



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 04 586 T2** 2005.08.11

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 136 514 B1**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C08G 77/26**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 04 586.6**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 810 280.6**

(96) Europäischer Anmeldetag: **20.03.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **26.09.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **04.08.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **11.08.2005**

(30) Unionspriorität:

**532714                      22.03.2000                      US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(73) Patentinhaber:

**Clariant Life Science Molecules (Florida) Inc.,  
Gainesville, Fla., US**

(72) Erfinder:

**Biggs, Timothy N., Gainesville, Florida 32608, US;  
Janeiro, Benigno A., Burlington, New Jersey  
08016, US**

(74) Vertreter:

**Spott & Weinmiller, 80336 München**

(54) Bezeichnung: **Aminofunktionelle Polysiloxane**

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**

## TECHNISCHES GEBIET

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft sowohl lineare als auch cyclische Poly(3-aminopropylmethylsiloxane) hoher Reinheit und ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung sowohl lineare als auch cyclische Poly(3-aminopropylmethylsiloxan)fluide mit einer Isomerenreinheit von mehr als 95%, die durch basenkatalysierte Detrimethylsilylierung und Polymerisation von 3-(3-Aminopropyl)-1,1,1,3,5,5,5-Heptamethyltrisiloxan mit einer Isomerenreinheit von mindestens 95% erhältlich sind. Diese Poly(3-aminopropylmethylsiloxane) eignen sich zur Verwendung als Zwischenprodukte für andere, davon abgeleitete organofunktionelle Polysiloxane und bei Kosmetik-, Textil- und Automobilanwendungen sowie als Überzüge und Klebstoffe.

## HINTERGRUND DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

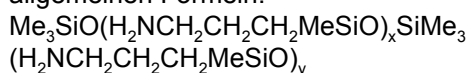
**[0002]** Die Synthese von Poly(aminoalkylmethylsiloxanen) ist im Stand der Technik vielfach beschrieben. Zur Herstellung von Poly(aminoalkylmethylsiloxanen) wurden im allgemeinen zunächst Aminoalkylmethylalkoxysilane hergestellt und dann mit oder ohne Endgruppenverschlussmittel, wie ein Trimethylsilylderivat, zu cyclischen und linearen Poly(3-aminoalkylmethylsiloxanen) hydrolysiert. Die Isomerenreinheit der gemäß dem Stand der Technik hergestellten Poly(aminoalkylmethylsiloxan)fluide hängt von der Isomerenreinheit des im ersten Schritt der Synthese hergestellten Aminoalkylmethylalkoxysilans ab. Die deutsche Patentschrift 2408480 lehrt die Umsetzung eines Silazanderivats aus Allylamin und einem Organohydrochloresil in Gegenwart eines Protonenakzeptors zu einem Silazan-Zwischenprodukt, welches dann eine durch einen Platinkatalysator katalysierte Hydrosilylierungsreaktion eingeht. Bei der Alkohololyse bildet sich aus dem intermediären Hydrosilylierungsprodukt 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan in einer Gesamtausbeute von 70%. Bei diesem Verfahren wird ein molarer Überschuss von mindestens 50% Allylamin verwendet. Eine Identifizierung des beta-Isomers im Produkt wurde nicht vorgenommen. In der japanischen Patentschrift 10017578 wird ein anderes Syntheseverfahren durch Hydrosilylierung von N,N-Bis(trimethylsilyl)allylamin mit Methyldiethoxysilan beschrieben. Das Produkt dieser Umsetzung wird dann mit Methanol erhitzt, wobei man in einer 3-Aminopropylmethyldimethoxysilan Gesamtausbeute von mindestens 85% erhält. Die Gegenwart des beta-Isomers im Produkt wurde nicht erwähnt. In der japanischen Patentschrift 11209384 wird die Verwendung eines Rhodium:Cyclooctadien-Komplexes als Hydrosilylierungskatalysator für die Addition von Methyldiethoxysilan an Allylamin un-

ter Bildung von 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan in einer Ausbeute von 78% beschrieben. Bei diesem Verfahren fällt 2-Aminopropylmethyldiethoxysilan in sehr geringen Mengen von höchstens 0,5% an. In der US-PS 5,391,675 wird die Bildung eines aminopropylmethylsiloxyhaltigen Polydimethylsiloxans durch barium- oder strontiumhydroxidkatalysierte Kondensation eines silanolterminierten Polydimethylsiloxans mit einem 3-Aminopropylalkoxysilan unter Eliminierung eines Alkohols beschrieben.

