



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 40 887 A1** 2004.03.18

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 40 887.8**

(22) Anmeldetag: **04.09.2003**

(43) Offenlegungstag: **18.03.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C07F 7/18**

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

(71) Anmelder:
Wacker-Chemie GmbH, 81737 München, DE

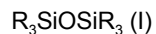
(74) Vertreter:
Franke, E., Dr., 81737 München

(72) Erfinder:
Hoffmann, Sabine, Dipl.-Chem., 01445 Radebeul, DE; Mautner, Konrad, Dipl.-Chem. Dr., 01594 Jahnishausen, DE

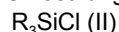
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Disiloxanen**

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Disiloxanen der allgemeinen Formel



unter Bildung von gasförmigem Chlorwasserstoff durch Umsetzung von Chlorsilanen der Formel



mit höchstens 0,5 Mol Wasser pro Mol Si-Cl im Silan der Formel (II),

wobei R gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom oder gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest bedeutet.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Disiloxanen durch Umsetzung von Chlorsilanen unter Bildung von gasförmigem Chlorwasserstoff.

[0002] Verfahren zur Herstellung von Siloxanen sind bereits vielfach bekannt, wobei bei diesen Verfahren das Chlorsilan mit einem Überschuss an Wasser reagiert und die gebildete wässrige Salzsäure entsorgt wird.

[0003] In DE 32 44 500 A1 (General Electric Co.) wird die Hydrolyse von Chlorsilanen, vorrangig von Dimethyldichlorsilan, mit stöchiometrischem Überschuss an Wasser (1 mol Dimethyldichlorsilan + 2 mol Wasser) zu Dimethylpolysiloxan-Hydrolysat, wasserfreiem Chlorwasserstoff und einer gesättigten wässrigen Chlorwasserstoffsäurelösung, die zurückgeführt wird, beschrieben.

[0004] US 4,609,751 beschreibt ein analoges Verfahren mit erweiterter Chlorsilanpalette, so auch Trimethylchlorsilan. Trimethylchlorsilan wird mit einem stöchiometrischen Überschuss an Wasser (1 : 1) hydrolysiert und anschließend die wasserfreie HCl aus der wässrigen Salzsäure gewonnen. Ein Teil der wässrigen Salzsäure geht in die Hydrolysereaktion zurück.

[0005] In US 4,497,942 wird die Hydrolyse von Dimethyldichlorsilan mit Wasserüberschuss im Rohrreaktor mit eingebautem Statikmischer offenbart, wobei wasserfreie HCl als Nebenprodukt anfällt.

[0006] In DE 10146390 A1 wird die abwasserfreie Herstellung von Polyorganosiloxanen beschrieben. Dabei wird Chlorsilan, bevorzugt Dimethyldichlorsilan mit Salzsäure unter Bildung von gasförmiger HCl und einem Oligomer umgesetzt. Im zweiten Schritt reagiert das Oligomer mit einem Überschuss an Salzsäure zum Siloxan, welches in einem dritten Schritt mit Wasser neutralisiert wird. Die abgetrennten Säuren werden in die jeweils vorgeschaltete Verfahrensstufe zurückgeführt.

[0007] In JP7002876 (SHIN ETSU, 1995) wird ein Verfahren beschrieben, bei dem Dimethylcyclopolysiloxan ($n = 3-10$) mit Methylgrignards in Anwesenheit von Fluoriden, wie NaF, KF umgesetzt wird (Ringöffnung). Die Ausbeute beträgt nur 75 %.

[0008] Nach JP7126269 (SHIN ETSU, 1995) wird Dimethylpolysiloxan mit einer Grignardreagenz (MeMgX , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) umgesetzt und die Reaktionsprodukte anschließend hydrolysiert. Wie JP7002876 zeichnet sich dieses Verfahren durch hohe Verweilzeiten aus (10 bzw. 5 Stunden).

[0009] RU2 032687(1995) beschreibt ein Verfahren, bei dem Hexamethyldisiloxan ausgehend von Hexamethyldisilazan hergestellt wird. Hexamethyldisilazan wird mit HCl und Wasser umgesetzt. Die Hydrolyse erfolgt bei 80–90°C in zwei Stufen, zuerst bei pH 6–7, danach bei pH 4,4–5,5.

