, Hydrophobierungsmittel verwendet werden, wie es dem Fachmann klar ist.

**[0048]** Einige der durch das oben beschriebene Verfahren hergestellten Copolymere können einzigartig sein und können sich in ihren Eigenschaften signifikant von Copolymeren unterscheiden, die aus den gleichen Reaktanten in Chargenverfahren hergestellt werden. Eine Weise, in der diese Einzigartigkeit zutage tritt, ist die Leistung des Copolymers bei der Herstellung von Polyurethan-Schaumstoff. Gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellte Silicon-Copolymere können bei der Produktion von Polyurethan-Schaumstoff auf die gleiche Weise wie bekannte Silicon-Copolymertenside verwendet werden. So wird eine schäumbare Mischung gebildet, die eine Polyol-Komponente, ein Polyisocyanat, einen oder mehrere Katalysatoren, ein fakultatives Hilfstreibmittel und das Silicon-Copolymertensid umfasst. Die Zusammensetzung wird unter Erzeugung des Polyurethan-Schaumstoffs umgesetzt.

**[0049]** Im Vergleich zu chargenweise erzeugtem Copolymer kann ein kontinuierlich erzeugtes Copolymer flexiblen Polyurethan-Schaumstoff liefern, der einen viel größeren Gehalt an offenen Zellen aufweist. Mit Copolymer, das durch das kontinuierliche Verfah-

ren hergestellt ist, scheint ein viel breiterer Bereich der Fähigkeit mit Bezug auf Atmungsfähigkeit (der Leichtigkeit des Luftstroms durch den Schaumstoff) vorzuliegen; der Schaumstoff, der mit diesem Copolymer hergestellt ist, bleibt über den ganzen Tensid-Molekulargewichtsbereich weich und flexibel, welcher in der Praxis auf anderen Überlegungen, wie der Viskosität, beruht.

**[0050]** So scheint durch Herstellung des Copolymers auf kontinuierliche Weise gemäß der vorliegenden Erfindung die Weise der Vereinigung des Hydrogensiloxan-Fluids mit der olefinischen Verbindung unerwartet geändert zu sein, im Einklang mit der beobachteten Änderung der Atmungsfähigkeit. Diese Entdeckung, dass die Art der Synthese des Copolymers die Atmungsfähigkeit beeinflusst, sorgt für den sehr signifikanten Vorteil, dass das kontinuierliche Verfahren der vorliegenden Erfindung – insbesondere im Gegensatz zum Chargenmodus – absichtlich modifiziert werden kann, um irgendeine einer Vielfalt von gewünschten Copolymerstrukturen zu verursachen. Dieser Aspekt kann erzielt werden, indem man das Verfahren der vorliegenden Erfindung unter Verwendung der Ausführungsform durchführt, die hierin als „stufenweise“ Zugabe der Reaktanten bezeichnet wird.

**[0051]** Die kontinuierliche Copolymer-Herstellung bietet eine bedeutende neue Möglichkeit, die Verteilung der seitenständigen Gruppen an dem Copolymer konsequent zu variieren und so die Eigenschaften „maßzuschneiden“, um die gewünschten Eigenschaften in der Anwendung zu verbessern. Wenn eine stufenweise Zugabe verwendet wird, wird ein dritter KGTR bevorzugt, was einen größeren Grad der Reaktionsbeendigung ermöglicht, bevor die Mischung in den Kolbenstromreaktor eintritt. Es wird in solchen Fällen auch bevorzugt, die Reaktanten allen KGTRs außer dem letzten zuzusetzen.

## BEISPIELE

**[0052]** Während der Bereich der vorliegenden Erfindung in den beigefügten Ansprüchen angegeben ist, erläutern die folgenden speziellen Beispiele gewisse Aspekte der Erfindung und führen spezieller Verfahren der Bewertung derselben an. Es sollte deshalb verstanden werden, dass die Beispiele lediglich zur Erläuterung angegeben sind und nicht als Beschränkungen der vorliegenden Erfindung angesehen werden sollen. Alle Teile und Prozentsätze sind auf Gewicht bezogen, falls nicht anders angegeben.

**[0053]** Die folgenden Testverfahren wurden verwendet, um die in den Beispielen erhaltenen Produkte zu bewerten.



## SCHAUMSTOFFTEST

**[0054]** Falls nicht anders in den Beispielen angegeben, wurden die Polyurethan-Schaumstoffe gemäß dem allgemeinen Verfahren hergestellt, das in „Urethane Chemistry and Applications“, K.N. Edwards, Hsg., American Chemical Society Symposium Series No. 172, A.C.S., Washington, D.C. (1981), S. 130, und in J. Cellular Plastics, November/December 1981, S. 333-334, beschrieben ist. Die grundsätzlichen Schritte bei den Verfahren zum Mischen und Schäumen von aufgeblasenem Polyurethan-Schaumstoff im Labormaßstab sind:

1. Die Formulierungsbestandteile werden abgewogen und fertig gemacht, um in der festgelegten Reihenfolge in den Mischungsbehälter gegeben zu werden.
2. Die Formulierungsbestandteile (mit Ausnahme von Polyisocyanat) werden intensiv gemischt und über eine vorgeschriebene Zeit „entgasen“ gelassen; ein Hilfstreibmittel außer Wasser wird vor dem Mischen zugesetzt (falls ein derartiges Hilfsmittel verwendet wird).
3. Polyisocyanat wird zugesetzt, und die Formulierung wird wieder gemischt. Die gemischte Formulierung wird schnell in einen oben offenen Behälter, wie einen oben offenen Einweg-Plastikeimer für Plattenschaumstoff, gegossen, und man lässt den Schaumstoff aufgehen.
4. Nachdem das Aufgehen beendet ist, lässt man den Schaumstoff ab der Zeit, bei der das Mischungsverfahren begann, insgesamt 3 Minuten stehen und härtet ihn 15 Minuten in einem Ofen bei 115 °C nach.

**[0055]** Die Schaumstoffzellen-Gleichförmigkeit (Tabelle 1 ST) wird durch die Struktur des Schaumstoffs beurteilt, wobei eine Einstufung von „1“ eine kleine gleichförmige Zellenstruktur aufweist und von „14“ eine große ungleichförmige grobe Zellenstruktur aufweist. Schaumstoffe wurden zweifach bewertet, und die Werte wurden gemittelt. Der Urethan-Schaumstoff-Luftstrom (Tabelle 1, AF) wird unter Verwendung eines NOPCO-Instruments bei einem horizontalen ½ Inch (1,27 cm) dicken Abschnitt von Schaumstoff erhalten, welcher 3 Inch vom Boden des Schaumstoffkuchens entfernt erhalten wurde. Die Porosität des Schaumstoffs wird in ft<sup>3</sup>/min Luftstrom durch den ½ Inch (1,27 cm) dicken Ausschnitt aus Schaumstoff gemessen.

## TRÜBUNGSPUNKT

**[0056]** Der Trübungspunkt ist ein Maß der Wasserlöslichkeit und ist, wie hierin verwendet, die Temperatur, bei der beispielsweise ein Silicon-Polyether-Copolymer aus einer 1 % Copolymer/99 % Wasser-Lösung auszufallen beginnt. Je höher der Trübungspunkt ist, desto länger ist (wenn die Temperatur zunimmt) die Wasserlöslichkeit.

**[0057]** Der Trübungspunkt wurde wie folgt bestimmt: eine 1 g-Probe wurde in 99 ml destilliertem Wasser in einem 150 ml-Becherglas gelöst. Ein kunststoffbeschichteter 1 Inch- (2,45 cm-) Rührstab wurde in das Becherglas gegeben, und das Becherglas wurde auf eine Rührer/Heizplatten-Kombination gegeben. Ein 0 bis 100 °C-Thermometer wurde in die Lösung gehängt, wobei die Kugel 1 – 2 Inch (1,27 cm) vom Boden des Becherglases entfernt war. Unter sanftem Rühren wurde der Inhalt des Becherglases mit einer Geschwindigkeit von 1 bis 2 °C pro Minute erwärmt. Die Temperatur, bei welcher der eingetauchte Teil des Thermometers nicht mehr sichtbar war, wurde aufgezeichnet.

## VISKOSITÄT

**[0058]** Die Viskosität wurde unter Verwendung eines kalibrierten Ostwald-Viskosimeters bei 25 °C bestimmt, welches eine Ausströmungszeit von etwa 100 Sekunden ergibt. Die Messungen werden wiederholt, bis die Ausströmungszeit-Messungen innerhalb von 0,1 Sekunden übereinstimmen. Die Berechnungen werden durch die Gleichung:  $E \times F = \text{Viskosität (cSt)}$  bestimmt, worin E = Ausflusszeit in Sekunden; F = Kalibrierungsfaktor.

## BEISPIELE

**[0059]** Die Beispiele 1 – 3 sind Vergleichsbeispiele, in denen das Herstellungsverfahren ein Chargen-Hydrosilylierungsverfahren verwendet. Die nachstehenden Beispiele 4 – 6 demonstrieren die Produktion von Copolymeren unter Verwendung eines kontinuierlichen Hydrosilylierungsverfahrens, das in Reihe zwei kontinuierliche gerührte Reaktoren, gefolgt von einem Kolbenstromreaktor, verwendet. Beispiel 1 (Charge) und Beispiel 4 (kontinuierlich) verwenden die gleichen Ausgangsmaterialien in denselben stöchiometrischen Verhältnissen. Der olefinisch substituierte Polyester ist unverkapt und besitzt Hydroxyl-Funktionalität. Dieses Material wird bei kosmetischen Formulierungen verwendet, in denen höhere Wasserlöslichkeiten und höhere Trübungspunkte wünschenswert sind.

**[0060]** Beispiel 2 (Charge) und Beispiel 5 (kontinuierlich) verwenden die gleichen Ausgangsmaterialien in denselben stöchiometrischen Verhältnissen. Diese Beispiele verwenden olefinisch substituierte Polyester, die Methyl-terminiert sind. Diese Produkte werden in flexiblen Polyurethan-Schaumstoff-Formulierungen verwendet, in denen eine gute gleichförmige Zellenstruktur und offene (wie durch höheren Luftstrom gemessen) Zellenstruktur wichtig ist.

**[0061]** Beispiel 3 (Charge) und Beispiel 6 (kontinuierlich) verwenden die gleichen die Ausgangsmaterialien in denselben stöchiometrischen Verhältnissen. Diese Beispiele lehren die Verwendung von olefi-

nisch substituierten Polyethern, die Acetoxy-terminiert sind. Diese Produkte werden ebenfalls in flexiblen Polyurethan-Schaumstoff-Formulierungen verwendet und wenn, wie bemerkt, eine gute gleichförmige offene Zellenstruktur wünschenswert ist.

#### Liste der Materialien und Abkürzungen

$M = (CH_3)_3SiO_{1/2}$ ,  $D = (CH_3)_2SiO$ , und  $D' = CH_3(H)SiO$

40HA1500-OMe = Methyl-verkappter statistischer Allylpolyether mit 40 Gew.-% Ethylenoxid (EO)/60 Gew.-% Propylenoxid (PO) – Zahlenmittel des Molekulargewichts (MG) 1500 Dalton

40HA4000-OMe = Methyl-verkappter statistischer Allylpolyether mit 40 Gew.-% Ethylenoxid (EO)/60 Gew.-% Propylenoxid (PO) – MG 4000 Dalton

40HA1500-OAc = Acetoxy-verkappter statistischer Allylpolyether mit 40 Gew.-% Ethylenoxid (EO)/60 Gew.-% Propylenoxid (PO) – MG 1500 Dalton

40HA4000-OAc = Acetoxy-verkappter statistischer Allylpolyether mit 40 Gew.-% Ethylenoxid (EO)/60 Gew.-% Propylenoxid (PO) – MG 4000 Dalton

#### Beispiel 1 (Vergleich)

**[0062]** In einen Vierhals-Rundkolben, der mit einem Rührer, einem Spiralkühler, einer Temperatursteuerung und einem Gasverteilerrohr ausgestattet war, wurden die folgenden Materialien eingeführt: 133,3 g Allyloxypolyethylenglycol (APEG) (MG 385), 66,8 g äquilibriertes Methylhydrogenpolysiloxan-Fluid mit einer nominellen Struktur  $MD_{15}D'_6M$ , 0,09 g (500 ppm) Natriumpropionat. Der Kolbeninhalt wurde gerührt und unter einer leichten Stickstoffdusche auf 85 °C Reaktionstemperatur erwärmt. Bei der Temperatur von 85 °C wurden das Erwärmen und die Stickstoffdusche beendet, und die Reaktion wurde mit 0,28 cm<sup>3</sup> einer 3,3%-igen Chlorplatinsäure-Lösung in Ethanol (15 ppm Pt) katalysiert. Innerhalb von 30 Minuten war die Reaktion exotherm, und die Kolbentemperatur erreichte ein Maximum von 117 °C. Diese Eintopf-Chargenreaktion erzeugte ein klares trübungsfreies Produkt von 344 cSt und lieferte einen wässrigen Trübungspunkt von 50 °C. Es wurde kein rückständiger silanischer Wasserstoff in dem Produkt nachgewiesen.

#### Beispiel 2 (Vergleich)

**[0063]** In einen Vierhals-Rundkolben, der mit einem Rührer, einem Spiralkühler, einer Temperatursteuerung und einem Gasverteilerrohr ausgestattet war, wurden die folgenden Materialien eingeführt: 72,7 g 40HA15q00-OMe, 75,3 g 40HA4000-OMe, 52,0 g äquilibriertes Methylhydrogenpolysiloxan-Fluid mit einer nominellen Struktur  $MD_{70}D'_5M$ . Der Kolbeninhalt wurde gerührt und unter einer leichten Stickstoffdusche auf 85 °C Reaktionstemperatur gebracht. Bei der Temperatur von 85 °C wurden das Erwärmen und

die Stickstoffdusche beendet, und die Reaktion wurde mit 0,29 cm<sup>3</sup> einer 3,3%-igen Chlorplatinsäure-Lösung in Ethanol (15 ppm Pt) katalysiert. Innerhalb von 35 Minuten war die Reaktion exotherm, und die Kolbentemperatur erreichte ein Maximum von 94 °C. Diese Eintopf-Chargenreaktion erzeugte ein klares trübungsfreies Produkt von 1821 cSt und lieferte einen wässrigen Trübungspunkt von 37 °C. Es wurde kein rückständiger silanischer Wasserstoff in dem Produkt nachgewiesen.

#### Beispiel 3 (Vergleich)

**[0064]** In einen Vierhals-Rundkolben, der mit einem Rührer, einem Spiralkühler, einer Temperatursteuerung und einem Gasverteilerrohr ausgestattet war, wurden die folgenden Materialien eingeführt: 73,45 g 40HA1500-OAc, 76,15 g 40HA4000-OAc, 50,4 g äquilibriertes Methylhydrogenpolysiloxan-Fluid mit einer nominellen Struktur  $MD_{70}D'_5M$ . Der Kolbeninhalt wurde gerührt und unter einer leichten Stickstoffdusche auf 80 °C Reaktionstemperatur erwärmt. Bei der Temperatur von 80 °C wurden das Erwärmen und die Stickstoffdusche beendet, und die Reaktion wurde mit 0,29 cm<sup>3</sup> 3,3%-iger Chlorplatinsäure-Lösung in Ethanol (15 ppm Pt) katalysiert. Innerhalb von 15 Minuten war die Reaktion exotherm, und die Kolbentemperatur erreichte ein Maximum von 81 °C. Diese Eintopf-Chargenreaktion erzeugte ein klares trübungsfreies Produkt von 3328 cSt und lieferte einen wässrigen Trübungspunkt von 36 °C. Es wurde kein rückständiger silanischer Wasserstoff in dem Produkt nachgewiesen.

#### Beispiel 4

**[0065]** In einem Fließgleichgewichtsbetrieb wurden 1333,4 g/Stunde Allyloxypolyethylenglycol (APEG, MG 385, das 500 ppm suspendiertes Natriumpropionat enthielt, gleiches Produktionslos an Material, das im Beispiel 1 verwendet wurde) durch eine Rohrleitung **2** in die erste kontinuierliche gerührte Reaktorapparatur **5**, die in der Figur gezeigt ist, eingespeist, und 667,5 g/Stunde äquilibriertes Methylhydrogenpolysiloxan-Fluid mit einer nominellen Struktur  $MD_{15}D'_6M$  (gleiches Produktionslos, wie in Beispiel No. 1 verwendet), wurde über eine Rohrleitung **1** eingespeist. Die Temperatur des Allyloxypolyethylenglycols, das durch die Rohrleitung **2** eingespeist wurde, wurde bei etwa 85 °C gehalten, und die des Organohydrogenpolysiloxan-Fluid durch die Rohrleitung **1** bei etwa 28 °C. Die gerührte Reaktion in dem ersten KGTR **5** wurde kontinuierlich mit einer 1%-igen Chlorplatinsäure-Lösung in Ethanol mit einer Geschwindigkeit von 9,9 ml/Stunde durch eine Rohrleitung **3** katalysiert, was eine konstante Konzentration von 15 ppm Platin in dem ersten KGTR **5** lieferte. Wegen der kontinuierlichen Hydrosilylierungsreaktions-Exothermen wurde der KGTR **5** durch die Verwendung einer äußeren Ummantelung auf dem ers-

ten KGTR **5**, die Wärme zuführen oder entfernen konnte, bei einer konstanten Temperatur von etwa 85 – 90 °C gehalten. Die Reaktionsmischung wurde durch eine Rohrleitung **6** aus dem ersten KGTR **5** mit der gleichen Geschwindigkeit, mit der sie in den ersten KGTR **5** eintrat (2010,8 g/Stunde), heraus- und in einen zweiten KGTR **7** gepumpt. Die Temperatur wurde durch die Verwendung einer äußeren geheizten oder gekühlten Ummantelung auf dem zweiten KGTR **7** bei 85 – 90 °C gehalten. Die Reaktionsmischung verließ den zweiten gerührten Reaktor mit einer Temperatur von 85 – 90 °C durch eine Rohrleitung **8** als homogene klare Flüssigkeit mit einer Geschwindigkeit von 2010,8 g/h und trat in den Kolbenstromreaktor **9** ein. Der Heiz- und Kühlmantel des Kolbenstromreaktors **9** wurde so gesteuert, dass die Reaktionsmischung, die durch eine Rohrleitung **10** austrat, eine Temperatur von 85 – 90 °C aufwies. Die durchschnittliche Verweilzeit in dem vereinigten Volumen der drei Reaktoren betrug 4,0 Stunden. Das Reaktionsprodukt wurde gegebenenfalls zu einem Dünnschichtverdampfer **11** gefördert, in dem das Produkt unter verringertem Druck von flüchtigen Stoffen befreit wurde. Das resultierende Produkt wurde in einem Wärmeaustauscher **14** auf < 50 °C abgekühlt und gegebenenfalls zu einem Produktlager **15** über eine Rohrleitung **13** filtriert (nicht gezeigt). Das so hergestellte Copolymerprodukt war eine klare trübungsfreie Flüssigkeit, die eine Viskosität von 332 cSt und einen wässrigen Trübungspunkt von 57 °C lieferte. Es wurde kein rückständiger silanischer Wasserstoff in dem Produkt nachgewiesen.

#### Beispiel 5

**[0066]** In einem Fließgleichgewichtsbetrieb wurden 2956,8 g/Stunde einer homogenen Mischung, die aus 49,1 Gew.-% 40HA1500-OMe und 50,9 Gew.-% 40HA4000-OMe (gleiche Produktionslose an Material, wie in Beispiel 2 verwendet) durch die Rohrleitung **2** in die erste kontinuierliche gerührte Reaktorapparatur (KGTR **1**), die in der Figur gezeigt ist, eingespeist, und 1040,2 g/Stunde äquilibriertes Methylhydrogenpolysiloxan-Fluid mit einer nominellen Struktur MD<sub>70</sub>D'<sub>5</sub>M (gleiches Produktionslos, wie in Beispiel Nr. 2 verwendet) wurden über die Rohrleitung **1** eingespeist. Die Temperatur des Allyloxypoly(oxyethylen)(oxypolypropylens), das durch die Rohrleitung **2** eingespeist wurde, wurde bei etwa 85 °C gehalten, und die des Methylhydrogenpolysiloxan-Fluids der Rohrleitung **1** bei etwa 28 °C. Die gerührte Reaktion in dem ersten KGTR **5** wurde kontinuierlich mit einer 1%-igen Chlorplatinsäure-Lösung in Ethanol mit einer Geschwindigkeit von 33 ml/Stunde durch die Rohrleitung **3** katalysiert, was eine konstante Konzentration von 25 ppm Platin in dem ersten KGTR **5** lieferte. Wegen der kontinuierlichen Hydrosilylierungsreaktions-Exothermen wurde der erste KGTR **5** durch die Verwendung einer äußeren Ummantelung auf dem ersten KGTR **5**, die Wärme zuführen oder

entfernen konnte, bei einer konstanten Temperatur von etwa 85 – 90 °C gehalten. Die Reaktionsmischung wurde aus dem ersten KGTR **5** mit der gleichen Geschwindigkeit, mit der vereinigten Ausgangsmaterialien eingeführt wurden (4030 g/Stunde), durch die Rohrleitung **6** herausgepumpt und in den zweiten KGTR **7** eingeführt. Die Temperatur des zweiten KGTR **7** wurde durch die Verwendung einer äußeren geheizten und gekühlten Ummantelung auf dem zweiten KGTR **7** bei 85 – 90 °C gehalten. Die Reaktionsmischung verließ den zweiten gerührten Reaktor **7** mit einer Temperatur von 85 bis 90 °C durch die Rohrleitung **8** als homogene klare Flüssigkeit mit einer Geschwindigkeit von 4030 g/Stunde und trat in den Kolbenstromreaktor **9** ein. Der Heiz- und Kühlmantel des Kolbenstromreaktors **9** wurde so gesteuert, dass die Reaktionsmischung, die durch die Rohrleitung **10** austrat, eine Temperatur von 85 – 90 °C aufwies. Die durchschnittliche Verweilzeit der Reaktionsmischung betrug etwa 2,0 Stunden. Das Reaktionsprodukt wurde gegebenenfalls zu einem Dünnschichtverdampfer **11** gefördert, in dem unter verringertem Druck flüchtige Stoffe entfernt wurden. Das resultierende Produkt wurde in einem Wärmeaustauscher **14** auf < 50 °C abgekühlt und gegebenenfalls über die Rohrleitung **13** zum Produktlager **15** filtriert (nicht gezeigt). Das so hergestellte Copolymerprodukt war eine klare trübungsfreie Flüssigkeit, die eine Viskosität von 1867 cSt und einen wässrigen Trübungspunkt von 38 °C lieferte. Es wurde kein rückständiger silanischer Wasserstoff in dem Produkt nachgewiesen.

#### Beispiel 6

**[0067]** In einem Fließgleichgewichtsbetrieb wurden 2993,3 g/Stunde einer homogenen Mischung, die aus 49,1 Gew.-% 40HA1500-OAc und 50,9 Gew.-% 40HA4000-OAc (gleiche Produktionslose an Material, die Beispiel 2 verwendet wurden) zusammengesetzt war, durch die Rohrleitung **2** in die erste kontinuierliche gerührte Reaktorapparatur **5**, die in der Figur gezeigt ist, eingespeist, und 1008,5 g/Stunde äquilibriertes Methylhydrogenpolysiloxan-Fluid mit einer nominellen Struktur MD<sub>70</sub>D'<sub>5</sub>M (gleiches Produktionslos, wie in Beispiel Nr. 3 verwendet) wurde über die Rohrleitung **1** eingespeist. Die Temperatur des Allyloxypoly(oxyethylen)(oxypolypropylens), das durch die Rohrleitung **2** eingespeist wurde, wurde bei 85 °C gehalten, und die des Methylhydrogenpolysiloxan-Fluids der Rohrleitung **1** bei etwa 28 °C. Die gerührte Reaktion in dem ersten KGTR **5** wurde kontinuierlich mit einer 1%-igen Chlorplatinsäure-Lösung in Ethanol mit einer Geschwindigkeit von 33 ml/Stunde durch die Rohrleitung **3** katalysiert, was eine konstante Konzentration von 25 ppm Platin in dem ersten KGTR **5** lieferte. Wegen der kontinuierlichen Hydrosilylierungsreaktions-Exothermen wurde der erste KGTR **5** durch die Verwendung einer äußeren Ummantelung auf dem ersten KGTR **5**, die Wärme zu-

führen oder entfernen konnte, bei einer konstanten Temperatur von etwa 85 – 90 °C gehalten. Die Reaktionsmischung wurde durch die Rohrleitung **6** aus dem ersten KGTR **5** mit der gleichen Geschwindigkeit, mit der die vereinigten Ausgangsmaterialien eintreten (4043,8 g/Stunde), herausgepumpt und trat in den zweiten KGTR **7** ein. Die Temperatur des zweiten KGTR **7** wurde unter Verwendung einer äußeren geheizten und gekühlten Ummantelung auf dem zweiten KGTR **7** bei 85 – 90 °C gehalten. Die Reaktionsmischung verließ den zweiten gerührten Reaktor **7** mit einer Temperatur von 85 – 90 °C durch die Rohrleitung **8** als homogene klare Flüssigkeit mit einer Geschwindigkeit von 4034,8 g/Stunde und trat in den Kolbenstromreaktor **9** ein. Der Heiz- und Kühlmantel des Kolbenstromreaktors **9** wurde so gesteuert, dass die Reaktionsmischung, die durch die Rohrleitung **10** austrat, eine Temperatur von 85 – 90 °C aufwies. Die durchschnittliche Verweilzeit der Reaktionsmischung betrug etwa 2,0 Stunden. Das Reaktionsprodukt wurde gegebenenfalls zu einem Dünnschichtverdampfer **11** gefördert, in dem es unter verringertem Druck von flüchtigen Stoffen befreit wurde. Das resultierende Produkt wurde in einem Wärmeaustauscher **14** auf < 50 °C abgekühlt und gegebenenfalls über die Rohrleitung **13** zum Produktlager **15** filtriert (nicht gezeigt). Das so hergestellte Copolymerprodukt war eine klare trübungsfreie Flüssigkeit, die eine Viskosität von 2822 cSt und einen wässrigen Trübungspunkt von 37 °C lieferte. Es wurde kein rückständiger silanischer Wasserstoff in dem Produkt nachgewiesen.

**[0068]** Diese Daten zeigen, dass durch das kontinuierliche Verfahren ein wasserlöslicheres (mittels Trübungspunkt) Copolymer erhalten wird, das für Körperpflegeanwendungen vorteilhaft ist. Das Copolymer, das durch das kontinuierliche Verfahren hergestellt wurde, erzeugte auch einen offenzelligeren Schaumstoff als die Standard-Chargen-Copolymere.

TABELLE 1

Beispiel Nr.	Verfahrensart	Polyether	Viskosität cSt	Trübungspunkt, °C	Anwendung	Schaumstofftest			
						Konz. pphp	Anstieg cm	AF ft <sup>3</sup> /s	ST
1	Charge	APEG 350	344	50	Körperpflege	–	–	–	–
4	Kontinuierlich	APEG 350	332	57	Körperpflege	–	–	–	–
2	Charge	40HA1500/ 4000-OMe	1821	37	Urethan-Schaumstoff	0,5	36,8	7,9	6
5	Kontinuierlich	40HA1500/ 4000-OMe	1867	38	Urethan-Schaumstoff	0,8	39,0	5,9	6
3	Charge	40HA1500/ 4000-OAc	3328	36	Urethan-Schaumstoff	0,5	34,8	8,2	7
6	Kontinuierlich	40HA1500/ 4000-OAc	2822	37	Urethan-Schaumstoff	0,8	37,8	8,7	6
						0,5	37,6	7,2	7
						0,8	40,0	6,7	6
						0,5	34,8	8,8	5
						0,8	37,8	9,3	5

### Patentansprüche

#### 1. Verfahren, umfassend:

(a) kontinuierliches Einspeisen von Hydrogensiloxan, einer oder mehreren olefinischen Verbindungen, die mit dem Hydrogensiloxan reagieren können, und Katalysator für die Reaktion in den ersten in einer Reihe von mindestens einem kontinuierlich gerührten Tank-

reaktor (KGTR) und kontinuierliches Abziehen eines Rohproduktstroms aus dem letzten KGTR in der Reihe, welcher Siloxan-Copolymer und unumgesetzte Hydrogensiloxan-Einheiten und olefinische Verbindung enthält;

(b) kontinuierliches Einspeisen des Produktstroms aus Schritt (a) in mindestens einen Kolbenstromreaktor, in dem kontinuierlich ein Produktstrom abgezogen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, in dem mindestens zwei KGTRs vorliegen.

3. Verfahren nach Anspruch 2, weiter umfassend das Einspeisen von einem oder mehreren aus Hydrogensiloxan, olefinischer Verbindung und Katalysator in den zweiten KGTR in der Reihe.

4. Verfahren nach Anspruch 3, in dem Hydrogensiloxan in den zweiten KGTR eingespeist wird, welches verschieden ist von dem Hydrogensiloxan, das in den ersten KGTR eingespeist wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, in dem das Hydrogensiloxan irgendeine Kombination von Siloxan-Einheiten umfasst, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus  $R_3SiO_{1/2}$ ,  $R_2HSiO_{1/2}$ ,  $R_2SiO_{2/2}$ ,  $RHSiO_{2/2}$ ,  $RSiO_{3/2}$ ,  $HSiO_{3/2}$  und  $SiO_{4/2}$  besteht, mit der Maßgabe, dass das Hydrogensiloxan ausreichend Rhaltige Siloxan-Einheiten, um 1,0 bis 3,0 Reste R pro Siliciumatom bereitzustellen, und ausreichend H-haltige Siloxan-Einheiten enthält, um 0,01 bis 1,0 Silicium-gebundene Wasserstoffatome pro Siliciumatom und eine Summe von Resten R und Silicium-gebundenen Wasserstoffatomen von 1,5 bis 3,0 pro Siliciumatom bereitzustellen, und jede Gruppe R unabhängig gleich oder verschieden ist und jeweils einen  $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkylrest, einen cycloaliphatischen Rest, der 5 bis 12 Kohlenstoffatome enthält, oder einen Phenylrest darstellt, der gegebenenfalls mit 1 bis 6 Alkylgruppen mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen substituiert ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, in dem jede olefinische Verbindung ein olefinisch substituiertes Block- oder statistisches Polyoxyalkylen ist, das der Formel  $R^1(OCH_2CH_2)_v(OCH_2CHR^3)_w-OR^2$  entspricht, worin  $R^1$  eine Alkenylgruppe bezeichnet, die 3 bis 10 Kohlenstoffatome enthält; jedes  $R^3$  unabhängig Methyl oder Ethyl ist;  $R^2$  eine einwertige organische Gruppe bezeichnet; und der Index v einen Wert von 0 bis 200 aufweist und der Index w einen Wert von 0 bis 200 aufweist, mit der Maßgabe, dass die Summe von (v + w) größer als 0 ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1, in dem ein Rückführstrom von dem Auslass zu dem Einlass von mindestens einem KGTR vorliegt.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Figur 1