**[0003]** Die erfindungsgemässen Poly(3-aminopropylmethylsiloxane) mit hoher Isomerenreinheit werden jedoch in keiner der Druckschriften des Standes der Technik beschrieben. Die erfindungsgemässen Poly(3-aminopropylmethylsiloxane) eignen sich besser zur Verwendung als Zwischenprodukte für andere organofunktionelle Polysiloxane und bei Kosmetik-, Textil- und Automobilanwendungen sowie als Überzüge und Klebstoffe.

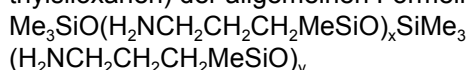
## KURZE DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

**[0004]** Die vorliegende Erfindung liefert nahezu quantitative Ausbeuten von sowohl linearen als auch cyclischen Poly(3-aminopropylmethylsiloxanen) der allgemeinen Formeln:



worin Me für Methyl steht, x im Bereich von 2 bis etwa 100 oder mehr liegen kann und y im Bereich von 3 bis etwa 7 liegen kann, mit einer Isomerenreinheit von mehr als etwa 95%.

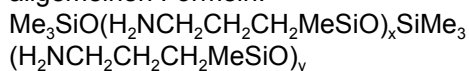
**[0005]** Gegenstand der Erfindung ist auch ein einfaches Verfahren zur schnellen Herstellung von sowohl linearen als auch cyclischen Poly(3-aminopropylmethylsiloxanen) der allgemeinen Formeln:



worin Me für Methyl steht, x im Bereich von 2 bis etwa 100 oder mehr liegen kann und y im Bereich von 3 bis etwa 7 liegen kann, bei dem man 3-(3-Aminopropyl)-1,1,1,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan mit einer Isomerenreinheit von mindestens 95% mit einem basischen Katalysator erhitzt und Hexamethyldisiloxan entfernt.

## NÄHERE BESCHREIBUNG DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

**[0006]** Die vorliegende Erfindung liefert nahezu quantitative Ausbeuten von sowohl linearen als auch cyclischen Poly(3-aminopropylmethylsiloxanen) der allgemeinen Formeln:



worin Me für Methyl steht, x im Bereich von 2 bis etwa 100 oder mehr liegen kann und y im Bereich von 3 bis etwa 7 liegen kann, mit einer Isomerenreinheit von

mehr als etwa 95%. Die vorliegende Erfindung stellt auch sowohl lineare als auch cyclische Poly(3-aminopropylmethylsiloxan)homopolymere mit hoher Reinheit, die zu mehr als etwa 97% frei von Hexamethyldisiloxan und weitgehend frei von anderen organischen und anorganischen Verbindungen sind, bereit. Das Verhältnis von linearen zu cyclischen Polymeren in den erfindungsgemässen Fluiden kann stark variieren, liegt aber in der Regel im Bereich von etwa 1:10 bis etwa 10:1.

**[0007]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein neues Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen sowohl linearen als auch cyclischen Poly(3-aminopropylmethylsiloxane) mit hoher Isomerenreinheit, bei dem man (a) 3-(3-Aminopropyl)heptamethyltrisiloxan mit einem basischen Katalysator vermischt; (b) die Mischung zur Herstellung der erfindungsgemässen Homopolymere und von Hexamethyldisiloxan und zum Abdampfen von Hexamethyldisiloxan aus der Mischung erhitzt; (c) die Mischung zur Entfernung von Hexamethyldisiloxanresten evakuiert und (d) das Produkt zur thermischen Zersetzung des basischen Katalysators erhitzt und das Poly(3-aminopropylmethylsiloxan)homopolymer-Produkt mit hoher Isomerenreinheit gewinnt.