[0010] Hexamethyldisilan ist das Ausgangsprodukt des in JP8048690 (SHIN ETSU, 1996) beschriebenen Verfahrens. Hexamethyldisilan wird mit einer wässrigen Lösung eines Oxidationsmittels (z.B. NaOCl) in Anwesenheit katalytischer Mengen einer Iodverbindung umgesetzt. Die Reaktionszeiten sind sehr lang, die Ausbeute liegt bei 94%.

[0011] Das Patent JP146658 (NIPPON, 1998) zeigt, dass es möglich ist, Trimethylchlorsilan mit K_2CO_3 zu Hexamethyldisiloxan umzusetzen.

[0012] Die Herstellung eines reinen, geruchlosen Hexamethyldisiloxanes ist nach EP 277 825 A (TORAY SILICONE, 1988) möglich. Nach Behandlung von Hexamethyldisiloxan mit einem Kondensationskatalysator wird das Reaktionsprodukt gewaschen, die wässrige Phase abgetrennt und das gewaschene Produkt destilliert. Das Destillat wird mit saurer Bleicherde und Aktivkohle in Kontakt gebracht.

[0013] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Disiloxanen der allgemeinen Formel



unter Bildung von gasförmigem Chlorwasserstoff durch Umsetzung von Chlorsilanen der Formel



mit höchstens 0,5 mol Wasser pro mol Si-Cl im Silan der Formel (II), wobei R gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom oder gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest bedeutet.

[0014] Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- und iso-Propylrest; Cycloalkylreste, wie der Cyclopentylrest; Alkenylreste, wie der Vinyl- und der Allylrest; Alkynylreste, wie der Ethinylrest; Arylreste, wie der Phenyl- und Naphthylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest.

[0015] Beispiele für substituierte Reste R sind Halogenalkylreste, wie CF_3 -Rest und der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, sowie alle für R oben genannten Reste, die mit Aryloxygruppen, Acryloxygruppen, Methacryloxygruppen und Halogengruppen substituiert sein können.

[0016] Bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R um Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt um Wasserstoffatom, Methyloder Vinylrest, insbesondere um Methylrest.

[0017] Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäß hergestellten Disiloxanen der Formel (I) um Hexamethyldisiloxan, Tetramethyldihydrogendisiloxan und Tetramethyldivinylidisiloxan, wobei Hexamethyldisiloxan besonders bevorzugt ist.

[0018] Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Chlorsilanen der Formel (2) um Trimethylchlorsilan, Dimethylhydrogenchlorsilan und Dimethylvinylchlorsilan, wobei Trimethylchlorsilan besonders bevorzugt ist.

[0019] Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt bei einer Temperatur durchgeführt, die 10 bis 30°C niedriger ist als die Siedetemperatur des Disiloxans der Formel (I) bei dem jeweiligen Reaktionsdruck.

[0020] Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt bei einem Druck von 0,1 bis 1,0 bar durchgeführt.

[0021] Das im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Wasser wird besonders bevorzugt in Form von wässriger Salzsäure eingesetzt.

[0022] Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich, besonders bevorzugt kontinuierlich, durchgeführt werden.

[0023] Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass auf einfache Weise Disiloxane in sehr hohen Ausbeuten hergestellt werden können.

[0024] Des Weiteren hat das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil, dass der bei der Hydrolyse entstehende Chlorwasserstoff gasförmig, mit hohem Reinheitsgrad für den Wiedereinsatz bei anderen Reaktionen (z.B. Methylchloridherstellung und Chlorsilansynthese) erhalten wird und der Anfall von Abwasser vermieden wird.

Variante 1

[0025] In einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens (Variante 1) werden Chlorsilane der Formel (II) mit konzentrierter Salzsäure, wie z.B. etwa 36 Gew.-%-iger Salzsäure, in einem Rohrreaktor oder Loop kontinuierlich in einer solchen Menge miteinander umgesetzt, dass höchstens 0,5 mol Wasser pro mol Si-Cl im Silan der Formel (II) vorliegen. Die Reaktion ist unvollständig, wobei höchstens 75 bis 85 Gew.-% Disiloxan entstehen, bezogen auf eingesetzte Chlorsilanmenge. Variante 1 wird bevorzugt bei einer Temperatur durchgeführt, die 10–30°C niedriger ist als die Siedetemperatur des Disiloxanes bei dem jeweiligen Reaktionsdruck, besonders bevorzugt 30 Grad niedriger als die entsprechende Siedetemperatur. Des Weiteren wird die erfindungsgemäße Variante 1 bei einem Druck von bevorzugt 0,1 bis 1,0 bar, besonders bevorzugt von 0,1 bis 0,5 bar, durchgeführt.

[0026] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Disiloxanen (I) unter Bildung von gasförmigem Chlorwasserstoff durch Umsetzung von Chlorsilanen der Formel (II) mit konzentrierter Salzsäure in einem Rohrreaktor oder Loop, wobei die Menge an Salzsäure so gewählt wird, dass höchstens 0,5 mol Wasser pro mol Si-Cl im Silan der Formel (II) vorliegen.

[0027] Nach Verlassen des Reaktors entweicht der gasförmige Chlorwasserstoff, und das Hydrolysegemisch, das im Wesentlichen aus Disiloxan, nicht umgesetztem Chlorsilan und Salzsäure besteht, wird in einem Trennbehälter getrennt.

[0028] Bevorzugt wird das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene HCl-Gas in einem Reinigungsschritt von vorhandenen Verunreinigungen, wie Chlorsilan, Salzsäure und Disiloxan, getrennt. Hierzu können Wasser- und Solekühler hintereinandergeschaltet werden, deren Kondensate in die Hydrolysereaktion zurückgeführt werden.

[0029] Das den Trennbehälter verlassende erfindungsgemäß hergestellte Disiloxan enthält bis zu 25 Gew.-% nicht umgesetztes Chlorsilan, welches vorzugsweise destillativ entfernt und in die Hydrolysereaktion zurückgeführt wird.

[0030] Die abgetrennte Salzsäure wird vorteilhafterweise wieder in die erfindungsgemäße Hydrolysereaktion zurückgeführt. Besonders bevorzugt wird diese Salzsäure mit HCl-Dünnsäure verdünnt, die z.B. aus der nachgeschalteten Wäsche erhalten werden kann. Die Schaffung eines größeren Säurekreislaufes erweist sich als sehr günstig, damit die Reaktanten im Reaktionsraum gut durchmischt werden.

[0031] Nach erfolgter Destillation wird nach der erfindungsgemäßen Variante 1 ein Disiloxan erhalten mit einem Gehalt an Triorganochlorsilan von < 3 Gew.-%. Dieses Disiloxan kann mit der für die Hydrolysereaktion notwendigen stöchiometrischen Wassermenge in ein oder zwei Stufen gewaschen werden.

[0032] Bevorzugt erfolgt diese Wäsche bei einer Temperatur von 15 bis 30°C in einem Loop-Reaktor, wo Disiloxan und Wasser mittels Kreiselpumpe intensiv vermischt und kontinuierlich ausgekreist werden.

[0033] Nach Abtrennung des Waschwassers, welches als HCl-Dünnsäure wieder in den Prozess rückgeführt werden kann, beträgt die Reinheit des Disiloxans > 99,5 Gew.-%.

[0034] Variante 2 In einer weiteren bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens (Variante 2) wird Chlorsilan (II) mit Wasser, bevorzugt in Form der HCl-Dünnsäure aus den Waschstufen, in einer Menge, dass höchstens 0,5 mol Wasser pro mol Si-Cl im Silan der Formel (II) vorliegen, im oberen Teil einer Reaktionskolonne umgesetzt.

[0035] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Disiloxa-

nen (I) unter Bildung von gasförmigem Chlorwasserstoff durch Umsetzung von Chlorsilanen der Formel (II) mit Wasser im oberen Teil einer Reaktionskolonne, wobei die Menge an Wasser so gewählt wird, dass höchstens 0,5 mol Wasser pro mol Si-Cl im Silan der Formel (II) vorliegen.

[0036] Variante 2 wird bevorzugt bei einer Temperatur durchgeführt, die 10–30°C niedriger ist als die Siedetemperatur des Disiloxanes bei dem jeweiligen Reaktionsdruck, besonders bevorzugt 30°C niedriger. Des Weiteren wird die erfindungsgemäße Variante 2 bei einem Druck von bevorzugt 0,1 bis 1,0 bar, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 bar, durchgeführt.

[0037] Dabei gelangt das erfindungsgemäß hergestellte Disiloxan in den Sumpf der Kolonne, wobei der Sumpf Disiloxan auf Siedetemperatur erhitzt enthält. Restliches nicht umgesetztes Chlorsilan sowie gasförmiger Chlorwasserstoff gehen über Kopf ab. Über ein Kühlsystem entweicht die gereinigte HCl; einkondensiertes Chlorsilan und Disiloxan gelangen auf die Reaktionskolonne zurück.

[0038] Bevorzugt wird bei der Verfahrensvariante 2 HCl-Dünnsäure in einer Menge eingesetzt, dass 0,4 bis 0,45 mol Wasser pro mol Si-Cl vorliegen. Diese niedrige Wassermenge ist notwendig, damit keine wässrige Salzsäure in den Sumpf gelangt, der Anteil des im Kreis geführten Chlorsilanes jedoch so hoch ist, dass das angebotene Hydrolysewasser immer abreagiert.

[0039] Das den Sumpf verlassende erfindungsgemäß hergestellte Disiloxan enthält < 3 Gew.-% Chlorsilan, welches in einer ein- oder zweistufigen Wäsche noch umgesetzt werden kann.

[0040] Nach Abtrennung des Waschwassers (HCl-Dünnsäure) erhält man Disiloxan mit einer Reinheit von > 99,5 Gew.-%.

[0041] In den nachfolgenden Beispielen sind, falls nicht anders angegeben alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen.

Beispiel 1 (Variante 1)

[0042] Der folgende Reaktor wird verwendet: Rohrreaktor (Stahl/PTFE, NW 25), Volumen 750 ml, statischer Mischer am Eintritt der Reaktanten. Die Hydrolyse wurde unter den in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen durchgeführt.

Beispiel	Dosierung Trimethyl- chlorsilan (ml/h)	Dosierung 36%-ige Salzsäure (ml/h)	Druck (bar)	Temperatur (°C)	Verweilzeit (min)	Hexamethyl- disiloxan- Gehalt im Hydrolysat (%)
1.1	500	2000	0,5	70	18	79,8
1.2	500	2000	0,5	80	18	80,5
1.3	500	1000	0,5	70	30	76,9
1.4	500	500	0,5	70	45	68,3
1.5	1000	2000	0,5	70	15	79,6
1.6	1000	1000	0,5	70	22,5	76
1.7	1500	2000	0,5	70	13	80,7
1.8	1500	1000	0,5	70	18	76,5

Tabelle 1

[0043] Das so erhaltene Hydrolysat wurde nun mittels einer Füllkörperkolonne (h=22,5 cm, d = 2,8 cm, Sumpftemperatur 85 – max. 90 °C) destilliert. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 2.

Bei- spiel	Trimethylchlorsilange- halt nach der Destilla- tion (%)
1.1	2,9
1.2	1,9
1.3	1,4
1.4	1,6
1.5	1,4
1.6	1,8

Tabelle 2

[0044] Anschließend wurde das so erhaltene Destillat mittels Loop mit Kreispumpe gewaschen, wobei das Verhältnis von Disiloxan (Si₂) nach Destillation: Wasser wie nachstehend beschrieben ist.

[0045] 1-stufige Wäsche: 500 g Si₂, 55 g teilentsalztes Wasser 2-stufige Wäsche: 500 g Si₂, 1. Stufe 40 g teilentsalztes Wasser, 2. Stufe 15 g teilentsalztes Wasser.

[0046] Nach der Trennung von Disiloxan und HCl-Dünnsäure wurde das Si-loxan zur Entfernung von Wasserspuren über einen Koaleszer gegeben. Es wird Hexamethyldisiloxan mit den in Tabelle 3 angegebenen Eigenschaften erhalten.

Beispiel	Stufen der Wä- sche des Des- tillats	Reinheit Hexa- methyldisiloxan (%)	Trübung (ppm)	HCl (ppm)
1.1-1	1	99,84	0,2	0,8
1.1-2	2	99,85	0,2	0,8
1.2-1	1	99,84	0,2	0,8
1.2-2	2	99,84	0,2	0,7
1.3-1	1	99,84	0,2	0,6
1.3-2	2	99,84	0,2	0,6
1.4-1	1	99,83	0,2	0,6
1.4-2	2	99,86	0,3	0,6
1.5-1	1	99,73	0,3	0,5
1.5-2	2	99,87	0,5	0,5
1.6-1	1	99,85	0,1	1,0
1.6-2	2	99,84	0,1	1,0

Tabelle 3

Beispiel 2 (Variante 2)

[0047] Der folgende Reaktor wird verwendet: Reaktionskolonne mit Füllkörpern, h = 90 cm, d = 2,5 cm
Sumpf: 1 kg Hexamethyldisiloxan

[0048] Das im Sumpf befindliche Hexamethyldisiloxan wurde vor Beginn der Reaktion auf Siedetemperatur erhitzt, ebenso ca. 2/3 der Kolonne.

[0049] Die Hydrolyse wurde unter den in Tabelle 4 angegebenen Bedingungen durchgeführt.

Bei- spiel	Dosierung Trimethyl- chlorsilan (ml/h)	Dosierung Wasser bzw. HCl- Dünnsäure (ml/h)	Sumpftem- peratur (°C)	Kopf- tem- pera- tur (°C)	Hexamethyldi- siloxan-Gehalt im Sumpf nach 2 Stunden (%)
2.1	500	30	102...101	57	98,54
2.2	500	30	102...98	57	97,35

Tabelle 4

[0050] An der Sumpftemperatur ist erkennbar, wenn größere Mengen an Trimethylchlorsilan in den Sumpf durchfallen.

[0051] Das so erhaltene Hexamethyldisiloxan wurde wie in Beispiel 1 beschrieben gewaschen und Wasser-
spuren entfernt. Die Reinheit betrug in beiden Fällen ebenfalls 99,8%.

Beispiel 3 (Variante 2)

[0052] Die in Beispiel 2 beschriebene Verfahrensweise wird wiederholt mit der folgenden Abänderung: Reak-
tionskolonne mit Füllkörpern,

h = 90 cm, d = 2,5 cm

Sumpf: 1 kg Tetramethyldivinylsiloxan

[0053] Die Hydrolyse wurde unter den in Tabelle 5 angegebenen Bedingungen durchgeführt.

Bei- spiel	Dosierung Dimethyl- vinylchlor- silan (ml/h)	Dosierung Wasser bzw. HCl- Dünnsäure (ml/h)	Sumpftem- peratur (°C)	Kopf- temper- atur (°C)	Disiloxan- gehalt im Sumpf nach 2 Stunden (%)
3.1	500	30 ml	141...139	82	98,4
3.2	300	18 ml	141...139	82	98,9

Tabelle 5

[0054] Das so erhaltene Hexamethyldisiloxan wurde wie in Beispiel 1 beschrieben gewaschen und Wasser-
spuren entfernt. Die Reinheit betrug in beiden Fällen ebenfalls 99,8%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Disiloxanen der allgemeinen Formel



unter Bildung von gasförmigem Chlorwasserstoff durch Umsetzung von Chlorsilanen der Formel



mit höchstens 0,5 mol Wasser pro mol Si-Cl im Silan der Formel (II),
wobei R gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom oder gegebenenfalls substituierter Kohlen-
wasserstoffrest bedeutet.

2. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es bei einer Temperatur durchgeführt wird,

die 10 bis 30°C niedriger ist als die Siedetemperatur des Disiloxans der Formel (I) bei dem jeweiligen Reaktionsdruck.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es bei einem Druck von 0,1 bis 1,0 bar durchgeführt wird.

4. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Disiloxanen (I) unter Bildung von gasförmigem Chlorwasserstoff durch Umsetzung von Chlorsilanen der Formel (II) mit konzentrierter Salzsäure in einem Rohrreaktor oder Loop, wobei die Menge an Salzsäure so gewählt wird, dass höchstens 0,5 mol Wasser pro mol Si-Cl im Silan der Formel (II) vorliegen.

5. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Disiloxanen (I) unter Bildung von gasförmigem Chlorwasserstoff durch Umsetzung von Chlorsilanen der Formel (II) mit Wasser im oberen Teil einer Reaktionskolonne, wobei die Menge an Wasser so gewählt wird, dass höchstens 0,5 mol Wasser pro mol Si-Cl im Silan der Formel (II) vorliegen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen