

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Mai 2009 (28.05.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/065644 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 77/08 (2006.01) C08G 77/48 (2006.01)
C08G 77/10 (2006.01) C11D 3/37 (2006.01)
C08G 77/12 (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: EVONIK GOLDSCHMIDT
GMBH; Intellectual Property Management, Patente und
Marken, Bau 1042 / PB 15, 45764 Marl (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/062662

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. September 2008 (23.09.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 055 485.2
21. November 2007 (21.11.2007) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): EVONIK GOLDSCHMIDT GMBH [DE/DE]; Goldschmidtstrasse 100, 45127 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): HENNING, Frauke [DE/DE]; Julienstrasse 79, 45130 Essen (DE). KNOTT, Wilfried [DE/DE]; Rechtstr. 9-11, 45355 Essen (DE). DUDZIK, Horst [DE/DE]; Palmbuschweg 108, 45326 Essen (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING BRANCHED SIH FUNCTIONAL POLYSILOXANES AND THE USE THEREOF FOR PRODUCING SIC- AND SIOC-LINKED, BRANCHED ORGANOMODIFIED POLYSILOXANES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VERZWEIGTER SIH-FUNKTIONELLER POLYSILOXANE UND DEREN VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG SIC- UND SIOC-VERKNÜPFTER, VERZWEIGTER ORGANOMODIFIZIERTER POLYSILOXANE

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of branched SiH-functional siloxanes by conversion of a mixture of one or more low-molecular weight SiH-functional siloxanes, one or more low-molecular weight SiH-free siloxanes, and one or more trialkoxy silanes by adding water and in the presence of at least one Brönstedt-acidic catalyst, characterized in that the reaction is carried out in one process step.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von verzweigten SiH-funktionellen Siloxanen durch Umsetzung einer Mischung aus einem oder mehreren niedermolekularen SiH-funktionellen Siloxanen, einem oder mehreren niedermolekularen SiH-freien Siloxanen und einem oder mehreren Trialkoxysilanen unter Wasserzugabe und in Anwesenheit von mindestens einem Brönstedtsauren Katalysator, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Reaktion in einem Verfahrensschritt durchgeführt wird.



WO 2009/065644 A1

E V O N I K G o l d s c h m i d t GmbH, Essen

Verfahren zur Herstellung verzweigter SiH-funktioneller Polysiloxane und deren Verwendung zur Herstellung SiC- und SiOC-verknüpfter, verzweigter organomodifizierter Polysiloxane

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von in der Siloxankette verzweigten organomodifizierten Polysiloxanen, bei dem ein verzweigtes Polysiloxan mit endständigen und/oder seitenständigen SiH-Funktionen in nur einem Verfahrensschritt
5 hergestellt und mit organischen Verbindungen weiter funktionalisiert wird, sowie nach diesem Verfahren hergestellte verzweigte organomodifizierte Polysiloxane und deren Verwendung.

Stand der Technik:

10

Polyorganosiloxane werden nach dem Stand der Technik durch Hydrolyse und Kondensation ausgehend von gemischt substituierten Methyl-chlor-wasserstoff-silanen hergestellt. Eine direkte hydrolytische Kondensation von wasserstoffhaltigen Silanen, wie
15 z. B. Dimethylmonochlorsilan oder Methyl-dichlorsilan, wird beispielsweise in der US 2,758,124 beschrieben. Man trennt darin die sich bei der Hydrolyse separierende Siloxanphase von der salzsauren Wasserphase ab. Da dieser Prozess anfällig für Vergelungen der Wasserstoffsiloxane ist, beschreibt die
20 DE 11 25 180 ein verbessertes Verfahren unter Nutzung einer organischen Hilfsphase, bei dem das gebildete Wasserstoffsiloxan in einem organischen Lösungsmittel als separate Phase gelöst vorliegt und nach Abtrennung von der sauren Wasserphase und Abdestillation des Lösungsmittels beständig gegen Vergelung ist.
25 Eine weitere Prozessverbesserung im Hinblick auf einen minimierten Lösungsmiteleinsatz beschreibt die EP 0 967 236 und führt in ihrer Lehre aus, vorerst nur geringe Wassermengen in der hydrolytischen Kondensation der Organochlorsilane einzusetzen, so dass im ersten Schritt Chlorwasserstoff gasförmig

ausgetrieben wird und als Wertstoff unmittelbar weiteren Verwendungszwecken zugeführt werden kann.

5 Verzweigte organomodifizierte Polysiloxane können durch eine Vielzahl an Strukturen beschrieben werden. Generell muss unterschieden werden zwischen einer Verzweigung oder Vernetzung, die über die organischen Substituenten eingebracht wird und einer Verzweigung oder Vernetzung innerhalb der Siliconkette. Organische Vernetzer zur Verknüpfung SiH-Gruppen tragender Siloxangerüste sind beispielsweise α,ω -ungesättigte Diolefine, Di-
10 vinylverbindungen oder Diallylverbindungen, wie beispielsweise in US 6,730,749 oder EP 0 381 318 beschrieben. Diese der Äquilibrierung nachgeschaltete Vernetzung durch Platin-katalysierte Hydrosilylierung bedeutet einen zusätzlichen Verfahrensschritt,
15 bei dem sowohl intramolekulare Verknüpfungen als auch intermolekulare Verknüpfungen stattfinden können. Die Produkteigenschaften werden zudem stark beeinflusst von den unterschiedlichen Reaktivitäten der zu Peroxidbildung neigenden, niedermolekularen organischen difunktionellen Verbindungen.

20

Eine multiple Vernetzung des Siliconblocks eines organomodifizierten Polysiloxans mit dem organischen Blockcopolymer kann auf verschiedene Arten erfolgen. Die EP 0 675 151 beschreibt die Herstellung eines Polyethersiloxans durch Hydrosilylierung
25 eines Wasserstoffsiloxans mit einem Überschuss an hydroxyfunktionellem Allylpolyether, bei der nicht umgesetzte SiH-Funktionen unter Zugabe von Natriummethylat mit den Hydroxylgruppen der Polyethersubstituenten über eine SiOC-Bindung verknüpft werden. Der Molmassenaufbau führt zu einer breiten Streuung der
30 Produkteigenschaften, wie z. B. der Viskosität. Einen ähnlichen Ansatz zum Aufbau verzweigter Systeme beschreibt die US 4,631,208, bei der hydroxyfunktionelle Polyethersiloxane mittels Trialkoxysilanen quervernetzt werden. Beide Methoden führen zu einer intermolekularen Vernetzung der Polyethersiloxane mit sowohl schwierig zu steuerndem Molmassenaufbau als
35 auch damit einhergehenden, unvorhersehbaren Viskositätsan-

stiegen. Man erhält bei Verfolgung der vorgenannten Methoden keine Verzweigung innerhalb des Siloxanteils bei konstanter Molekularmasse, sondern eine Quervernetzung zu makromolekularen Multiblockcopolymeren.

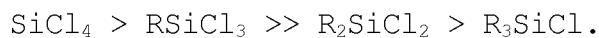
5

Eine Verzweigung innerhalb der Siloxankette muss daher bereits bei der Herstellung des Wasserstoffsiloxans erfolgen, um die beschriebenen Nachteile der Quervernetzung zu umgehen. Verzweigungen innerhalb der Siloxankette bedingen den synthetischen Einbau von trifunktionellen Silanen, wie z. B. Trichlorsilanen oder Trialkoxysilanen.

10

Wie dem Fachmann bekannt ist, steigt die Hydrolysegeschwindigkeit der Organochlorsilane in folgender Reihe (*C. Eaborn, Organosilicon Compounds, Butterworths Scientific Publications, London 1960, S. 179*)

15



20

Daher besteht bei den Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen von Trichlorsilanen eine erhöhte Tendenz zur Ausbildung hochvernetzter Gele im Vergleich zu den langsamer verlaufenden Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen von difunktionellen und monofunktionellen Organochlorsilanen. Die etablierten Verfahren zur Hydrolyse und Kondensation von Dichlor- und Monochlorsilanen sind daher nicht ohne weiteres auf Trichlorsilane übertragbar, sondern es müssen Umwege über Mehrstufenprozesse beschritten werden.

25

Aufbauend auf diese Erkenntnis, muss auch die Herstellung von einfach verzweigten Wasserstoffsiloxanen durch Einbau von maximal einem trifunktionellen Monomer pro Siloxankette gemäß dem Stand der Technik zweistufig durchgeführt werden. In einem ersten Schritt wird ein trifunktionelles, niedermolekulares Wasserstoffsiloxan durch Hydrolyse und Kondensation aus

35

1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan und Methyltriethoxysilan hergestellt, wie z.B. die DE 37 16 372 lehrt. Erst in einem zweiten Schritt kann dann eine Äquilibrierung mit cyclischen Siloxanen zu höheren Molgewichten erfolgen, wie die DE 10 2005 004676
5 ausführt. Zur weiteren Umsetzung - und daher erst in einem dritten Schritt - kann das so hergestellte, einfach verzweigte Wasserstoffsiloxan nach den an sich bekannten Methoden zur Funktionalisierung SiH-Gruppen aufweisender Siloxanverbindungen mit organischen Substituenten versehen werden.

10

Zur Synthese mehrfach verzweigter Wasserstoffsiloxane, die per Definition mehr als ein trifunktionelles Monomer pro Siloxan-
kette aufweisen, finden sich im Stand der Technik ebenfalls
zweistufige Synthesen. Prinzipiell hat man die Möglichkeit von
15 Wasserstoffsiloxanen auszugehen und die SiH-Funktionen unter
Zugabe von Wasser und Edelmetallkatalysator dehydrogenativ in
Silanole umzuwandeln, die anschließend wiederum mit
Wasserstoffsiloxanen kondensiert werden. Beschrieben wird diese
Vorgehensweise in US 6,790,451 und in EP 1 717 260. Abgesehen
20 von den Kosten der Edelmetallkatalyse erschwert die schlechte
Lagerstabilität der zu Autokondensation neigenden Silanole eine
reproduzierbare, kontrollierte Prozessführung.

20

Eine weitere, in US 6,790,451 beschriebene Möglichkeit besteht
25 in der Herstellung eines Copolymerisats aus Trichlormethylsilan
oder Trialkoxymethylsilan mit Hexamethyldisiloxan oder Tri-
methylchlorsilan, dort auch MT-Polymer genannt, welches in
einem zweiten Schritt gemeinsam mit einem Polydi-
methyl(methylhydrogen)siloxanocopolymer äquilibriert wird. Die
30 Herstellung solcher MT-Polymere erfordert den Einsatz starker
Basen oder starker Säuren teils in Kombination mit hohen Re-
aktionstemperaturen und bringt Präpolymere derart hoher Vis-
kosität hervor, dass deren Neutralisation beträchtlich er-
schwert und somit die Weiterverarbeitung zu Endprodukten kon-
35 stanter Zusammensetzung und Qualität signifikant eingeschränkt
ist.

30

35

Gemäß EP 0 675 151 wird zuerst die Hydrolyse und Kondensation des SiH-freien, verzweigten Siliconpolymers in Xylol durchgeführt und im zweiten Schritt führt die Äquilibrierung mit Methylhydrogenpolysiloxan zum verzweigten Wasserstoffsiloxan. Auch hier sind zwei Verfahrensschritte zwingend erforderlich, bei denen die SiH-Funktionen erst im zweiten Schritt eingebracht werden.

10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war deshalb die Bereitstellung eines einfachen, einstufigen Verfahrens zur Herstellung verzweigter Wasserstoffsiloxane zu finden, ohne die, durch die Ausgangsstoffe eingebrachten, SiH-Funktionen in Nebenreaktionen abzubauen und dabei auf die Verwendung aliphatischer bzw. aromatischer Lösungsmittel zur Bildung einer zusätzlichen Hilfsphase zu verzichten.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass eine Kondensation und Äquilibrierung SiH-funktioneller Siloxane mit Trialkoxysilanen unter hydrolytisch sauren Bedingungen in nur einem Schritt bei weitestgehendem Erhalt an eingebrachten SiH-Funktionen möglich ist. Dieses Ergebnis ist für den Fachmann vollkommen überraschend, da sich weder die beschriebene Vergelungsneigung trifunktioneller Silane noch die Nebenreaktion eines säureinduzierten dehydrogenativen SiH-Abbaues (*C. Eaborn, Organosilicon Compounds, Butterworths Scientific Publications, London 1960, S. 200*) störend bemerkbar machen.

30 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb ein Verfahren gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von verzweigten SiH-funktionellen Siloxanen durch Umsetzung einer Mischung, enthaltend

- a) ein oder mehrere SiH-funktionelle Siloxane,
- b) ein oder mehrere SiH-Funktion-freie Siloxane und
- c) ein oder mehrere Trialkoxysilane,

5 unter Zugabe von Wasser und in Anwesenheit von mindestens einem Brönstedt-sauren Katalysators, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Umsetzung in einem Verfahrensschritt durchgeführt wird, sowie die so hergestellten Wasserstoffsiloxane.

10 Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der so hergestellten Wasserstoffsiloxane zur Herstellung von in der Siloxankette verzweigten organomodifizierten Polysiloxanen sowie die so hergestellten organomodifizierten, in der Siloxankette verzweigten Polysiloxane und deren Verwendung
15 als grenzflächenaktive Silicontenside.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind gekennzeichnet durch die nachfolgende Beschreibung und den Inhalt der Ansprüche/Unteransprüche.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass verzweigte SiH-funktionelle Siloxane in einem einzigen Verfahrensschritt hergestellt werden können. Das Verfahren hat außerdem den Vorteil, dass bei der Umsetzung die SiH-Funktionen, insbesondere
25 die endständigen SiH-Funktionen nicht oder nur zu einem geringen Anteil verloren gehen. Insbesondere der ausbleibende, vom Fachmann erwartete Abbau der endständigen SiH-Funktionen (Dimethylhydrogensiloxy-Einheiten) ist überraschend.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren hat weiterhin den Vorteil, dass keine Phasentrennung erforderlich ist, bei der einerseits die wässrige Hilfsphase als Abfall zu entsorgen ist und andererseits das Produkt durch Abdestillation der verwendeten unpolaren Lösungsmittel wie beispielsweise Toluol oder Xylol aufgereinigt werden muss. Das erfindungsgemäße Verfahren erfordert
35 im Wesentlichen lediglich eine schonende Abdestillation der

niedrig siedenden Reaktionsprodukte, nämlich der Alkohole die aus der Hydrolyse und Kondensation hervorgehen.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat hinsichtlich der Qualität
5 und Lagerstabilität der Endprodukte den Vorteil, dass die erfindungsgemäß hergestellten verzweigten Wasserstoffsiloxane und die daraus gefertigten Folgeprodukte keine Vergelungsneigung besitzen und somit über einen längeren Zeitraum gelagert werden können, ohne dass sich die Viskosität der Produkte maßgeblich
10 verändert.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von verzweigten SiH-funktionellen Siloxanen sowie deren Verwendung zur Herstellung von in der Siloxankette verzweigten organomodifizierten Polysiloxanen sowie deren Verwendung werden nachfolgend beispielhaft beschrieben, ohne dass die Erfindung auf diese beispielhaften Ausführungsformen beschränkt sein soll. Sind nachfolgend Bereiche, allgemeine Formeln oder Verbindungsklassen angegeben, so sollen diese nicht nur die entsprechenden Bereiche oder Gruppen von Verbindungen umfassen,
15 die explizit erwähnt sind, sondern auch alle Teilbereiche und Teilgruppen von Verbindungen, die durch Herausnahme von einzelnen Werten (Bereichen) oder Verbindungen erhalten werden können. Werden im Rahmen der vorliegenden Beschreibung Dokumente zitiert, so soll deren Inhalt vollständig zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Erfindung gehören.
20
25

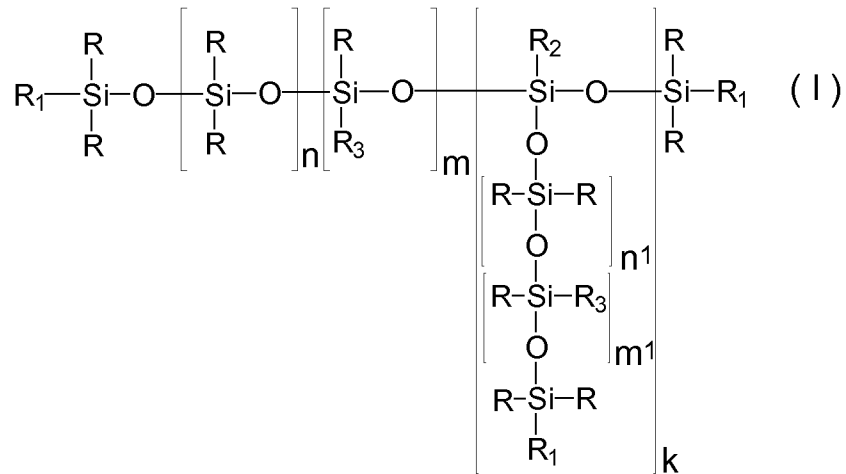
Die verschiedenen Monomereinheiten der in den Formeln angegebenen Verbindungen (Siloxanketten bzw. Polyoxyalkylenkette)
30 können untereinander blockweise aufgebaut sein oder einer statistischen Verteilung unterliegen. Die in den Formeln verwendeten Indices, insbesondere die Indices k , m , m^1 , n und n^1 sind als statistische Mittelwerte zu betrachten. Der Verzweigungsgrad k ist in Übereinstimmung mit der gängigen Definition gegeben durch die Anzahl der an drei Sauerstoffatome gebundenen Si-
35 Atome.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von verzweigten SiH-funktionellen Siloxanen durch Umsetzung einer Mischung, enthaltend

5

- a) ein oder mehrere SiH-funktionelle Siloxane,
- b) ein oder mehrere SiH-Funktion-freie Siloxane und
- c) ein oder mehrere Trialkoxysilane,

10 unter Zugabe von Wasser und in Anwesenheit von mindestens einem Brönstedt-sauren Katalysator, zeichnet sich dadurch aus, dass die Umsetzung in einem (einzigem) Verfahrensschritt durchgeführt wird. Vorzugsweise werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren in der Siloxankette verzweigte
 15 Wasserstoffsiloxane der allgemeinen Formel (I) hergestellt,



worin

20 n und n¹ unabhängig voneinander 0 bis 500, vorzugsweise 10 bis 200, bevorzugt 15 bis 100 sind und (n+n¹) < 500, vorzugsweise < 200, bevorzugt < 100, ist,

m und m¹ unabhängig voneinander 0 bis 60, vorzugsweise 0 bis 30, bevorzugt 0,1 bis 25 sind und (m+m¹) < 60, vorzugsweise < 30, bevorzugt < 25 ist,

25 k 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5, ist,

- R mindestens ein Rest aus der Gruppe linearer, cyclischer oder verzweigter, aliphatischer oder aromatischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis zu 20 C-Atomen, vorzugsweise jedoch ein Methylrest ist,
- 5 R₁ unabhängig voneinander Wasserstoff oder R ist,
R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, R oder ein mit Heteroatomen substituierter, funktioneller, organischer, gesättigter oder ungesättigter Rest, vorzugsweise ausgesucht aus der Gruppe der Alkyl-, Chloralkyl-, Chloraryl-, Fluoralkyl-, Cyanoalkyl-, Acryloxyaryl-, Acryloxyalkyl-, Methacryloxyalkyl-, Methacryloxypropyl- oder Vinyl-Reste, besonders bevorzugt ein Methyl-, Chlorpropyl-, Vinyl- oder ein Methacryloxypropyl-Rest ist,
- 10 R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff oder R ist,
15 mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R₁, R₂ oder R₃ Wasserstoff ist. Vorzugsweise sind alle Reste R und alle Reste R₁ bis R₃, die ein Rest R sind, ein Methylrest.

Die erhaltenen verzweigten SiH-funktionellen Siloxane, vorzugsweise die verzweigten SiH-funktionellen Siloxane der Formel (I) können solche sein, bei denen die SiH-Funktionen rein endständig, rein seitenständig oder gemischt end- und seitenständig im Siloxan angeordnet sind.

25 Als SiH-funktionelle Siloxane können solche eingesetzt werden, bei denen die SiH-Funktionen rein endständig, rein seitenständig oder gemischt end- und seitenständig im Siloxan angeordnet sind. Als SiH-funktionelle Siloxane können z. B. lineare Polymethylhydrogensiloxane, wie beispielsweise HMS-993 der
30 Firma Gelest Inc., lineare Polydimethylmethylhydrogensiloxane wie beispielsweise HMS-031 und/oder HMS-071 der Firma Gelest Inc., lineare α,ω -Dihydrogenpolydimethylsiloxane, wie beispielsweise 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan und/oder 1,1,3,3,5,5-Hexamethyltrisiloxan, höhermolekulare Oligomere, wie beispielsweise
35 DMS-H03 und/oder DMS-H11 der Firma Gelest Inc., cyclische Polymethylhydrogensiloxane, wie beispielsweise Tetramethyl-

cyclotetrasiloxan oder Pentamethylcyclopentasiloxan und cyclische Polydimethylmethylhydrogensiloxane wie beispielsweise Heptamethylcyclotetrasiloxan und/oder Nonamethylcyclopentasiloxan, oder Mischungen davon eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden als SiH-funktionelle Siloxane 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan, DMS-H03, HMS-993 (jeweils Firma Gelest Inc.) und Pentamethylcyclopentasiloxan eingesetzt.

Als SiH-Funktion-freie Siloxane können z. B. lineare Polydimethylsiloxane, wie beispielsweise Hexamethyldisiloxan oder cyclische Polydimethylsiloxane, wie beispielsweise Octamethylcyclotetrasiloxan und/oder Decamethylcyclopentasiloxan, eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Hexamethyldisiloxan und Decamethylcyclopentasiloxan eingesetzt.

Als Trialkoxysilane können prinzipiell alle Trialkoxysilane eingesetzt werden. Als Trialkoxysilane können solche eingesetzt werden, bei denen die Alkoxyreste alle gleich, alle unterschiedlich oder teilweise gleich sind. Als Trialkoxysilane können insbesondere Triethoxysilane, vorzugsweise Methyltriethoxysilan, Alkyltriethoxysilane wie beispielsweise n-Propyltriethoxysilan, Isobutyltriethoxysilan, Pentyltriethoxysilan, Hexyltriethoxysilan, Octyltriethoxysilan, Hexadecyltriethoxysilan, n-Octadecyltriethoxysilan, halogenhaltige oder pseudohalogenhaltige Alkyltrialkoxysilane, insbesondere Alkyltriethoxysilane, wie beispielsweise Chlorpropyltriethoxysilan, Tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyltriethoxysilan, Nonafluoro-1,1,2,2-tetrahydrohexyltriethoxysilan, 3-Cyanopropyltriethoxysilan, Trialkoxysilane, insbesondere Triethoxysilane mit funktionellen Gruppen, wie beispielsweise 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan, 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, 5-(Bicycloheptenyl)triethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, (p-Chloromethyl)phenyltriethoxysilan, N-(3-Triethoxysilylpropyl)-4,5-dihydroimidazol oder Dihydro-3-[3-(triethoxysilyl)propyl]furan-2,5-dion, eingesetzt werden. Es kann vorteilhaft sein, wenn organisch funktionalisierte

Trialkoxysilane als Verzweigungseinheit eingesetzt werden (einäquiliibriert werden).

Die Anteile an kettenterminierenden Trialkylsiloxyeinheiten, insbesondere Trimethylsiloxyeinheiten (M-Einheiten) und/oder Dialkylhydrogensiloxyeinheiten, insbesondere Dimethylhydrogensiloxyeinheiten (M^H -Einheiten), an kettenverlängernden Dialkylsiloxyeinheiten, insbesondere Dimethylsiloxyeinheiten (D-Einheiten) und/oder Alkylhydrogensiloxyeinheiten, insbesondere Methylhydrogensiloxyeinheiten (D^H -Einheiten) sowie an kettenverzweigenden Alkylsiloxyeinheiten, insbesondere Methylsiloxyeinheiten (T-Einheiten) und/oder mit funktionellen Gruppen substituierten T-Einheiten können über einen weiten Bereich variiert werden. Das molare Verhältnis der Summe aus M-Einheiten und M^H -Einheiten zu T-Einheiten beträgt vorzugsweise von 3:1 bis 1:1. Übersteigt die molare Menge der T-Einheiten die der M-Einheiten, erhält man unerwünschte, makromolekulare stark vernetzte Gele bis Harze.

Die Reaktionsmischung kann durch beliebiges Mischen der Komponenten erhalten werden. Vorzugsweise werden zunächst die SiH-funktionellen Siloxane, die SiH-Funktion-freien Siloxane und die gegebenenfalls substituierten Trialkoxysilane gemischt.

Vorzugsweise wird nach dem Vermischen der Ausgangsstoffe, also der SiH-funktionellen Siloxane, der SiH-Funktion-freien Siloxane und der Trialkoxysilane, mindestens ein Brönstedt-saurer Katalysator zur Katalyse der Hydrolyse und Kondensation zugegeben. Der Katalysator kann der Reaktionsmischung ganz oder teilweise direkt zugegeben oder während der Reaktion in beliebiger Reihenfolge zudosiert werden.

Vorzugsweise werden zunächst die Ausgangsstoffe vermischt, dann der Katalysator zugegeben und anschließend das Wasser zugefügt.

Als Brönstedt-saure Katalysatoren können die nach dem Stand der Technik bekannten Säuren (Äquilibriumssäuren) für Siloxane, also Mineralsäuren, wie beispielsweise Schwefelsäure, aber auch Sulfonsäuren, saure Tonerden oder saure Ionenaustauscherharze, wie
5 beispielsweise die unter den Markennamen Amberlite[®], Amberlyst[®] oder Dowex[®] und Lewatit[®] bekannten Produkte eingesetzt werden.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren können sowohl natürliche Ionenaustauscher, wie beispielsweise Zeolithe, Montmorillonite,
10 Attapulgite, Bentonite und andere Aluminiumsilikate sowie synthetische Ionenaustauscher eingesetzt werden. Letztere sind vorzugsweise Festkörper (meist in Körnerform) mit einer dreidimensionalen, wasserunlöslichen hochmolekularen Matrix auf der Basis von Phenol-Formaldehyd-Harzen oder Copolymerisate aus
15 Styrol-Divinylbenzol, in die zahlreiche „Ankergruppen“ unterschiedlicher Acidität eingebaut sind.

Als Brönstedt-saure Katalysatoren werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise solche eingesetzt, wie sie in
20 EP 1 439 200 beschrieben sind. Diese Schrift und die in ihr als Stand der Technik zitierten Schriften werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten als Teil des Offenbarungsgehaltes der vorliegenden Erfindung.

Es kann vorteilhaft sein, wenn in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Katalysator mindestens eine Säure (Katalysator 1) und mindestens ein saurer(saures) Ionenaustauscher(-harz) (Katalysator 2) eingesetzt wird. Als Säure kann dabei eine Mineralsäure, vorzugsweise Schwefelsäure und/oder, vorzugsweise
30 eine organische Sulfonsäure, vorzugsweise Trifluormethansulfonsäure eingesetzt werden. Diese Mischung wird vorzugsweise direkt der Reaktionsmischung zugegeben. Bevorzugt wird als Katalysator eine Mischung aus Trifluormethansulfonsäure und einem sulfonsauren Ionenaustauscherharz, vorzugsweise Lewatit[®] K 2621
35 (Bayer Material Science) eingesetzt.

Werden als Katalysator die zwei Katalysatoren 1 und 2 eingesetzt, so kann es vorteilhaft sein, wenn zu der Mischung an Ausgangsstoffen zunächst der Katalysator 1, vorzugsweise vollständig zugegeben wird, anschließend das Wasser zugefügt wird und erst nach der vorzugsweise vollständigen Zugabe von Wasser der Katalysator 2 zugegeben wird. Die Katalysatoren 1 und 2 können aber auch beide vor der Zugabe des Wassers den Ausgangsstoffen zugegeben werden.

10 In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird dem Reaktionsgemisch vorzugsweise soviel an saurem Katalysator zugegeben, dass die Menge an sauren Katalysatoren von 0,01 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Summe der Masse an eingesetzten Ausgangsstoffen (also Summe der SiH-funktionellen Siloxane, der SiH-Funktion-freien Siloxane und der Trialkoxysilane) beträgt. Je nach Art und Konzentration des eingesetzten Katalysators können bestimmte Unterbereiche dieses Bereichs bevorzugt sein. Besonders bevorzugt ist beispielsweise die Verwendung von Trifluormethansulfonsäure in Mengen von 0,05 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%. Wird als Katalysator ein Ionenaustauscherharz allein eingesetzt, so beträgt die eingesetzte Masse an Katalysator vorzugsweise von 3 bis 10 Gew.-%. Wird als Katalysator eine Kombination von Mineralsäure und/oder organischen Sulfonsäure mit einem Ionenaustauscherharz eingesetzt, so beträgt die Masse an eingesetztem Ionenaustauscherharz vorzugsweise von 3 bis 6 Gew.-%.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden pro Mol eingesetztem Trialkoxysilan vorzugsweise von 0,5 bis 30 Mol Wasser eingesetzt. Zur Hydrolyse und Kondensation werden bevorzugt 1 bis 5 Mol Wasser pro Mol trifunktionellem Trialkoxysilan eingesetzt. Das Wasser kann in einem Schritt zugegeben oder bevorzugt über einen längeren Zeitraum zudosiert werden. Aufgrund der gewählten Wassermenge tritt eine Phasentrennung üblicherweise nicht auf. Gegebenenfalls kann das Wasser zur besseren Homogenisierung mit einer kleinen Menge, bezogen auf die Gesamtgewichtsmenge an Siloxanen, eines kurzkettigen Alkohols versetzt werden, bei-

spielsweise mit Methanol oder Ethanol. Als kleine Menge ist eine Menge zu verstehen, die ausreicht das Wasser ganz oder teilweise in der Reaktionsmischung zu homogenisieren und nicht zur Bildung einer separaten Phase führt.

5

Die Umsetzung wird im erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise bei einer Temperatur von 0° C bis 100° C durchgeführt. Vorzugsweise erfolgt die Umsetzung (gleichzeitige Durchführung von Hydrolyse-, Kondensations- und Äquilibrierungsreaktionen) bei einer Temperatur von 20 bis 60 °C.

10

Nach Beendigung der Reaktion können die flüchtigen Nebenprodukte der Kondensation, z. B. durch schonende Vakuumdestillation entfernt werden. Falls erforderlich oder gewünscht kann eine Neutralisation, z. B. mit einem basischen Salz, vorzugsweise mit Natriumhydrogencarbonat, erfolgen.

15

Die so erhaltenen, erfindungsgemäßen, in der Kette verzweigten Wasserstoffsiloxane sind vorzugsweise stabile, klare, farblose Flüssigkeiten, die bevorzugt keine oder zumindest nur geringe Anteile an flüchtigen niedermolekularen Verbindungen enthalten. Die in den via Eduktgemisch eingewogenen SiH-Äquivalenten, d.h. vor der Umsetzung gemessenen und die in den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Wasserstoffsiloxanen (d.h. nach der Umsetzung) gemessenen SiH-Äquivalente sind innerhalb der Analysengenauigkeit übereinstimmend, was den weitestgehenden Erhalt der eingesetzten SiH-Funktionen belegt.

20

25

Durch das erfindungsgemäße Verfahren können in der Siloxankette verzweigte Wasserstoffsiloxane, insbesondere solche gemäß Formel (I), hergestellt werden. Vorzugsweise weisen die in der Siloxankette verzweigten Wasserstoffsiloxane eine Viskosität, gemessen mit einem Rotationsviskosimeter der Marke Haake RV12 bei 25°C, von 10 bis 2000 mPa*s, bevorzugt von 15 bis 600 mPa*s, auf. Der mittlere Verzweigungsgrad der erfindungsgemäßen in der Siloxankette verzweigten Wasserstoffsiloxane beträgt

30

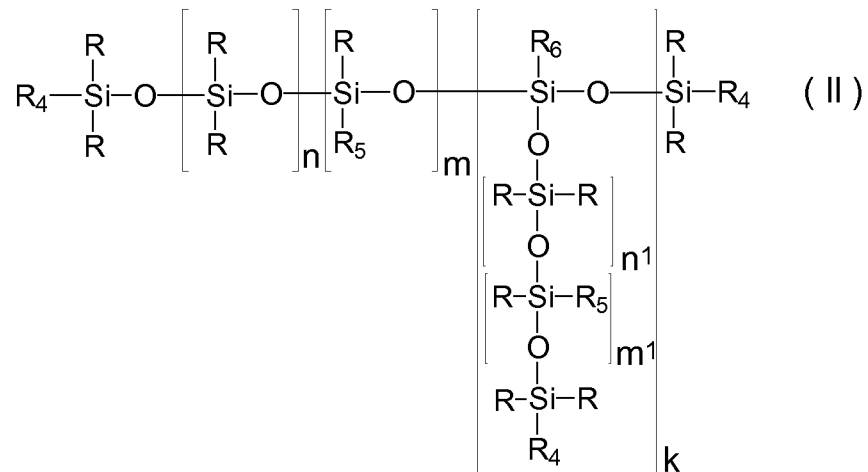
35

vorzugsweise 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5. Die erfindungsgemäßen in der Siloxankette verzweigten Wasserstoffsiloxane können zur Herstellung von in der Siloxankette verzweigten organomodifizierten Polysiloxanen verwendet werden.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Herstellung von in der Siloxankette verzweigten organomodifizierten Polysiloxanen durch vollständige oder teilweise Umsetzung der erfindungsgemäß hergestellten in der Siloxankette verzweigten Wasserstoffsiloxane, vorzugsweise Wasserstoffsiloxane der Formel (I) mit Verbindungen, die mindestens eine, vorzugsweise genau eine Doppelbindung pro Molekül aufweisen, durch Edelmetall-katalysierte, insbesondere Platin-katalysierte Hydrosilylierung. Durch diese Umsetzung werden vorzugsweise Copolymere der allgemeinen Formel (II)

15



erhalten, worin

n und n¹ unabhängig voneinander 0 bis 500, vorzugsweise 10 bis 200, insbesondere 15 bis 100 sind und (n+n¹) < 500, vorzugsweise < 200, insbesondere < 100 ist,

20

m und m¹ unabhängig voneinander 0 bis 60, vorzugsweise 0 bis 30, insbesondere 0,1 bis 25 sind und (m+m¹) < 60, vorzugsweise < 30, insbesondere < 25 ist,

25

k 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 ist,

- R mindestens ein Rest aus der Gruppe linearer, cyclischer oder verzweigter, aliphatischer oder aromatischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis zu 20 C-Atomen, vorzugsweise ein Methylrest ist, wobei besonders bevorzugt alle Reste R Methylreste sind,
- 5 R_4 R und/oder
 $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{O-)}_x\text{-(CH}_2\text{-CH(R')O-)}_y\text{-(SO)}_z\text{-R''}$
 $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{O-)}_x\text{-(CH}_2\text{-CH(R')O-)}_y\text{-R''}$
 $\text{CH}_2\text{-R}^{\text{IV}}$
- 10 $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-(O)}_x\text{-R}^{\text{IV}}$
 $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{OH}$
- $$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_2 & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{O} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{CH}_2 \\ & & | & & | & & & & | & & / & & \backslash \\ & & \text{H}_2 & & \text{H}_2 & & & & \text{H}_2 & & \text{H} & & \text{O} \end{array}$$
- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-C(CH}_2\text{OH)}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
ist, worin
- 15 x 0 bis 100, vorzugsweise 0 bis 50,
x' 0 oder 1,
y 0 bis 100, vorzugsweise 0 bis 50,
z 0 bis 100, vorzugsweise 0 bis 10,
R' eine gegebenenfalls substituierte, beispielsweise mit
- 20 Alkylresten, Arylresten oder Halogenalkyl- oder Halogenarylresten substituierte, Alkyl- oder Arylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen ist und
- R'' einen Wasserstoffrest oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, eine Gruppe -C(O)-R''' mit R''' = Alkylrest, eine
- 25 Gruppe -CH₂-O-R', eine Alkylarylgruppe, wie z. B. eine Benzylgruppe, die Gruppe -C(O)NH-R' bedeutet,
- R^{IV} ein gegebenenfalls substituierter, z. B. mit Halogenen substituierter, Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50, vorzugsweise 9 bis 45, bevorzugt 13 bis 37 C-Atomen ist,
- 30 SO ein Styroloxid-Rest -CH(C₆H₅)-CH₂-O- ist,
- R₅ R und/oder R₄ sein kann,
- R₆ R, R₄ und/oder ein mit Heteroatomen substituierter, funktioneller, organischer, gesättigter oder ungesättigter Rest ausgesucht aus der Gruppe der Alkyl-, Chloralkyl-,

Chloraryl-, Fluoralkyl-, Cyanoalkyl-, Acryloxyaryl-, Acryloxyalkyl-, Methacryloxyalkyl-, Methacryloxypropyl- oder Vinyl-Rest sein kann,

mit der Maßgabe, dass mindestens ein Substituent aus R_4 , R_5 und R^6 nicht R ist. Die verschiedenen Monomereinheiten der Siloxankette und auch der Polyoxyalkylenkette können untereinander blockweise aufgebaut sein oder einer statistischen Verteilung unterliegen.

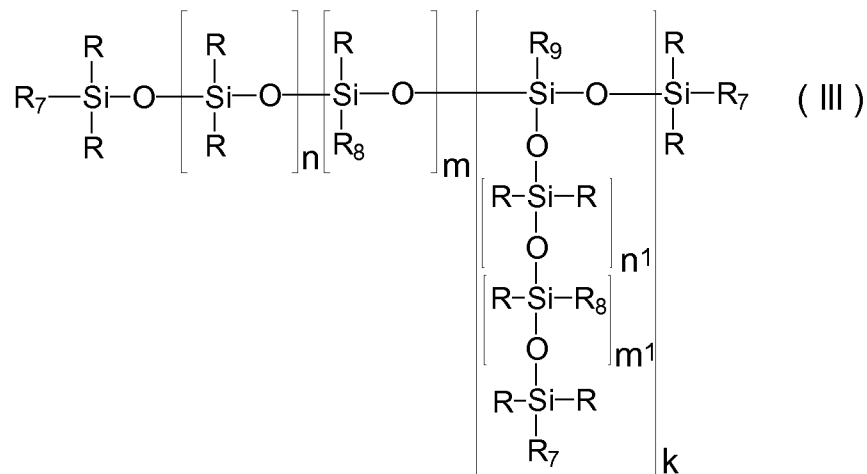
Die edelmetallkatalysierte Hydrosilylierung der erfindungsgemäßen verzweigten Wasserstoffsiloxane kann z. B. wie im Stand der Technik, z. B. in EP 1 520 870, beschrieben durchgeführt werden. Die Schrift EP 1 520 870 wird hiermit als Referenz eingeführt und gilt als Teil des Offenbarungsgehaltes der vorliegenden Erfindung.

Als Verbindungen, die zumindest eine Doppelbindung pro Molekül aufweisen, können z. B. α -Olefine, Vinylpolyoxyalkylene und/oder Allylpolyoxyalkylene eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Vinylpolyoxyalkylene und/oder Allylpolyoxyalkylene eingesetzt. Besonders bevorzugte Vinylpolyoxyalkylene sind z. B. Vinylpolyoxyalkylene mit einem Molgewicht im Bereich von 100 g/Mol bis 5.000 g/Mol, die aus den Monomeren Propylenoxid, Ethylenoxid, Butylenoxid und/oder Styroloxid blockweise oder statistisch verteilt aufgebaut sein können und die sowohl hydroxyfunktionell als auch durch eine Methyletherfunktion oder eine Acetoxyfunktion endverkappt sein können. Besonders bevorzugte Allylpolyoxyalkylene sind z. B. Allylpolyoxyalkylene mit einem Molgewicht im Bereich von 100 g/Mol bis 5.000 g/Mol, die aus den Monomeren Propylenoxid, Ethylenoxid, Butylenoxid und/oder Styroloxid blockweise oder statistisch verteilt aufgebaut sein können und die sowohl hydroxyfunktionell als auch durch eine Methyletherfunktion oder eine Acetoxyfunktion endverkappt sein können. Besonders bevorzugt werden als Verbindungen, die zumindest eine Doppelbindung pro Molekül aufweisen,

die in den Beispielen genannten α -Olefine, Vinylpolyoxyalkylene und/oder Allylpolyoxyalkylene eingesetzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Herstellung von in der Siloxankette verzweigten organomodifizierten Polysiloxanen durch vollständige oder teilweise Umsetzung der erfindungsgemäß hergestellten in der Siloxankette verzweigten Wasserstoffsiloxane, vorzugsweise Wasserstoffsiloxane der Formel (I) mit Verbindungen, die eine Hydroxylgruppe pro Molekül aufweisen, durch mit Lewissäuren katalysierte dehydrogenative Verknüpfung. Die Lewis-sauer katalysierte dehydrogenative Verknüpfung von hydroxyfunktionellen Verbindungen an die erfindungsgemäß hergestellten verzweigten Wasserstoffsiloxane, insbesondere solche der Formel (I) kann wie im Stand der Technik beschrieben durchgeführt werden. Vorzugsweise erfolgt die dehydrogenative Verknüpfung wie in DE 10 2005 004 676 beschrieben, welche hiermit als Referenz eingeführt wird und als Teil des Offenbarungsgehaltes der vorliegenden Erfindung gilt.

Durch die dehydrogenative Verknüpfung werden vorzugsweise Copolymere der allgemeinen Formel (III)



erhalten, worin

- n und n^1 unabhängig voneinander 0 bis 500, vorzugsweise 10 bis 200, bevorzugt 15 bis 100 sind und $(n+n^1) < 500$, vorzugsweise < 200 , bevorzugt < 100 ist,
- m und m^1 unabhängig voneinander 0 bis 60, vorzugsweise 0 bis 30, bevorzugt 0,1 bis 25 sind und $(m+m^1) < 60$, vorzugsweise < 30 , bevorzugt < 25 ist,
- k 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 ist,
- R mindestens ein Substituent aus der Gruppe linearer, cyclischer oder verzweigter, aliphatischer oder aromatischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis zu 20 C-Atomen, vorzugsweise ein Methylrest ist, wobei besonders bevorzugt alle Reste R ein Methylrest sind,
- R₇ R und/oder
- $$\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_x-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}')\text{O})_y-(\text{SO})_z-\text{R}^{\text{V}}$$
- wobei x, y, z, R' und SO die für Formel (II) genannten Definitionen haben und
- R^V einen linearen, zyklischen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierten Alkylrest darstellt,
- R₈ R und/oder R₇ sein kann,
- R₉ R, R₇ und/oder ein mit Heteroatomen substituierter, funktioneller, organischer, gesättigter oder ungesättigter Rest ausgesucht aus der Gruppe der Alkyl-, Chloralkyl-, Chloraryl-, Fluoralkyl-, Cyanoalkyl-, Acryloxyaryl-, Acryloxyalkyl-, Methacryloxyalkyl-, Methacryloxypropyl- oder Vinyl-Reste sein kann,
- mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R₇, R₈ und R₉ nicht R ist.
- Als hydroxyfunktionelle Verbindungen werden vorzugsweise hydroxyfunktionelle Polyoxyalkylene eingesetzt. Besonders bevorzugte Verbindungen sind z. B. Methylpolyoxyalkenole oder Butylpolyoxyalkenole mit einem Molgewicht im Bereich von 100 g/Mol bis 5.000 g/Mol, die aus den Monomeren Propylenoxid, Ethylenoxid, Butylenoxid und/oder Styroloxid blockweise oder statistisch verteilt aufgebaut sein können. Besonders bevorzugt wer-

den als hydroxyfunktionelle Verbindungen die in den Beispielen genannten hydroxyfunktionellen Polyoxyalkylene eingesetzt.

5 Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen, in der Siloxankette verzweigten Wasserstoffsiloxane zur Herstellung von in der Siloxankette verzweigten organomodifizierten Polysiloxane können entsprechende organomodifizierte, in der Siloxankette verzweigte Polysiloxane, insbesondere solche der Formeln (II) oder (III) erhalten werden. Diese erfindungsgemäßen bzw. erfindungsgemäß hergestellten, in der Siloxankette verzweigten, organomodifizierten Polysiloxane können z. B. als grenzflächenaktive Silicontenside verwendet werden.

15 Die erfindungsgemäß beanspruchten organo- und insbesondere polyethermodifizierten, verzweigten Siloxane ($k \geq 1$) können allein bzw. auch in Abmischung mit anderen, unverzweigten organomodifizierten Siloxanen ($k < 1$) als wertvolle grenzflächenaktive Wirkstoffe Eingang in technische Anwendungen finden. Insbesondere gestattet die hier beschriebene Abmischung die Definition eines breiten Wirkspektrums solcher Tenside, die Eingang in die Herstellung von Polyurethanschäumen, z. B. als Schaumstabilisatoren, nehmen.

25 Es versteht sich von selbst, dass durch das Abmischen der erfindungsgemäß beanspruchten organo- und insbesondere polyethermodifizierten, verzweigten Siloxane ($k \geq 1$) mit unverzweigten Siloxanen Gemische erhalten werden können, die wertvolle grenzflächenaktive Wirkstoffe sind, die aber, je nach Mischungsverhältnis, auch einen mittleren molekularen Verzweigungsgrad von > 1 aufweisen können. Auch ist es selbstverständlich möglich, die erfindungsgemäß beanspruchten organo- und insbesondere polyethermodifizierten, verzweigten Siloxane ($k \geq 1$) mit Silizium-freien Verbindungen, wie z. B. Lösungsmitteln, insbesondere Glykolen oder Polyethern, in weiten Bereichen zu mischen. Auch solche Mischungen können wertvolle grenzflächenaktive Zusammensetzungen sein. Der per ^{29}Si -NMR be-

stimmte mittlere molekulare Verzweigungsgrad ändert sich dabei naturgemäß nicht.

5 In den nachfolgend aufgeführten Beispielen wird die vorliegende Erfindung beispielhaft beschrieben, ohne dass die Erfindung, deren Anwendungsbreite sich aus der gesamten Beschreibung und den Ansprüchen ergibt, auf die in den Beispielen genannten Ausführungsformen beschränkt sein soll.

10 Die in den Beispielen angegebenen Viskositäten sind mit einem Rotationsviskosimeter der Marke Haake RV12 bei 25°C ermittelt worden. Der mittlere Verzweigungsgrad gibt die Anzahl der Verzweigungen an einem Si-Atom (die Anzahl der T-Einheiten) im Molekül, gemittelt über alle Moleküle, an.

15

Beispiel 1 (erfindungsgemäß):

44,2 g (0,248 Mol) Methyltriethoxysilan (*Dynasytan*[®] MTES der Firma Evonik Degussa GmbH), 138,3 g eines α,ω -Dihydrogenpolydimethylsiloxans mit einem Wasserstoffgehalt von 20 3,09 val SiH/kg und 95,1 g Decamethylcyclopentasiloxan (erhältlich bei der Firma Gelest Inc.) wurden in einem Vierhalskolben ausgestattet mit einem KPG-Rührer, einem Innenthermometer, einem Tropftrichter und einer Destillationsbrücke unter Rühren bei Raumtemperatur vorgelegt, 0,16 ml Trifluormethansulfonsäure (erhältlich bei Sigma Aldrich) zugegeben und 30 Minuten gerührt. Innerhalb von weiteren 30 Minuten wurde unter Rühren eine Mischung aus 13,4 g deionisiertem Wasser und 20 ml Methanol zugetropft und weitere 30 Minuten gerührt. Die Reaktionsmischung wurde für 1 Stunde auf 40 °C erwärmt und anschließend wurde überschüssiges Wasser und Alkohol im Wasserstrahlpumpenvakuum von ca. 50 mbar für 1 Stunde bei 40 °C abdestilliert. Danach ließ man weitere 4 Stunden bei 40 °C nachreagieren, rührte 5,7 g Natriumhydrogencarbonat ein und filtrierte ab. Man erhielt eine klare, farblose Flüssigkeit mit 35

einem Wasserstoffgehalt von 1,62 val SiH/kg (theoretischer Wert = 1,64 val SiH/kg). Mit einem NMR-Gerät der Firma Bruker, Typ DPX 400 wurde ein ^{29}Si -NMR-Spektrum des erhaltenen Produktes aufgenommen und mit der systemimmanenten Software ausgewertet.

5 Aus dem ^{29}Si -NMR-Spektrum errechnete sich ein mittlerer Verzweigungsgrad von 2,0.

Beispiel 2 (erfindungsgemäß):

44,2 g (0,248 Mol) Methyltriethoxysilan (*Dynasytan*[®] *MTES* der Firma Evonik Degussa GmbH), 138,3 g eines α,ω -Dihydrogenpolydimethylsiloxans mit einem Wasserstoffgehalt von 3,09 val SiH/kg und 95,1 g Decamethylcyclopentasiloxan (erhältlich bei der Firma Gelest Inc.) wurden in einem Vierhalskolben ausgestattet mit einem KPG-Rührer, einem Tropftrichter, einem Innenthermometer und einer Destillationsbrücke unter Rühren bei Raumtemperatur vorgelegt, 17,1 g eines vorgetrockneten sulfonsauren Kationenaustauscherharzes (Lewatit[®] K 2621, 10 Gew.-% Wassergehalt - bestimmt in Anlehnung an die Karl-Fischer-Methode) zugegeben und 30 Minuten gerührt. Innerhalb von weiteren 30 Minuten wurde unter Rühren eine Mischung aus 6,7 g deionisiertem Wasser und 10 ml Methanol zugetropft und weitere 30 Minuten gerührt. Die Reaktionsmischung wurde für 1 Stunde auf 40 °C erwärmt und anschließend wurde überschüssiges Wasser und Alkohol im Wasserstrahlpumpenvakuum von ca. 50 mbar 1 Stunde bei 40 °C abdestilliert. Danach ließ man weitere 4 Stunden bei 40 °C nachreagieren und filtrierte ab. Es wurde eine klare, farblose Flüssigkeit mit einem Wasserstoffgehalt von 1,60 val SiH/kg (theoretischer Wert = 1,64 val SiH/kg) erhalten. Aus dem ²⁹Si-NMR-Spektrum errechnete sich ein mittlerer Verzweigungsgrad von 1,8.

25

Beispiel 3 (erfindungsgemäß):

44,2 g (0,248 Mol) Methyltriethoxysilan (*Dynasytan*[®] *MTES* der Firma Evonik Degussa GmbH), 138,3 g eines α,ω -Dihydrogenpolydimethylsiloxans mit einem Wasserstoffgehalt von 3,09 val SiH/kg und 95,1 g Decamethylcyclopentasiloxan (erhältlich bei der Firma Gelest Inc.) wurden in einem Vierhalskolben ausgestattet mit einem KPG-Rührer, einem Innenthermometer, einem Tropftrichter und einer Destillationsbrücke unter Rühren bei Raumtemperatur vorgelegt, 0,16 ml Trifluormethansulfonsäure

35

wurden zugegeben und es wurde 30 Minuten gerührt. Innerhalb von weiteren 30 Minuten wurde unter Rühren eine Mischung aus 13,4 g deionisiertem Wasser und 20 ml Methanol zugetropft und weitere 30 Minuten gerührt. Die Reaktionsmischung wurde für 1 Stunde auf 40 °C erwärmt und anschließend wurde überschüssiges Wasser und Alkohol im Wasserstrahlpumpenvakuum von ca. 50 mbar 1 Stunde bei 40 °C abdestilliert. Nach Neutralisation mit 5,7 g Natriumhydrogencarbonat und Filtration wurden 17,1 g des vorge-
5 trockneten sulfonsauren Kationenaustauscherharzes Lewatit® K 2621 zugegeben, 4 Stunden bei 40 °C gerührt und abfiltriert. Man erhielt eine klare, farblose Flüssigkeit mit einer Viskosität von 35 mPa*s und einem Wasserstoffgehalt von 1,60 val SiH/kg (theoretischer Wert = 1,64 val SiH/kg). Aus dem ²⁹Si-NMR-Spektrum errechnete sich ein mittlerer Verzweigungsgrad von
10 2,7.
15

Beispiel 4 (nicht erfindungsgemäß):

44,2 g (0,248 Mol) Methyltriethoxysilan (*Dynasytan*® *MTES* der
20 Firma Evonik Degussa GmbH) und 95,1 g Decamethylcyclopentasiloxan (erhältlich bei der Firma Gelest Inc.) wurden in einem Vierhalskolben ausgestattet mit einem KPG-Rührer, einem Innenthermometer, einem Tropftrichter und einer Destillationsbrücke unter Rühren bei Raumtemperatur vorgelegt, 0,08 ml Trifluor-
25 methansulfonsäure wurden zugegeben und es wurde 6 Stunden bei 50 °C gerührt. Innerhalb von 30 Minuten wurde unter Rühren eine Mischung aus 6,7 g deionisiertem Wasser und 10 ml Methanol zugetropft und weitere 30 Minuten gerührt. Die Reaktionsmischung wurde für 1 Stunde auf 40 °C erwärmt und anschließend wurde
30 überschüssiges Wasser und Alkohol im Wasserstrahlpumpenvakuum von ca. 50 mbar 1 Stunde bei 40 °C abdestilliert. Man erhielt einen festen, transparenten Gelkuchen.

Beispiel 5 (nicht erfindungsgemäß):

44,2 g (0,248 Mol) Methyltriethoxysilan (*Dynasylan*[®] *MTES* der Firma Evonik Degussa GmbH) und 95,1 g Decamethylcyclopentasiloxan (erhältlich bei der Firma Gelest Inc.) wurden in einem Vierhalskolben ausgestattet mit einem KPG-Rührer, einem Innenthermometer, einem Tropftrichter und einer Destillationsbrücke unter Rühren bei Raumtemperatur vorgelegt, 0,08 ml Trifluormethansulfonsäure zugegeben und 6 Stunden bei 50 °C voräquibriert. 138,3 g eines α,ω -Dihydrogenpolydimethylsiloxans mit einem Wasserstoffgehalt von 3,09 val SiH/kg wurden bei Raumtemperatur zugemischt und nach 30 minütigem Rühren innerhalb von 15 Minuten eine Mischung aus 6,7 g deionisiertem Wasser und 10 ml Methanol zugetropft. Nach 30 Minuten Rühren wurde eine Stunde auf 40 °C erwärmt und anschließend wurde überschüssiges Wasser und Alkohol im Wasserstrahlpumpenvakuum von ca. 50 mbar 1 Stunde bei 40 °C abdestilliert. 5,7 g Natriumhydrogencarbonat wurden eingerührt und abfiltriert. Man erhielt eine klare, farblose Flüssigkeit mit einem Wasserstoffgehalt von nur 0,92 val SiH/kg gegenüber dem berechneten Sollwert von 1,65 val SiH/kg.

Beispiel 6 (erfindungsgemäß):

44,6 g (0,25 Mol) Methyltriethoxysilan (*Dynasylan*[®] *MTES* der Firma Evonik Degussa GmbH), 139,4 g eines α,ω -Dihydrogenpolydimethylsiloxans mit einem Wasserstoffgehalt von 3,09 val SiH/kg und 95,8 g Decamethylcyclopentasiloxan (erhältlich bei der Firma Gelest Inc.) wurden in einem Vierhalskolben ausgestattet mit einem KPG-Rührer, einem Innenthermometer, einem Tropftrichter und einer Destillationsbrücke unter Rühren bei Raumtemperatur vorgelegt, 0,15 ml Trifluormethansulfonsäure zugegeben und 30 Minuten gerührt. Innerhalb von weiteren 30 Minuten wurde unter Rühren eine Mischung aus 6,75 g deionisiertem Wasser und 6,75 g Ethanol zugetropft und dann 15 g des vorge-

trockneten sulfonsauren Kationenaustauscherharzes Lewatit® K 2621 zugegeben (Wassergehalt wie in Beispiel 2). Nach einstündigem Rühren bei 40 °C wurde überschüssiges Wasser und Alkohol bei 5 mbar 1 Stunde bei 40 °C abdestilliert. Das Ionenaustauscherharz wurde abfiltriert, 5,6 g Natriumhydrogencarbonat wurden 30 min eingerührt und abfiltriert. Man erhielt eine klare, farblose Flüssigkeit mit einer Viskosität von 23,3 mPa*s und einem Wasserstoffgehalt von 1,61 val SiH/kg (theoretischer Wert = 1,65 val SiH/kg). Aus dem ²⁹Si-NMR-Spektrum errechnete sich ein mittlerer Verzweigungsgrad von 3,7.

Beispiel 7 (erfindungsgemäß):

In einem 500-ml-Vierhalskolben mit angeschlossenem KPG-Rührer, Rückflusskühler und Innenthermometer wurden 100 g des gemäß Beispiel 3 hergestellten verzweigten Wasserstoffsiloxans mit dem Wasserstoffgehalt von 1,60 val SiH/kg und 328,5 g eines methyl-endverkappten Allylpolyoxyalkylens mit einem mittleren Molekulargewicht von 1.502 g/Mol (bestimmt nach Jodzahl), einem Propylenoxidanteil von 58 Gew.-% und einem Ethylenoxidanteil von 42 Gew.-% unter Rühren auf 70 °C erhitzt. Es wurden 5 ppm Platin in Form eines gemäß EP 1 520 870 modifizierten Platin(0)-Katalysators mit einer Spritze hinzugegeben. Der gasvolumetrisch bestimmte Umsatz war nach 2,5 Stunden quantitativ. Das klare, gelbliche, SiC-verknüpfte Produkt hatte eine Viskosität von 318 mPas.

Beispiel 8 (erfindungsgemäß):

In einem 500-ml-Vierhalskolben mit angeschlossenem KPG-Rührer, Rückflusskühler, Tropftrichter und Innenthermometer wurden 190 g eines hydroxyfunktionellen Butylpolyoxyalkylens mit einem mittleren Molekulargewicht von 1.439 g/Mol (bestimmt nach der OH-Zahl), einem Propylenoxidanteil von 58 % und einem Ethylenoxidanteil von 42 % in 100 g Toluol bei 100 °C vorgelegt und

0,25 g Tris(Pentafluorophenyl)boran zugegeben. Über einen Zeitraum von 45 Minuten wurden 60 g des in Beispiel 3 beschriebenen verzweigten Wasserstoffsiloxans zugetropft. Eine deutliche Gasentwicklung war zu beobachten. Nach 2 Stunden Reaktionszeit bei 100 °C war der gasvolumetrisch bestimmte Umsatz quantitativ. Die Reaktionsmischung wurde über einen Faltenfilter filtriert und das Lösungsmittel bei 70 °C und 10 mbar am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das leicht trübe Produkt hatte eine Viskosität von 219 mPa*s.

10

Beispiel 9 (erfindungsgemäß):

42,1 g (0,24 Mol) Methyltriethoxysilan (Dynasylan® MTES der Firma Evonik Degussa GmbH), 25,1 g eines Polymethylhydrogensiloxans mit einem Wasserstoffgehalt von 15,71 val SiH/kg, 126,4 g eines α,ω -Dihydrogenpolydimethylsiloxans mit einem Wasserstoffgehalt von 3,09 val SiH/kg und 82,6 g Decamethylcyclopentasiloxan (erhältlich bei der Firma Gelest Inc.) wurden in einem Vierhalskolben, ausgestattet mit einem KPG-Rührer, einem Innenthermometer, einem Tropftrichter und einer Destillationsbrücke unter Rühren bei Raumtemperatur vorgelegt, 0,167 ml Trifluormethansulfonsäure zugegeben und 30 Minuten gerührt. Innerhalb von weiteren 30 Minuten wurde unter Rühren eine Mischung aus 6,4 g deionisiertem Wasser und 8,1 ml Ethanol zugetropft und weitere 30 Minuten gerührt. Die Reaktionsmischung wurde für 1 Stunde auf 40 °C erwärmt und anschließend wurde überschüssiges Wasser und Alkohol im Wasserstrahlpumpenvakuum von ca. 10 mbar 2 Stunden bei 40 °C abdestilliert. Nach Neutralisation mit 5,5 g Natriumhydrogencarbonat und Filtration wurden 16,6 g des vorgetrockneten sulfonsauren Kationenaustauscherharzes Lewatit® K 2621 zugegeben, 4 Stunden bei 40 °C gerührt und abfiltriert. Man erhielt eine klare, farblose Flüssigkeit mit einer Viskosität von 20,8 mPa*s und einem Wasserstoffgehalt von 3,01 val SiH/kg (theoretischer Wert =

30

3,08 val SiH/kg). Aus dem ^{29}Si -NMR-Spektrum errechnete sich ein mittlerer Verzweigungsgrad von 3,05.

Beispiel 10 (erfindungsgemäß):

5

In einem 500-ml-Vierhalskolben mit angeschlossenem KPG-Rührer, Rückflusskühler und Innenthermometer wurden 60 g des gemäß Beispiel 9 hergestellten verzweigten Wasserstoffsiloxans mit dem Wasserstoffgehalt von 3,01 val SiH/kg und
10 204,8 g eines hydroxyfunktionellen Allylpolyoxyalkylens mit einem mittleren Molekulargewicht von 848 g/Mol (bestimmt nach Jodzahl), einem Propylenoxidanteil von 26 Gew.-% und einem Ethylenoxidanteil von 74 Gew.-% unter Rühren auf
15 70 °C erhitzt. Es wurden 5 ppm Platin in Form eines gemäß EP 1 520 870 modifizierten Platin(0)-Katalysators mit einer Spritze hinzugegeben. Der gasvolumetrisch bestimmte Umsatz war nach 3 Stunden quantitativ. Das klare, gelbliche, SiC-verknüpfte Produkt hatte eine Viskosität von 219,0 mPa*s.

20 **Beispiel 11 (erfindungsgemäß):**

46,7 g (0,245 Mol) Vinyltriethoxysilan (Dynasytan[®] VTEO der Firma Evonik Degussa GmbH), 137,7 g eines α,ω -Dihydrogenpolydimethylsiloxans mit einem Wasserstoffgehalt von
25 3,09 val SiH/kg und 92,9 g Decamethylcyclopentasiloxan (erhältlich bei der Firma Gelest Inc.) wurden in einem Vierhalskolben ausgestattet mit einem KPG-Rührer, einem Innenthermometer, einem Tropftrichter und einer Destillationsbrücke unter Rühren bei Raumtemperatur vorgelegt, 0,167 ml Trifluormethansulfonsäure zugegeben und 30 Minuten gerührt. Innerhalb von weiteren
30 30 Minuten wurde unter Rühren eine Mischung aus 6,6 g deionisiertem Wasser und 8,3 ml Ethanol zugetropft und weitere 30 Minuten gerührt. Die Reaktionsmischung wurde für 1 Stunde auf 40 °C erwärmt und anschließend wurde überschüssiges Wasser und
35 Alkohol im Wasserstrahlpumpenvakuum von ca. 10 mbar 2 Stunden

bei 40 °C abdestilliert. Nach Neutralisation mit 5,5 g Natriumhydrogencarbonat und Filtration wurden 16,6 g des vorgetrockneten sulfonsauren Kationenaustauscherharzes Lewatit® K 2621 zugegeben, 4 Stunden bei 40 °C gerührt und abfiltriert. Man erhielt eine klare, farblose Flüssigkeit mit einer Viskosität von 18,2 mPa*s und einem Wasserstoffgehalt von 1,58 val SiH/kg (theoretischer Wert = 1,635 val SiH/kg). Aus dem ²⁹Si-NMR-Spektrum errechnete sich ein mittlerer Verzweigungsgrad von 2,4.

10 **Beispiel 12 (erfindungsgemäß):**

57,6 g (0,231 Mol) 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (*Dynasylan*® MEMO der Firma Degussa), 130,2 g eines α,ω -Dihydrogenpolydimethylsiloxans mit einem Wasserstoffgehalt von 3,09 val SiH/kg und 87,9 g Decamethylcyclopentasiloxan (erhältlich bei der Firma Gelest Inc.) wurden in einem Vierhalskolben ausgestattet mit einem KPG-Rührer, einem Innenthermometer, einem Tropftrichter und einer Destillationsbrücke unter Rühren bei Raumtemperatur vorgelegt, 0,165 ml Trifluormethansulfonsäure zugegeben und 30 Minuten gerührt. Innerhalb von weiteren 30 Minuten wurde unter Rühren eine Mischung aus 6,3 g deionisiertem Wasser und 8,0 ml Ethanol zugetropft und weitere 30 Minuten gerührt. Die Reaktionsmischung wurde für 1 Stunde auf 40 °C erwärmt und anschließend wurde überschüssiges Wasser und Alkohol im Wasserstrahlpumpenvakuum von ca. 10 mbar 2 Stunden bei 40 °C abdestilliert. Nach Neutralisation mit 5,5 g Natriumhydrogencarbonat und Filtration wurden 16,5 g des vorgetrockneten sulfonsauren Kationenaustauscherharzes Lewatit® K 2621 zugegeben, 4 Stunden bei 40 °C gerührt und abfiltriert. Man erhielt eine klare, farblose Flüssigkeit mit einer Viskosität von 23,6 mPa*s und einem Wasserstoffgehalt von 1,59 val SiH/kg (theoretischer Wert = 1,55 val SiH/kg). Aus dem ²⁹Si-NMR-Spektrum errechnete sich ein mittlerer Verzweigungsgrad von 2,2.

Beispiel 13 (erfindungsgemäß):

54,6 g eines Polymethylhydrogensiloxans mit einem Wasserstoffgehalt von 15,71 val SiH/kg, 3,5 g (0,02 Mol) Methyltriethoxysilan (*Dynasylan*[®] *MTES* der Firma Evonik Degussa GmbH), 1,3 g Hexamethyldisiloxan (erhältlich bei der Firma Gelest Inc.) und 191,9 g Decamethylcyclopentasiloxan (erhältlich bei der Firma Gelest Inc.) wurden in einem Vierhalskolben ausgestattet mit einem KPG-Rührer, einem Innenthermometer, einem Tropftrichter und einer Destillationsbrücke unter Rühren bei Raumtemperatur vorgelegt, 0,15 ml Trifluormethansulfonsäure zugegeben und 30 Minuten gerührt. Innerhalb von weiteren 30 Minuten wurde unter Rühren eine Mischung aus 0,54 g deionisiertem Wasser und 0,54 g Ethanol zugetropft und weitere 30 Minuten gerührt. Die Reaktionsmischung wurde für 1 Stunde auf 40 °C erwärmt und anschließend wurde überschüssiges Wasser und Alkohol im Wasserstrahlpumpenvakuum von ca. 10 mbar innerhalb von 1 Stunde bei 40 °C abdestilliert. Nach Neutralisation mit 5,0 g Natriumhydrogencarbonat und Filtration wurden 15,0 g des vorgetrockneten sulfonsauren Kationenaustauscherharzes Lewatit[®] K 2621 (Wassergehalt wie in Beispiel 2) zugegeben, 4 Stunden bei 70 °C gerührt und abfiltriert. Man erhielt eine klare, farblose Flüssigkeit mit einer Viskosität von 595,2 mPa*s und einem Wasserstoffgehalt von 3,50 val SiH/kg (theoretischer Wert = 3,53 val SiH/kg). Aus dem ²⁹Si-NMR-Spektrum errechnete sich ein mittlerer Verzweigungsgrad von 3,52.

Beispiel 14 (erfindungsgemäß):

In einem 500-ml-Vierhalskolben mit angeschlossenem KPG-Rührer, Rückflusskühler und Innenthermometer wurden 81 g des gemäß Beispiel 13 hergestellten verzweigten Wasserstoffsiloxans mit dem Wasserstoffgehalt von 3,50 val SiH/kg unter Rühren auf 70 °C erhitzt und 5 ppm Platin in Form eines gemäß EP 1 520 870 modifizierten Platin(0)-Katalysators mit einer Spritze hinzuge-

geben. Über einen Tropftrichter wurden stufenweise 57,8 g Hexadecen (erhältlich bei der Firma Sigma Aldrich) und 18,4 g eines hydroxyfunktionellen Allylpolyoxyethylens mit einem mittleren Molgewicht von 409 g/Mol (bestimmt nach Jodzahl) zudosiert. Der gasvolumetrisch bestimmte Umsatz betrug nach 3 Stunden 99 %. Das leicht trübe Produkt hatte eine Viskosität von 19.640 mPa*s.

Die erfindungsgemäßen Beispiele belegen, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren verzweigte Si-H-funktionelle Siloxane hergestellt werden können, ohne dass wesentliche Anteile der theoretisch zu erwartenden SiH-Funktionen abgebaut werden, wie dies bei den Vergleichsbeispielen der Fall ist.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von verzweigten SiH-funktionellen Siloxanen durch Umsetzung einer Mischung, enthaltend

5

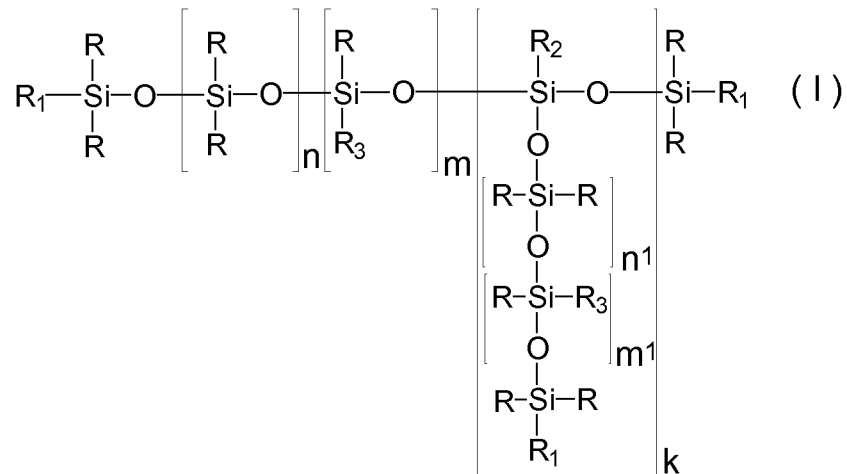
- a) ein oder mehrere SiH-funktionelle Siloxane,
- b) ein oder mehrere SiH-Funktion-freie Siloxane und
- c) ein oder mehrere Trialkoxysilane,

10

unter Zugabe von Wasser und in Anwesenheit von mindestens einem Brönstedt-sauren Katalysator, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in einem Verfahrensschritt durchgeführt wird.

15

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Siloxankette verzweigte Wasserstoffsiloxane der allgemeinen Formel (I)



20

worin

n und n¹ unabhängig voneinander 0 bis 500 sind und (n+n¹) < 500 ist,

m und m¹ unabhängig voneinander 0 bis 60 sind und (m+m¹) < 60 ist,

25

k 1 bis 10 ist,

- R mindestens ein Rest aus der Gruppe linearer, cyclischer oder verzweigter, aliphatischer oder aromatischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis zu 20 C-Atomen ist,
- 5 R₁ unabhängig voneinander Wasserstoff oder R ist,
- R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, R oder ein mit Heteroatomen substituierter, funktioneller, organischer, gesättigter oder ungesättigter Rest ausgesucht aus der Gruppe der Alkyl-, Chloralkyl-, Chloraryl-, Fluoralkyl-, Cyanoalkyl-, Acryloxyaryl-, Acryloxyalkyl-, 10 Methacryloxyalkyl-, Methacryloxypropyl- oder ein Vinyl-Rest, ist,
- R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff oder R ist, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R₁, R₂ oder R₃, Wasserstoff ist,
- 15 hergestellt werden.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einer Temperatur von 0 °C bis 100 °C durchgeführt wird.
- 20
4. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass 0,5 bis 30 Mol Wasser pro Mol Trialkoxysilan eingesetzt werden.
- 25
5. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Summe der Masse an eingesetzten Ausgangsstoffen eingesetzt wird.
- 30
6. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator mindestens eine Säure und mindestens ein saurer Ionenaustauscher eingesetzt werden.
- 35

7. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator eine Mischung aus Trifluormethansulfonsäure und sulfonsauren Ionenaustauschern eingesetzt wird.
- 5
8. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als verzweigte SiH-funktionelle Siloxane solche hergestellt werden, bei denen die SiH-Funktionen rein endständig, rein seitenständig oder gemischt end- und seitenständig im Siloxan angeordnet sind.
- 10
9. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass organisch funktionalisierte Trialkoxysilane als Verzweigungseinheit einäquilibriert werden.
- 15
10. In der Siloxankette verzweigte Wasserstoffsiloxane, hergestellt durch ein Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9.
- 20
11. Wasserstoffsiloxane gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine Viskosität von 10 bis 2000 mPa*s aufweisen.
- 25
12. Verwendung der Wasserstoffsiloxane gemäß Anspruch 10 oder 11, zur Herstellung von in der Siloxankette verzweigten organomodifizierten Polysiloxanen.
- 30
13. Verwendung gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass Wasserstoffsiloxane gemäß Anspruch 10 oder 11 mit Verbindungen, die eine Doppelbindung pro Molekül aufweisen, durch Platin-katalysierte Hydrosilylierung ganz oder teilweise umgesetzt werden.

14. Verwendung gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung mit Vinylpolyoxyalkylenen und/oder oder Allylpolyoxyalkylenen erfolgt.
- 5 15. Verwendung gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass Wasserstoffsiloxane gemäß Anspruch 10 oder 11 mit Verbindungen, die eine Hydroxylgruppe pro Molekül aufweisen, durch mit Lewissäuren katalysierte dehydrogenative Verknüpfung ganz oder teilweise umgesetzt werden.
- 10
16. Organomodifizierte, in der Siloxankette verzweigte Polysiloxane, hergestellt gemäß einem der Ansprüche 12 bis 15.
- 15 17. Verwendung der Polysiloxane gemäß Anspruch 16 als grenzflächenaktive Silicontenside.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/062662

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G77/08 C08G77/10 C08G77/12 C08G77/48 C11D3/37		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G C11D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 520 870 A (GOLDSCHMIDT GMBH [DE]) 6 April 2005 (2005-04-06) cited in the application paragraphs [0042], [0043]; claims 1,11,12; example 6	10-14, 16,17
X	DE 10 2005 004676 A1 (GOLDSCHMIDT GMBH [DE]) 10 August 2006 (2006-08-10) cited in the application claims 1,17-20; examples 2-6	10-12, 15,16
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
8 Januar 2009	16/01/2009	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Hein, Friedrich	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/062662

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GUSTAVSON W A ET AL: "Metal complex-catalysed redistribution reactions of organosilanes. IV. Redistribution reactions of methylsiloxanes catalysed by transition metal complexes" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 238, no. 1, 19 October 1982 (1982-10-19), pages 87-97, XP002316567 ISSN: 0022-328X Seite 96, Reaktionsgleichung (11)	10
X	EP 0 568 318 A (GEN ELECTRIC [US]) 3 November 1993 (1993-11-03) examples 1-5	10
X	EP 0 838 547 A (GEN ELECTRIC [US]) 29 April 1998 (1998-04-29) claims 1,4	10
X	US 2005/119434 A1 (CHAYAMA YASUNORI [JP] ET AL) 2 June 2005 (2005-06-02) paragraphs [0043], [0045] - [0049], [0060] - [0064]; claims 1,5; example 1	10
X	EP 1 050 553 A (WACKER CHEMIE GMBH [DE]) 8 November 2000 (2000-11-08) paragraph [0004]; claim 1; example 1	1
A	JP 2002 179797 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 26 June 2002 (2002-06-26) paragraphs [0060] - [0064]	1-17
A	WO 2005/054371 A (DOW CORNING TORAY SILICONE [JP]; DOW CORNING ASIA LTD [JP]; YOSHITAKE) 16 June 2005 (2005-06-16) paragraphs [0039] - [0041]	1-17
A	GB 996 646 A (DOW CORNING) 30 June 1965 (1965-06-30) page 2, lines 24-68; claim 1; examples	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2008/062662

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1520870	A	06-04-2005	AT 316545 T CA 2472169 A1 CN 1618841 A JP 2005113138 A US 2005075468 A1	15-02-2006 04-04-2005 25-05-2005 28-04-2005 07-04-2005
DE 102005004676	A1	10-08-2006	NONE	
EP 0568318	A	03-11-1993	JP 6016812 A	25-01-1994
EP 0838547	A	29-04-1998	CN 1180718 A JP 10195386 A US 5753751 A	06-05-1998 28-07-1998 19-05-1998
US 2005119434	A1	02-06-2005	AU 2002368310 A1 DE 10297566 B4 DE 10297566 T5 WO 2004039868 A1	25-05-2004 16-08-2007 02-12-2004 13-05-2004
EP 1050553	A	08-11-2000	DE 19920954 A1 JP 2000327783 A US 6518371 B1	16-11-2000 28-11-2000 11-02-2003
JP 2002179797	A	26-06-2002	NONE	
WO 2005054371	A	16-06-2005	CN 1890324 A EP 1699875 A2 JP 2005162859 A KR 20060135684 A US 2008033120 A1	03-01-2007 13-09-2006 23-06-2005 29-12-2006 07-02-2008
GB 996646	A	30-06-1965	US 3304318 A	14-02-1967

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/062662

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08G77/08 C08G77/10 C08G77/12 C08G77/48 C11D3/37

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08G C11D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 520 870 A (GOLDSCHMIDT GMBH [DE]) 6. April 2005 (2005-04-06) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0042], [0043]; Ansprüche 1,11,12; Beispiel 6	10-14, 16,17
X	DE 10 2005 004676 A1 (GOLDSCHMIDT GMBH [DE]) 10. August 2006 (2006-08-10) in der Anmeldung erwähnt. Ansprüche 1,17-20; Beispiele 2-6	10-12, 15,16
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
8. Januar 2009	16/01/2009
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Hein, Friedrich

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GUSTAVSON W A ET AL: "Metal complex-catalysed redistribution reactions of organosilanes. IV. Redistribution reactions of methylsiloxanes catalysed by transition metal complexes" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, Bd. 238, Nr. 1, 19. Oktober 1982 (1982-10-19), Seiten 87-97, XP002316567 ISSN: 0022-328X Seite 96, Reaktionsgleichung (11)	10
X	EP 0 568 318 A (GEN ELECTRIC [US]) 3. November 1993 (1993-11-03) Beispiele 1-5	10
X	EP 0 838 547 A (GEN ELECTRIC [US]) 29. April 1998 (1998-04-29) Ansprüche 1,4	10
X	US 2005/119434 A1 (CHAYAMA YASUNORI [JP] ET AL) 2. Juni 2005 (2005-06-02) Absätze [0043], [0045] - [0049], [0060] - [0064]; Ansprüche 1,5; Beispiel 1	10
X	EP 1 050 553 A (WACKER CHEMIE GMBH [DE]) 8. November 2000 (2000-11-08) Absatz [0004]; Anspruch 1; Beispiel 1	1
A	JP 2002 179797 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 26. Juni 2002 (2002-06-26) Absätze [0060] - [0064]	1-17
A	WO 2005/054371 A (DOW CORNING TORAY SILICONE [JP]; DOW CORNING ASIA LTD [JP]; YOSHITAKE) 16. Juni 2005 (2005-06-16) Absätze [0039] - [0041]	1-17
A	GB 996 646 A (DOW CORNING) 30. Juni 1965 (1965-06-30) Seite 2, Zeilen 24-68; Anspruch 1; Beispiele	1-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/062662

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1520870	A	06-04-2005	AT 316545 T	15-02-2006
			CA 2472169 A1	04-04-2005
			CN 1618841 A	25-05-2005
			JP 2005113138 A	28-04-2005
			US 2005075468 A1	07-04-2005

DE 102005004676	A1	10-08-2006	KEINE	

EP 0568318	A	03-11-1993	JP 6016812 A	25-01-1994

EP 0838547	A	29-04-1998	CN 1180718 A	06-05-1998
			JP 10195386 A	28-07-1998
			US 5753751 A	19-05-1998

US 2005119434	A1	02-06-2005	AU 2002368310 A1	25-05-2004
			DE 10297566 B4	16-08-2007
			DE 10297566 T5	02-12-2004
			WO 2004039868 A1	13-05-2004

EP 1050553	A	08-11-2000	DE 19920954 A1	16-11-2000
			JP 2000327783 A	28-11-2000
			US 6518371 B1	11-02-2003

JP 2002179797	A	26-06-2002	KEINE	

WO 2005054371	A	16-06-2005	CN 1890324 A	03-01-2007
			EP 1699875 A2	13-09-2006
			JP 2005162859 A	23-06-2005
			KR 20060135684 A	29-12-2006
			US 2008033120 A1	07-02-2008

GB 996646	A	30-06-1965	US 3304318 A	14-02-1967