**[0008]** Vorzugsweise handelt es sich bei dem 3-(3-Aminopropyl)heptamethyltrisiloxan um 3-(3-Aminopropyl)-1,1,1,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan mit einer Isomerenreinheit von mindestens 95%, das vorzugsweise nach den Anweisungen gemäss der US-PS 5,892,084 hergestellt wird.

**[0009]** Zu den zur Verwendung bei der Ausübung der vorliegenden Erfindung geeigneten basischen Katalysatoren gehören die meisten Metallhydroxide, Metalloxide, quaternären Organoammoniumhydroxide, quaternären Organophosphoniumhydroxide und Metalltrimethylsilanolate. Bevorzugte Katalysatoren sind quaternäre Organoammoniumhydroxide, quaternäre Organophosphoniumhydroxide und Metalltrimethylsilanolate. Ein ganz besonders gut geeigneter Katalysator für die erfindungsgemässe Detrimethylsilylierung und Polymerisation ist Tetramethylammoniumhydroxid. Der Katalysator wird in der Regel in einer Konzentration im Bereich von etwa 100 ppm bis etwa 10.000 ppm, vorzugsweise von etwa 1000 bis etwa 5000 ppm und ganz besonders bevorzugt von etwa 2000 bis etwa 4000 ppm, bezogen auf das Gewicht des 3-(3-Aminopropyl)heptamethyltrisiloxans, eingesetzt.

**[0010]** Der Polymerisationsschritt (b), bei dem aus 3-(3-Aminopropyl)-1,1,1,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxan mit einer Isomerenreinheit von mindestens 95% Hexamethyldisiloxan eliminiert wird, kann bei Temperaturen im Bereich von etwa 80°C bis etwa 200°C, vorzugsweise von etwa 80°C bis etwa 150°C und besonders bevorzugt zwischen etwa 100°C und etwa

130°C durchgeführt werden. Vorzugsweise sollte man die Mischung so lange erhitzen, bis kein weiteres Hexamethyldisiloxan mehr aus der Restmischung abdampft.

**[0011]** Das Produkt des Polymerisations-/Abdampfungsschritts (b) wird dann zur Entfernung von gelösten Hexamethyldisiloxanresten einer Evakuierung unterworfen. Hierbei verringert man den Druck des polymerisierten Produkts auf etwa 200 mm Hg oder andere Drücke, wie für den Fachmann leicht ersichtlich ist.

**[0012]** Die die erfindungsgemässen Homopolymere und den Katalysator enthaltende evakuierte Mischung wird dann zur Zersetzung des Katalysators und zum Austreiben der Zersetzungsprodukte des Katalysators mindestens etwa 2 Stunden auf eine Temperatur im Bereich von etwa 130°C bis etwa 160°C erhitzt. Auf diese Art und Weise bilden sich erfindungsgemässe Homopolymere, die zu mindestens etwa 97% frei von Hexamethyldisiloxan und weitgehend frei, d.h. zu 98% oder mehr, von anderen organischen und anorganischen Verbindungen sind.

**[0013]** Die vorliegende Erfindung sieht auch die Vakuumdestillation der erfindungsgemässen Homopolymere zwecks Isolierung der einzelnen Homopolymerekomponenten oder von Gemischen davon, wie z.B. zur Isolierung der cyclischen Polymere einschliesslich der Isolierung von  $(H_2NCH_2CH_2CH_2MeSiO)_3$ , vor.

## BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

**[0014]** Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung und sollen den Schutzbereich der beigefügten Ansprüche in keiner Weise einschränken.

### BEISPIEL 1

**[0015]** In einen 500-ml-Rundkolben mit Rührer, Kühler, Thermometer, Strippkopf, Heizmantel und Stickstoffgasüberlagerung wurden 338 g (1,2 mol) 3-(3-Aminopropyl)heptamethyltrisiloxan mit einer Isomerenreinheit von mindestens 95% (hergestellt gemäss den Lehren der US-PS 5,892,084) und 1 g (3000 ppm) Tetramethylammoniumhydroxid eingetragen. Diese Mischung wurde in 30 Minuten auf 80°C erhitzt. Dann wurde die Temperatur der Mischung auf 130°C erhöht, wobei 108 g (0,67 mol) Hexamethyldisiloxan über den Bereich von 105–115°C (755 mm Hg Druck) abdestillierten. Im Kolben verblieben 222 g Poly(3-aminopropylmethylsiloxan) mit einer Isomerenreinheit von mindestens 95%, das gemäss Aminäquivalentanalyse einen Polymerisationsgrad von 2,25 und ein durchschnittliches Molekulargewicht von 411 aufwies.

## BEISPIEL 2

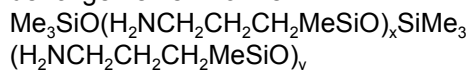
bindungen ist.

**[0016]** In einen 500-ml-Rundkolben mit Rührer, Kühler, Thermometer, Strippkopf, Heizmantel und Stickstoffgasüberlagerung wurden 324 g (1,16 mol) 3-(3-Aminopropyl)heptamethyltrisiloxan mit einer Isomerenreinheit von mindestens 95% (hergestellt gemäss den Lehren der US-PS 5,892,084) und 1 g (3000 ppm) Tetramethylammoniumhydroxid eingetragen. Diese Mischung wurde erhitzt. Dann wurde die Temperatur der Mischung auf 194°C erhöht, wobei 113 g (0,70 mol) Hexamethyldisiloxan über den Bereich von 105–115°C (755 mm Hg Druck) abdestillierten. Im Kolben verblieben 213 g Produkt. An diesem Punkt wurden 48 g des Produkts als Reserve entnommen. Dann wurde der Kolben auf 50°C abgekühlt und auf einen Druck von 200 mm Hg evakuiert. Unter Erhitzen auf 90°C wurden 44 g (0,27 mol) Hexamethyldisiloxan strippdestilliert. Gemäss Aminäquivalentanalyse wies das Poly(3-aminopropylmethylsiloxan)-Produkt mit einer Isomerenreinheit von mindestens 95% einen Polymerisationsgrad von 9,1 und ein durchschnittliches Molekulargewicht von 1227 auf. Gemäss Gelpermeationschromatographie bestand das Produkt aus 36% Cyclosiloxan und 64% linearem Poly(3-aminopropylmethylsiloxan). Unter der Annahme, dass das Cyclosiloxan einen Polymerisationsgrad von 5 hat, beläuft sich das durchschnittliche Molekulargewicht der linearen Fraktion auf ungefähr 1585 mit einem Polymerisationsgrad von 14.

**[0017]** Durch Gasschichtchromatographie des obigen Produkts wurde das Vorliegen einiger oligomerer Verbindungen mit niedrigerem Molekulargewicht nachgewiesen. Das obige Produkt wurde zur Isolierung einiger Einzelkomponenten vakuumdestilliert, von denen eine Tris(3-aminopropylmethyl)cyclotrisiloxan war, das durch massenspektrometrische Analyse weiter identifiziert wurde. Diese Verbindung zeigte ein für ein primäres Amin typisches Fragmentierungsmuster (P-30) in Kombination mit einem für alle methylsubstituierten siliciumorganischen Verbindungen typischen Muster (P-15).

**Patentansprüche**

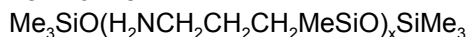
1. Sowohl lineares als auch cyclisches Poly(3-aminopropylmethylsiloxan)homopolymerfluid der allgemeinen Formeln:



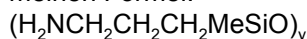
worin Me für Methyl steht, x im Bereich von 2 bis etwa 100 liegt und y im Bereich von 3 bis etwa 7 liegt, mit einer Isomerenreinheit bezüglich der Stellung jeder primären Aminogruppe in der 3-Stellung der Propylsubstituenten von mindestens 95%.

2. Homopolymerfluid nach Anspruch 1, das zu mehr als 97% frei von Hexamethyldisiloxan und weitgehend frei von organischen und anorganischen Ver-

3. Homopolymerfluid nach Anspruch 1, in dem das Verhältnis von linearen Polymeren der allgemeinen Formel:

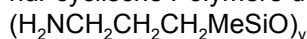


worin Me für Methyl steht und x im Bereich von 2 bis etwa 100 liegt, zu cyclischen Polymeren der allgemeinen Formel:



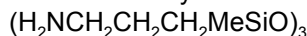
worin Me für Methyl steht und y im Bereich von 3 bis etwa 7 liegt, im Bereich von etwa 10:1 bis etwa 1:10 liegt.

4. Homopolymerfluid nach Anspruch 1, in dem nur cyclische Polymere der allgemeinen Formel:



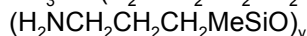
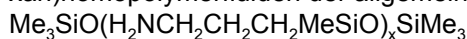
worin Me für Methyl steht und y im Bereich von 3 bis etwa 7 liegen kann, vorliegen.

5. Homopolymerfluid nach Anspruch 4, in dem es sich bei dem cyclischen Polymer um



handelt.

6. Verfahren zur Herstellung von sowohl linearen als auch cyclischen Poly(3-aminopropylmethylsiloxan)homopolymerfluiden der allgemeinen Formeln:



worin Me für Methyl steht, x im Bereich von 2 bis etwa 100 liegt und y im Bereich von 3 bis etwa 7 liegt, bei dem man:

(a) 3-(3-Aminopropyl)heptamethyltrisiloxan mit einer Isomerenreinheit von mindestens 95% mit einem basischen Katalysator vermischt;

(b) die Mischung zur Herstellung von Poly(3-aminopropylmethylsiloxan)homopolymer und Hexamethyldisiloxan und zum Abdampfen von Hexamethyldisiloxan aus der Mischung erhitzt;

(c) die Mischung zur Entfernung von Hexamethyldisiloxanresten aus dem Homopolymer evakuiert und

(d) das Produkt zur thermischen Zersetzung des basischen Katalysators erhitzt und das Poly(3-aminopropylmethylsiloxan)homopolymer-Produkt, das eine Isomerenreinheit bezüglich der Stellung jeder primären Aminogruppe in der 3-Stellung der Propylsubstituenten von mindestens etwa 95% aufweist, gewinnt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem man das Poly(3-aminopropylmethylsiloxan)homopolymer erhält, das zu mindestens etwa 97% frei von Hexamethyldisiloxan und weitgehend frei von organischen und anorganischen Verbindungen ist.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, bei dem man den basischen Katalysator aus der Gruppe bestehend aus Metallhydroxiden, Metalloxiden, quaternären Organoammoniumhydroxiden, quaternären Organophosphoniumhydroxiden, Metalltrimethylsila-

nolaten und Gemischen davon auswählt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem man den basischen Katalysator aus der Gruppe bestehend aus quaternären Organoammoniumhydroxiden, quaternären Organophosphoniumhydroxiden, Metalltrimethylsilanolaten und Gemischen davon auswählt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, bei dem man als basischen Katalysator Tetramethylammoniumhydroxid einsetzt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, bei dem die Konzentration an basischem Katalysator, bezogen auf 3-(3-Aminopropyl)heptamethyltrisiloxan, im Bereich von etwa 100 ppm bis etwa 10.000 ppm, vorzugsweise von 1000 ppm bis etwa 5000 ppm und ganz besonders bevorzugt von 2000 ppm bis etwa 4000 ppm liegt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 11, bei dem man die Mischung in Schritt (b) zum Abdampfen von Hexamethyldisiloxan aus der Mischung auf eine Temperatur im Bereich von etwa 80°C bis etwa 200°C und vorzugsweise von etwa 100°C bis etwa 130°C erhitzt und mit dem Erhitzen aufhört, wenn kein weiteres Hexamethyldisiloxan mehr aus der Restmischung abdampft.

13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem man die Restmischung zur Entfernung von gelöstem Hexamethyldisiloxan auf etwa 200 mm Hg evakuiert.

14. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem man die evakuierte Mischung zur Zersetzung des Katalysators mindestens etwa 2 Stunden auf eine Temperatur im Bereich von etwa 130°C bis etwa 160°C erhitzt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 14, bei dem man ferner das Homopolymerprodukt zur Isolierung der einzelnen Homopolymerkomponenten einer Vakuumdestillation unterwirft.

16. Verfahren nach Anspruch 15, bei dem man ein cyclisches Homopolymer der allgemeinen Formel  $(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MeSiO})_3$  isoliert.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen