



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 004 676 A1** 2006.08.10

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 004 676.2**

(22) Anmeldetag: **02.02.2005**

(43) Offenlegungstag: **10.08.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08G 77/08** (2006.01)  
**D06M 15/643** (2006.01)

(71) Anmelder:  
**Goldschmidt GmbH, 45127 Essen, DE**

(72) Erfinder:  
**Neumann, Thomas, Dr., 44869 Bochum, DE;**  
**Herrwerth, Sascha, Dr., 45128 Essen, DE; Reibold,**  
**Thomas, 45768 Marl, DE; Krohm, Hans-Günther,**  
**46348 Raesfeld, DE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Lösungsmittelfreies Verfahren zur Umsetzung von verzweigten Polyorganosiloxanen**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein lösungsmittelfreies Verfahren zur Umsetzung von verzweigten Polyorganosiloxanen, bei dem ein an das Silicium gebundenes Wasserstoffatom durch einen Alkoholatrest ersetzt wird, sowie nach diesem Verfahren hergestellte substituierte verzweigte Polyorganosiloxane und deren Verwendung.

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein lösungsmittelfreies Verfahren zur Umsetzung von verzweigten Polyorganosiloxanen, bei dem ein an das Silicium gebundenes Wasserstoffatom durch einen Alkoholatrest ersetzt wird sowie nach diesem Verfahren hergestellte substituierte verzweigte Polyorganosiloxane und deren Verwendung.

**[0002]** Polyorganosiloxane werden nach dem Stand der Technik industriell über die sogenannte Chlorsiloxanroute hergestellt. In der Chlorsiloxanroute werden am Silicium chlorsubstituierte Polyorganosiloxane mit Alkoholen unter Bildung von Alkoxy-substituierten Polyorganosiloxanen umgesetzt. Dieses Verfahren führt zwangsläufig zu erheblichen Mengen an Salzsäureabfällen, die ökologische Probleme sowie bei der Abtrennung erhebliche Kosten verursachen.

**Stand der Technik**

**[0003]** Katalytische Seitenkettenmodifikationen von Polyorganosiloxanen sind bereits beschrieben worden. So behandelt die DE 101 18 701 A ein Verfahren zur lösungsmittelfreien Hydrosilylierung von Polyorganosiloxanen mit wenigstens einem an Silicium gebundene Wasserstoffatom mit Verbindungen, die wenigstens eine Alkenylgruppe enthalten. Durch katalytische Umsetzung mit Katalysatoren der Gruppe VIII des Periodensystems werden auf diese Weise substituierte Polyorganosiloxane erhalten, bei denen die Silicium-Wasserstoff-Bindungen des Ausgangspolyorganosiloxans durch Silicium-Kohlenstoff-Verbindungen ersetzt wurden.

**[0004]** V. Gevorgyan et al. beschreiben den Einsatz von  $B(C_6F_5)_3$ -Katalysatoren in der Hydrosilylierung von Olefinen (V. Gevorgyan, J. Org. Chem., 67 (6), 1936–1940, 2002).  $B(C_6F_5)_3$  wurde auch als Katalysator für die Reduktion von Alkoholen mit monomeren Hydrosilanen beschrieben (V. Gevorgyan, J. Org. Chem., 65, 6179–6186, 2000). Lewisäure-aktive trivalente Borverbindungen besitzen bekanntermaßen eine hohe Oxoophilie, insbesondere Borhalogen- und Boralkylverbindungen. Sie koordinieren mit sauerstoffhaltigen Lewisbasen gewöhnlich unter Bildung stabiler Komplexe. Bortrifluorid beispielsweise bildet Addukte mit einer großen Anzahl von Elektronendonatoren wie Ether, Alkoholen, Ketonen, Aminen, Phosphinen, Arsinen, Thiolen oder Seleniden. Die Koordination mit sauerstoffhaltigen Lewisbasen geht zum Teil soweit, dass sie zu Desoxygenierungen führen. Unter einer Desoxygenierung versteht man dabei eine Reduktion durch Extrusion eines Sauerstoffatoms – beispielsweise unter Bildung fester B-O-Bindungen. Durch eine solche Desoxygenierung kann beispielsweise eine reduktive Spaltung von Ethern oder Alkoholen herbeigeführt werden. Gevorgyan et al. betonen in diesem Zusammenhang auch das deoxygenative Verhalten trivalenter Borverbindungen in Gegenwart von Silanen.  $B(C_6F_5)_3$  wurde darüber hinaus als Katalysator für die Silylierung von Alkoholen mit monomeren Hydrosilanen, insbesondere für die Schutzgruppenchemie (W.E. Piers, J. Org. Chem. 64, 4887–4892, 1999). Diese Reaktionen werden auch als dehydrogenative Hydrosilylierung bezeichnet. Ihnen ist gemein, dass sie monomere Silane, die eine Si-H-Bindung aufweisen, jedoch keine Si-O-Bindung, mit Alkoholen unter Freisetzung von molekularem Wasserstoff und Bildung eines Silyl-geschützten Alkohols ( $R_3Si-O-C$ ) umsetzen. Zudem beschreiben Piers et al., dass die im Lösungsmittel hergestellten Umsetzungsprodukte aus monomerem Wasserstoffsilan und Alkohol einer Aufarbeitung durch säulenchromatographische Reinigung und/oder Umkristallisation bedürfen.

**[0005]** WO 01/74938 A1 betrifft die Kupplung von H-Siloxanen mit OH-Siloxanen zur Bildung höherer molekularer Siloxane sowie zur Vernetzung von Silikonen in einer katalysierten dehydrogenativen Kondensation. Als Katalysatoren werden eine Reihe von Fluor-haltigen Organoborverbindungen vorgeschlagen. Das Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass unter Freisetzung von molekularem Wasserstoff Si-O-Si-Bindungen geknüpft werden.

**[0006]** WO 03/083972 A1 betrifft ein Verfahren zur Umsetzung von Polysiloxanen in Gegenwart von Lösungsmitteln.

**[0007]** Das in der DE 10312636 A1 beschriebene Verfahren ermöglicht die lösungsmittelfreie Umsetzung von unverzweigten Polyorganosiloxanen.

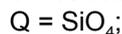
**[0008]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung war demnach primär, ein Verfahren zur Herstellung von substituierten verzweigten Polyorganosiloxanen bereitzustellen, mit dem unter Vermeidung der Nachteile des Standes der Technik chlorfrei und ggf. lösungsmittelfrei Si-O-C-Verbindungen zwischen end- und/oder seitenständigen Wasserstoff-Poly- und/oder Oligosiloxanen und Organyloxygruppen geknüpft werden können.

## Aufgabenstellung

**[0009]** Die Aufgabe wird erfindungsgemäß in einer ersten Ausführungsform gelöst durch ein lösungsmittelfreies Verfahren zur Umsetzung von -Si(H)- Einheiten enthaltenden verzweigten Polyorganosiloxanen der allgemeinen Formel (I)



in der



mindestens ein Rest  $R^1$  bis  $R^6$  gleich H ist; mindestens ein Wasserstoffatom an ein Siliciumatom gebunden ist; die Reste  $R^1$  bis  $R^6$  unabhängig voneinander einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt aus M, D, T, Q, H, linearen oder verzweigten, gesättigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylresten mit 1 bis 20, insbesondere 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Siloxygruppen und Triorganosiloxy-gruppen, darstellt; w unabhängig davon eine ganze Zahl von 0 bis 200 darstellt; x eine ganze Zahl von 0 bis 300, y unabhängig davon eine ganze Zahl von 0 bis 300 darstellt, z unabhängig davon eine ganze Zahl von 0 bis 300 darstellt; die Summe von y und z mindestens 1 ist; mit wenigstens einem Alkohol, der ausgewählt ist aus der Gruppe der linearen oder verzweigten, gesättigten, ein- oder mehrfach ungesättigten, aromatischen, aliphatisch-aromatischen oder halogenisierten Mono- oder Polyalkoholen, Polyethermono- oder Polyetherpolyalkoholen, Aminoalkoholen, insbesondere N-Alkyl-, Arylamino-EO-, -PO-Alkoholen, N-Alkyl- oder Arylaminoalkoholen sowie deren Gemischen, dadurch gekennzeichnet, dass man in einem Verfahrensschritt unter Einsatz einer oder mehrerer Elementverbindungen der III. Haupt und/oder der 3. Nebengruppe als Katalysator in den Si(H)(R)-O- Einheiten des Polyorganosiloxans vorhandene Wasserstoffatome teilweise oder vollständig durch Alkoholreste der eingesetzten Alkohole ersetzt.

**[0010]** Vor dem Hintergrund der hohen Oxophilie beispielsweise trivalenter Borverbindungen ist in hohem Maße überraschend, dass im erfindungsgemäßen Verfahren die Siloxan-Gerüststruktur im Wesentlichen intakt bleibt. Ein nach dem Stand der Technik zu erwartender Angriff beispielsweise von lewis-sauren trivalenten Borverbindungen auf die Si-O-Si-Struktureinheit des Siloxangerüsts würde zwangsläufig zu einer merklichen Kettenverkürzung führen, was erfindungsgemäß jedoch nicht beobachtet wird. Ebenso wäre zu erwarten gewesen, dass die verwendeten Polyetheralkohole und Alkohole aufgrund der ausgeprägten Oxophilie der Borverbindungen deoxygeniert würden. Auch dies tritt erfindungsgemäß überraschend nicht ein.

**[0011]** Des weiteren konnte überraschend gefunden werden, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Polyorgano-Wasserstoffsiloxane der allgemeinen Formel (I) lösungsmittelfrei und ohne weitere Aufarbeitungsschritte zu an sich bekannten und neuen substituierten Polyorganosiloxanen umgesetzt werden können. Ein Verzicht auf Lösungsmittel und Aufarbeitungsschritte ist wirtschaftlich und ökologisch vorteilhaft. Beim erfindungsgemäßen Verfahren dient eine abschließende Filtration lediglich einer Entfernung grober Feststoffpartikel aus dem sonst klaren Reaktionsprodukt und stellt somit keinen Aufarbeitungsschritt im Sinne des Standes der Technik dar.

**[0012]** Überraschend wurde gefunden, dass gerade verzweigte Polyorgano-Wasserstoffsiloxane der allgemeinen Formel (I) im Gegensatz zu unverzweigten Polyorgano-Wasserstoffsiloxanen verzweigte Polysiloxane haben einen höheren Modifikationsgrad gegenüber unverzweigten Polysiloxanen.

**[0013]** Verzweigte Polyorgano-Wasserstoffsiloxane sind im Sinne dieser Erfindung vor allem Si-O-C verknüpfte Polysiloxane, die vorzugsweise mit Boran-Katalysatoren (auch B-Kat genannt) verknüpft werden. Vorzugsweise kann man den Verzweigungsgrad durch die Anwesenheit von Wasser um bis zu Faktor 3 im Vergleich zu wasserfreien Experimenten anheben. Bevorzugt wird hierfür Wasser oder ortho-Acetat, besonders bevorzugt Wasser, in einer Menge in einem Bereich von 30 bis 70 Mol.% bezogen auf SiH eingesetzt.

**[0014]** Vorteilhafterweise ist w unabhängig eine ganze Zahl von 2 bis 100 darstellt; x eine ganze Zahl von 0 bis 200, y unabhängig davon eine ganze Zahl von 0 bis 200 darstellt und z unabhängig davon eine ganze Zahl von 0 bis 200.

**[0015]** Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass auch Polyorganosiloxane



Tris(pentafluorophenyl)-Boroxin (9CI) [223440-98-0], 4,4,5,5,-Tetramethyl-2-(pentafluorophenyl)-1,3,2-Dioxaborolan (9CI) [325142-81-2], 2-(Pentafluorophenyl)-1,3,2-Dioxaborolan (9CI) [336880-93-4], Bis(pentafluorophenyl)cyclohexylboran [245043-30-5], Di-2,4-cyclopentadien-1-yl(pentafluorophenyl)-Boran (9CI) [336881-03-9], (Hexahydro-3a(1H)-pentalenyl) bis (pentafluorophenyl)boran (9CI) [336880-98-9], 1,3-[2-[Bis(pentafluorophenyl)boryl]ethyl]tetramethyldisiloxan [336880-99-0], 2,4,6-Tris(pentafluorophenyl)borazin (7CI, 8CI, 9CI) [1110-39-0], 1,2-Dihydro-2-(pentafluorophenyl)-1,2-azaborin (9CI) [336880-94-5], 2-(Pentafluorophenyl)-1,3,2-benzodioxaborol (9CI) [336880-96-7], Tris(4-trifluoromethoxyphenyl)boran [336880-95-6], Tris(3-trifluoromethylphenyl)boran [24455-00-3], Tris(4-fluorophenyl)boran [47196-74-7], Tris(2,6-difluorophenyl)boran [146355-09-1], Tris(3,5-difluorophenyl)boran [154735-09-8], Methylumtriphenyltetrakis(pentafluorophenyl)borat [136040-19-2], N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat sowie Gemische der vorstehenden Katalysatoren.

**[0020]** Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, dass fluorierte und/oder nicht fluorierte Organoaluminiumverbindungen eingesetzt werden, insbesondere solche, die ausgewählt sind aus:  $\text{AlCl}_3$  [7446-70-0], Aluminiumacetylacetonat [13963-57-0],  $\text{AlF}_3$  [7784-18-1], Aluminiumtrifluormethansulfonat [74974-61-1], Di-*i*-Butylaluminiumchlorid [1779-25-5], Di-*i*-Butylaluminiumhydrid [1191-15-7], Triethylaluminium [97-93-8] sowie deren Gemische.

**[0021]** Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, dass fluorierte und/oder nicht fluorierte Organoscandiumverbindungen eingesetzt werden, insbesondere solche, die ausgewählt sind aus: Scandium(III)chlorid [10361-84-9], Scandium(III)fluorid [13709-47-2], Scandium(III)hexafluoroacetylacetonat [18990-42-6], Scandium(III)trifluormethansulfonat [144026-79-9], Tris(cyclopentadienyl)scandium [1298-54-0] sowie deren Gemische.

**[0022]** Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, dass fluorierte und/oder nicht fluorierte Organoyttriumverbindungen eingesetzt werden, insbesondere solche, die ausgewählt sind aus: Tris(cyclopentadienyl)yttrium [1294-07-1], Yttrium(III)chlorid [10361-92-9], Yttrium(III)fluorid [13709-49-4], Yttrium(III)hexafluoroacetylacetonat [18911-76-7], Yttrium(III)naphthenat [61790-20-3] sowie deren Gemische.

**[0023]** Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, dass fluorierte und/oder nicht fluorierte Organolanthanverbindungen eingesetzt werden, insbesondere solche, die ausgewählt sind aus: Lanthan(III)chlorid [10099-58-8], Lanthan(III)fluorid [13709-38-1], Lanthan(III)iodid [13813-22-4], Lanthan(III)trifluormethansulfonat [52093-26-2], Tris(cyclopentadienyl)lanthan [1272-23-7] sowie deren Gemische.

**[0024]** Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, dass fluorierte und/oder nicht fluorierte Organolanthanoidverbindungen eingesetzt werden, insbesondere solche, die ausgewählt sind aus: Cer(III)bromid [14457-87-5], Cer(III)chlorid [7790-86-5], Cer(III)fluorid [7758-88-5], Cer(IV)fluorid [60627-09-0], Cer(III)trifluoroacetylacetonat [18078-37-0], Tris(cyclopentadienyl)cer [1298-53-9], Europium(III)fluorid [13765-25-8], Europium(II)chlorid [13769-20-5], Praesodym(III)hexafluoroacetylacetonat [47814-20-0], Praesodym(III)fluorid [13709-46-1], Praesodym(III)trifluoroacetylacetonat [59991-56-9], Samarium(III)chlorid [10361-82-7], Samarium(III)fluorid [13765-24-7], Samarium(III)naphthenat [61790-20-3], Samarium(III)trifluoroacetylacetonat [23301-82-8], Ytterbium(III)fluorid [13760-80-8], Ytterbium(III)trifluormethansulfonat [54761-04-5], Tris(cyclopentadienyl)ytterbium [1295-20-1] sowie deren Gemische.

**[0025]** Dabei kann der Katalysator homogen oder als heterogener Katalysator eingesetzt werden. Ebenso ist eine Ausgestaltung als homogenisierte heterogene bzw. heterogenisierte homogene Katalyse im Sinne der Erfindung möglich.

**[0026]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird als Karalysator ein katalytisches System, bestehend aus mindestens einer borhaltigen Verbindung und mindestens einer synergistisch wirksamen Verbindung, wie Salze oder Komplexe, mit Kationen ausgewählt aus der Gruppe von Elementen der 4., 6., 7. und 8. Nebengruppe sowie der 4. Hauptgruppe verwendet.

**[0027]** Im erfindungsgemäßen Verfahren kann grundsätzlich jede alkoholische Hydroxylgruppen aufweisende organische Verbindung eingesetzt werden, einschließlich der Monoalkohole, Dirole, Triole, Polyole, Aminoalkohole, Fluoralkohole (allg.: Halogenhaltige Alkohole) und beispielsweise Hydroxycarbonsäuren und deren jeweiligen Derivate. Besonders bevorzugt sind Ethanol sowie Propylenoxid- bzw. Ethylenoxid-funktionalisierte Polyetheralkohole, die beispielsweise mit Butylalkohol, Allylalkohol oder Nonylphenol gestartet wurden sowie styroloxidhaltige und/oder butylenoxidhaltige Polyetheralkohole. Ferner sind Aminoalkohole besonders bevor-

zugt. Ein Vorteil dieser Alkohole ist, dass mit ihnen eine besonders wirtschaftliche Verfahrensweise möglich ist.

**[0028]** Der Alkohol wird vorzugsweise äquimolar oder im Überschuss eingesetzt; besonders bevorzugt stellt man beim erfindungsgemäßen Verfahren das Stoffmengen-Verhältnis von SiH-Gruppen zu Alkoholgruppen im Bereich von 1:1,0 bis zu 1:3,0 Moläquivalenten ein.

**[0029]** Ohne weiteres lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auch teilsubstituierte Polyorganosiloxane herstellen, die neben den substituierten Si-O-C-Einheiten noch nicht umgesetzte Si(H)- aufweisen. Dazu wird das Stoffmengen-Verhältnis von SiH-Gruppen zu Alkoholgruppen vorzugsweise im Bereich von 1:0,1 bis zu 1:0,99 Moläquivalenten eingestellt.

**[0030]** Durch eine derartige Umsetzung in einem unterstöchiometrischen Verhältnis bleibt ein Rest an nicht-umgesetzter Si-H-Funktion erhalten, der in einem darauffolgenden Schritt beispielsweise in einer Hydrosilylierungsreaktion umgesetzt werden kann, um gemischte Produkte herzustellen. In ähnlicher Weise kann man auch Polyethersiloxane mit endständigen OH-Funktionen über eine dehydrogenative Kupplung an das Siloxan-Grundgerüst anlagern.

**[0031]** Die dehydrogenative Kupplung kann durch die Einstellung eines schwach sauren Mediums begünstigt werden. Um den umzusetzenden Alkohol schwach sauer einzustellen, kann man vor, während oder nach der Destillation beispielsweise Diammoniumphosphat (DAP; 100–500 ppm) zusetzen.

**[0032]** Es hat sich zudem gezeigt, dass das erfindungsgemäße Verfahren in gleicher Weise in neutralen oder alkalischen Medien durchgeführt werden kann. Beispielsweise konnten alkalisch hergestellte Polyether ohne anschließende Neutralisation erfolgreich im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

**[0033]** Im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte verzweigte Polyorganosiloxane können rein endständig, d. h. Si-H-Gruppen befinden sich lediglich an den Kopfgruppen der Polysiloxankette, rein seitenständig, d. h. Si-H-Gruppen finden sich lediglich im Innern, nicht jedoch an den Kopfgruppen der Polysiloxankette, oder gemischtständig sein.

**[0034]** Das erfindungsgemäße Verfahren wird lösungsmittelfrei durchgeführt, was insbesondere für die großtechnische Realisierung unter wirtschaftlichen und ökologischen Aspekten einen erheblichen Vorteil gegenüber den Verfahren des Standes der Technik darstellt.

**[0035]** Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft verzweigte Polyorganosiloxane, erhältlich durch ein erfindungsgemäßes Verfahren.

**[0036]** Im Gegensatz zum Verfahren nach dem Stand der Technik sind erfindungsgemäß verzweigte Polyorganosiloxane herstellbar, die mit Organyloxy-Gruppen und/oder Amino-Organyloxy-Gruppen substituiert wurden und nicht mit aus der Substitutionsreaktion stammender Salzsäure, Chlorwasserstoff bzw. deren Neutralisationsprodukten entsprechenden Chloriden verunreinigt sind. Dies erleichtert eine Weiterverarbeitung bzw. Aufarbeitung erheblich. Beispielsweise entfällt eine aufwendige Abfiltration des chloridhaltigen Neutralisationsproduktes, beispielsweise in Form von Ammoniumchlorid. Zudem entsteht neben der Vermeidung von Neutralisationsprodukten im vorgenannten Sinne und der Vermeidung von Filterhilfe kein Produktverlust durch am Salz eventuell auch an der Filtrierhilfe anhaftendes Produkt.

**[0037]** Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist daher erstmalig ein Weg gefunden worden, verzweigte Polyorganosiloxane, enthaltend endständige und/oder seitenständige Si-O-C-verknüpfte einheitliche oder gemischte Reste, ausgewählt aus linearen oder verzweigten, gesättigten, ein- oder mehrfach ungesättigten, aromatischen, aliphatisch-aromatischen Mono- oder Polyalkoholen, Polyethern, Polyetheralkoholen oder Aminoalkoholen, insbesondere N-Alkyl-, Arylamino-EO-, -PO-Alkoholen, N-Alkyl- oder Arylaminoalkoholen oder Gemischen davon herzustellen, die frei sind von den genannten Verunreinigungen, insbesondere Restbestandteilen an Salzsäure und Neutralisationsprodukten, die Chlorid enthalten.

**[0038]** Dabei sind solche verzweigten Polyorganosiloxane besonders bevorzugt, in denen die Reste ausgewählt sind aus einfachen Alkoholen wie Methanol, Ethanol, Fluorsubstituierten Alkoholen etc. und Butylpolyether Allylpolyether, Nonylphenolpolyether, Methylpolyether und/oder Aminopolyether.

**[0039]** Die erfindungsgemäßen verzweigten Polyorganosiloxane können in einer weiteren Ausführungsform der Erfindung bevorzugt für die Ausrüstung von Textilien, als Additive für Kunststoffe oder im Bautenfarbenbe-

reich und/oder als Polyurethan-Schaumstabilisatoren verwendet werden.

#### Ausführungsbeispiel

##### Allgemeines:

##### Spezifische verwendete Stoffe:

Polyether B18100Si: Butyl gestarteter, rein PO haltiger Polyether mit einer ca. Molmasse spezifiziert über die OH Zahl (s. jedes Einzelbeispiel)

Cyclengemisch D4/D5: Gemisch aus Octamethylcyclotetrasiloxan und Decamethylcyclopentasiloxan

Isofol 12: 2-butyl octanol erhältlich von Sasol.

##### Alkohole:

**[0040]** Die Polyetheralkohole wurden vor dem Einsatz durch eine Destillation im Vakuum von Restwassersparten bereitet.

##### Bor-haltiger Katalysator:

**[0041]** Der Katalysator wurde wie kommerziell erhältlich, d.h. ohne weitere Behandlung und Aufreinigung, eingesetzt.

##### Reaktionsführung:

**[0042]** Alle Reaktionen wurden unter Schutzgas ausgeführt. Bei der Reaktion entstand Wasserstoff, der über einen Blasenzähler abgeleitet wurde. Es wurden drei Arten der Reaktionsführung unterschieden.

##### Reaktionsführung (A)

**[0043]** Vorlage Polyether/Alkohol, Aufheizen auf Reaktionstemperatur, Zugabe Katalysator und anschließendes Zutropfen des Siloxans unter Temperaturkontrolle;

##### Reaktionsführung (B)

**[0044]** Vorlage Siloxan, Aufheizen auf Reaktionstemperatur, Zugabe Katalysator und anschließendes Zutropfen des Polyethers unter Temperaturkontrolle;

##### Reaktionsführung (C):

**[0045]** Vorlage Siloxan und Polyether, Aufheizen auf Reaktionstemperatur, Zugabe des Katalysators und Durchführung der Reaktion

##### Aufarbeitung:

**[0046]** Falls nicht anders beschrieben, wählte man folgende Standardaufarbeitung:

Die Reaktionsmischung wurde durch Zugabe eines Amins zur Filtration vorbereitet. Anschließend filtrierte man über Tiefenfilter gegebenenfalls mit leichtem Überdruck. Zur Filtration wurde eine Tiefenfilter-Schicht zur Fest/Flüssigtrennung im Bereich der Feinklä- oder Grobfiltration verwendet. Hauptbestandteile dieser Filterschicht waren Zellstoffe, natürliche Diatomeenerde und Perlite. Die verwendete Filterschicht hatte einen Wasserdurchfluss von ca. 275 l/m<sup>2</sup>min (bei 100kPa), eine flächenbezogene Masse von ca. 1240 g/m<sup>2</sup> und eine Dicke von ca. 3,7 mm.

##### Analysen:

**[0047]** Der Umsatz wurde durch die Bestimmung der Rest SiH-Funktionen mittels einer gasvolumetrischen Wasserstoffbestimmung [Umsatzangabe in %; SiH-Wert in val/kg Prüfsubstanz] ermittelt. Die OH-Zahl wurde durch die Reaktion von Phthalsäureanhydrid mit freien Hydroxygruppen ermittelt. Die freie Säure wurde mit einer Basenlösung zurücktitriert [OH-Zahl angegeben in mg KOH/g Prüfsubstanz].

Umsetzungen endständiger verzweigter Wasserstoffsiloxane in einer dehydrogenativen Hydrosilylierung:

Beispiel 1: Umsetzung eines T-Silans mit dem Polyether B18100Si

**[0048]** 6,65 g des T-Silan (Methyltris(dimethylsiloxy)silans) (SiH-Wert = 11,0 mol/kg) wurde innerhalb von 15 min zu 150 g BP18100Si (OH-Zahl 30,1 mg KOH/g) und 73 mg Trispentafluortriphenylboran (0,14 mMol entspr. 0,2 Mol% bez. SiH) bei 90 °C zugetropft. Während der Dosierung fand eine Gasentwicklung statt, die unmittelbar nach Dosierende aufhörte. Es wurde 1h bei 90 °C nachgerührt und der Umsatz über die Natriumbutylatmethode zu 100 % (Oval/kg SiH) bestimmt. Das klare Reaktionsprodukt wurde abgekühlt und per Si-NMR untersucht. Der a-Wert betrug 0 und der b-Wert 1,3.

Beispiel 2: Herstellung der T-Siloxan Equilibrate (Methyltris(dimethylsiloxy)silan equilibriert mit Cyclen):

Beispiel 2a:

**[0049]** 69 g Cyclengemisch D4/D5 und 25 g T-Silan wurden bei 30 °C gemischt (Misch SiH-Wert 2,91 val/kg; Viskosität 2,2 mPas). Nach der Zugabe von 90 mg Trifluormethansulfonsäure stieg die Viskosität innerhalb von 4h auf 6,7 mPas. Zur Aufarbeitung versetzte man die Reaktionsmischung bei 30 °C mit 0,48 g Natriumbicarbonat und 25 µl Wasser, rührte noch 15 min und filtrierte dann alle unlöslichen Bestandteile ab. Das Filtrat mit der Bezeichnung „T-Siloxan Equilibrat 2a“ hatte einen SiH-Wert von 2,76 val/kg.

Beispiel 2b:

**[0050]** 276 g Cyclengemisch D4/D5 und 100 g T-Silan wurden bei 30 °C gemischt (Misch SiH-Wert 2,97 val/kg). Nach Zugabe von 380 mg Trifluormethansulfonsäure stieg die Viskosität innerhalb von 4h auf 6,7 mPas. Zur Aufarbeitung versetzte man die Reaktionsmischung bei 30 °C mit 1,88 g Natriumbicarbonat und 100 µl Wasser, rührte noch 15 min und filtrierte dann alle unlöslichen Bestandteile ab. Das Filtrat mit der Bezeichnung „T-Siloxan Equilibrat 2b“ hatte einen SiH-Wert von 2,92 val/kg.

Beispiel 2c:

**[0051]** 276 g Cyclengemisch D4/D5 und 100 g T-Silan wurden bei 30 °C gemischt (Misch SiH-Wert 2,97 val/kg). Nach Zugabe von 380 mg Trifluormethansulfonsäure stieg die Viskosität innerhalb von 4h auf 6,7 mPas. Zur Aufarbeitung versetzte man die Reaktionsmischung bei 30 °C mit 1,88 g Natriumbicarbonat und 100 µl Wasser, rührte noch 15 min und filtrierte dann alle unlöslichen Bestandteile ab. Das Filtrat mit der Bezeichnung „T-Siloxan Equilibrat 2c“ hatte einen SiH-Wert von 2,99 val/kg.

Beispiel 2d:

**[0052]** 276 g Cyclengemisch D4/D5 und 100 g T-Silan wurden bei 30 °C gemischt (Misch SiH-Wert 2,97 val/kg). Nach Zugabe von 380 mg Trifluormethansulfonsäure stieg die Viskosität innerhalb von 4h auf 6,7 mPas. Zur Aufarbeitung versetzte man die Reaktionsmischung bei 30 °C mit 1,88 g Natriumbicarbonat und 100 µl Wasser, rührte noch 15 min und filtrierte dann alle unlöslichen Bestandteile ab. Das Filtrat mit der Bezeichnung „T-Siloxan Equilibrat 2d“ hat einen SiH-Wert von 3,01 val/kg.

Beispiel 3: Umsetzung des T-Siloxan Equilibrat 2a mit dem Polyether BP18100Si

**[0053]** 26,5 g des „T-Siloxan Equilibrat 2a“ wurde innerhalb von 40 min zu einer Mischung aus 150 g BP18100Si (OH-Zahl 30,1 mg KOH/g) und 38 mg Trispentafluortriphenylboran (0,74 mMol entspr. 0,1 Mol% bez. SiH) bei 90 °C zugetropft. Während der Dosierung fand eine Gasentwicklung statt, die unmittelbar nach Dosierende aufhörte. Es wurde 1h bei 90 °C nachgerührt und der Umsatz über die Natriumbutylatmethode zu 100 % (Oval/kg SiH) bestimmt. Das klare Reaktionsprodukt wurde abgekühlt und per Si-NMR untersucht. Der a-Wert betrug 3,3 und der b-Wert 1,3.

Beispiel 4: Umsetzung des T-Siloxan Equilibrats 2b mit dem Polyether BP18100Si

**[0054]** 144,8 g des „T-Siloxan Equilibrat 2b“ wurde innerhalb von 30 min zu einer Mischung aus 900 g BP18100Si (OH-Zahl 30,1 mg KOH/g) und 280 mg Trispentafluortriphenylboran (0,41 mMol; 0,1 Mol% bez. SiH) bei 90 °C zugetropft. Während der Dosierung fand eine Gasentwicklung statt. Es wurde 5 min bei 90 °C nachgerührt und der Umsatz über die Natriumbutylatmethode zu 100 % (Oval/kg SiH) bestimmt. Das klare Re-

aktionsprodukt wurde abgekühlt und per Si-NMR untersucht. Der a-Wert betrug 3,8 und der b-Wert 1,1.

Beispiel 5: Umsetzung des T-Siloxan Equilibrats 2b mit wasserhaltigem Polyether BP18100Si

**[0055]** 48,3 g des „T-Siloxan Equilibrat 2b“ wurde innerhalb von 40 min zu einer Mischung aus 300 g BP18100Si (OH-Zahl 29,0 mg KOH/g Substanz), 0,8 g Wasser (44 mMol) und 74,4 mg Trispentafluortriphenylboran (0,145 mMol entspr. 0,1 Mol% bez. auf SiH) bei 90 °C zugetropft. Während der Dosierung fand keine Gasentwicklung statt. Nachdem 30 % der Siloxan Gesamtmenge dosiert war, gab man nochmals 74,4 mg Trispentafluortriphenylboran 0,145 mMol entspr. 0,1 Mol% bez. auf SiH) zu. Es setzte unmittelbar eine konstante Gasentwicklung ein. Das restliche „T-Siloxan Equilibrat 2b“ wurde zu der Reaktion gegeben und man rührte 10 Min. bei 90 °C nach. Der Umsatz, bestimmt über die Natriumbutylatmethode, betrug 100 % (Oval/kg SiH). Das Reaktionsprodukt wurde abgekühlt und per Si-NMR untersucht. Der a-Wert betrug 4,2 und der b-Wert 3,5.

Beispiel 6: Umsetzung des T-Siloxan Equilibrat 2d mit Trimethoxyacetat haltigem Polyether BP18100Si

**[0056]** 50 g des „T-Siloxan Equilibrat 2d“ wurde innerhalb von 40 min zu einer Mischung aus 308,6 g BP18100Si (OH-Zahl 28,8 mg KOH/g Substanz), 1,29 g (16 mMol) Trimethoxyacetat und 75 mg (0,146 mMol entspr. 0,1 Mol% bez. auf SiH) Trispentafluortriphenylboran bei 90 °C zugetropft. Während der Dosierung fand eine Gasentwicklung statt. Es wurde 60 Min. bei 90 °C nachgerührt und der Umsatz über die Natriumbutylatmethode zu 100 % (Oval/kg SiH) bestimmt. Das Reaktionsprodukt wurde abgekühlt und per Si-NMR untersucht. Der a-Wert betrug 5 und der b-Wert 2,1.

Beispiel 7: Umsetzung eines T-Silan Equilibrats 2c (V3) mit 1-Hexanol

160,0 g T-Silan Equilibrat 2c; SiH = 2,99 mol/kg  
50,3 g 1-Hexanol (Mw = 102,2 g/mol) (103 Mol% bez. SiH-Wert)  
0,25 g (0,49 mMol; 0,1 Mol% bez. SiH) Trispentafluortriphenylboran

**[0057]** 1-Hexanol und Trispentafluortriphenylboran wurden vorgelegt und unter Argon auf 100 °C erhitzt. Zugabe des T-Silan Equilibrat 2c innerhalb von 40 min. Es wurde 1h bei 90 °C nachgerührt und der Umsatz über die Natriumbutylatmethode zu 100 % (Oval/kg SiH) bestimmt. Das klare Reaktionsprodukt wurde abgekühlt und per Si-NMR untersucht. Der a-Wert betrug 3,4 und der b-Wert 1,0.

Beispiel 8: Umsetzung eines T-Silan Equilibrats 2c (V3) mit Isofol 12

157,7 g T-Silan Equilibrat 2c (V3); SiH = 2,99 mol/kg  
92,3 g Isofol 12 (OH-Zahl = 295 mg KOH/g Produkt) (103 Mol% bez. SiH-Wert)  
0,25 g (0,49 mMol; 0,1 Mol% bez. SiH) Trispentafluortriphenylboran

**[0058]** Isofol und Trispentafluortriphenylboran wurden vorgelegt und unter Argon auf 100 °C erhitzt. Zugabe des T-Silan Equilibrat 2c innerhalb von 30 min. Es wurde 1h bei 90 °C nachgerührt und der Umsatz über die Natriumbutylatmethode zu 100 % (Oval/kg SiH) bestimmt. Das klare Reaktionsprodukt wurde abgekühlt und per Si-NMR untersucht. Der a-Wert betrug 3,3 und der b-Wert 1,0.

Beispiel 9: Herstellung des Q-Siloxan Equilibrat

**[0059]** 197,18 Cyclengemisch D4/D5 und 65,78 3,3-bis[(dimethylsilyl)oxy]-1,1,5,5-tetramethyl- Trisiloxane [RN 17082-47-2] wurden bei 35 °C gemischt (Misch SiH Wert 3,04 val/kg). Nach Zugabe von 260mg Trifluormethansulfonsäure wurde 4h lang gerührt. Zur Aufarbeitung versetzte man die Reaktionsmischung bei 30 °C mit 1,318 Natriumbicarbonat und 25µl Wasser, rührte noch 60min und filtrierte dann alle unlöslichen Bestandteile ab. Das Filtrat mit der Bezeichnung "Q-Siloxan Equilibrat hatte einen SiH Wert von 3,04 val/kg.

Beispiel 10: Umsetzung des Q-Siloxan Equilibrats mit dem Polyether BP18100Si

**[0060]** 50,0g des „Q-Siloxan Equilibrats (nach Beispiel 9)“ wurde innerhalb von 45min zu 325,78 BP18100Si (OH Zahl 28,8mg KOH/g; 110 Mol% bezogen auf SiH Wert) und 77mg Trispentafluortriphenylboran (0,15 mMol entspr. 0,1 Mol% bez. auf SiH) bei 90°C zugetropft. Während der Dosierung fand eine Gasentwicklung statt, die unmittelbar nach Dosierende aufhörte. Es wurde 1h bei 90°C nachgerührt und der Umsatz über die Natriumbutylatmethode zu 100 % (Oval/kg SiH) bestimmt. Das klare Reaktionsprodukt wurde abgekühlt und per Si-NMR untersucht. Das Verhältnis von SiOC Gruppen zu D-Einheiten ist 1:4,4

Tabelle:

Beispiel	Silan/Siloxan	R-OH (Mol% bez. SiH)	B-Kat Menge bez. SiH Wert	Zusätze	a-Wert	b- Wert
1	Methl-tris(di-methyl-siloxy)silan	BP18100 Si (110%)	0,2 Mol%	-	0	1,3
3	Methl-tris(di-methyl-siloxy)silan equilibr. Mit Cyclen auf SiH= 2,76Mol/kg (Beispiel 2a)	BP18100 Si (110%)	0,1 Mol%	-	3,3	1,3
4	Methl-tris(di-methyl-siloxy)silan equilibr. Mit Cyclen auf SiH= 2,92Mol/kg (Beispiel 2b)	BP18100 Si (110%)	0,1 Mol%	-	3,8	1,1
5	Methl-tris(di-methyl-siloxy)silan equilibr. Mit Cyclen auf SiH= 2,92Mol/kg (Beispiel 2b)	BP18100 Si (110%)	zweimal 0,1 Mol%	Wasser (33Mol% bez. Auf SiH Wert)	4,2	3,5
6	Methl-tris(di-methyl-siloxy)silan equilibr. Mit Cyclen auf SiH= 2,889Mol/kg (Beispiel 2d)	BP18100 Si (110%)	0,1 Mol%	Orthoessig säuretrime thylester = Trimethyox yacetat (0,11Mol% bez. SiH Wert)	5	2,1
7	Methl-tris(di-methyl-siloxy)silan equilibr. Mit Cyclen auf SiH= 2,99Mol/kg (Beispiel 2c)	1-Hexanol (103%)	0,1 Mol%	-	3,4	1
8	Methl-tris(di-methyl-siloxy)silan equilibr. Mit Cyclen auf SiH= 2,99Mol/kg	Isofol 12 (103%) C <sub>12</sub> - Alkohol	0,1 Mol%	-	3,3	1
10	Q-Siloxan Equilibrat (Beispiel 9)	BP18100Si (110%)	0,1 Mol%	-	-	-

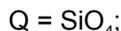
\*) siehe Versuchsbeschreibung allgemeiner Teil

## Patentansprüche

1. Lösungsmittelfreies Verfahren zur Umsetzung von -Si(H)-Einheiten enthaltenden verzweigten Polyorganosiloxanen der allgemeinen Formel (I)



in der



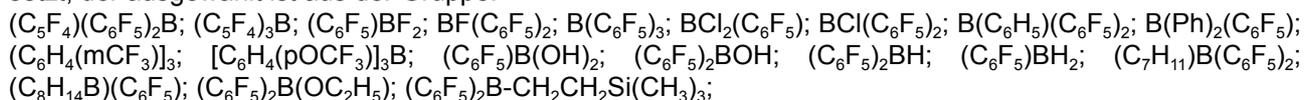
mindestens ein Rest  $R^1$  bis  $R^6$  gleich H ist;

mindestens ein Wasserstoffatom an ein Siliciumatom gebunden ist; die Reste  $R^1$  bis  $R^6$  unabhängig voneinander einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt aus M, D, T, Q, H, linearen oder verzweigten, gesättigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylresten mit 1 bis 20, insbesondere 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Siloxygruppen und Triorganosiloxygruppen, darstellt; w unabhängig davon eine ganze Zahl von 0 bis 200 darstellt; x eine ganze Zahl von 0 bis 300, y unabhängig davon eine ganze Zahl von 0 bis 300 darstellt, z unabhängig davon eine ganze Zahl von 0 bis 300 darstellt; die Summe von y und z mindestens 1 ist; mit wenigstens einem Alkohol, der ausgewählt ist aus der Gruppe der linearen oder verzweigten, gesättigten, ein- oder mehrfach ungesättigten, aromatischen, aliphatisch-aromatischen oder halogenierten Mono- oder Polyalkoholen, Polyethermono- oder Polyetherpolyalkoholen, Aminoalkoholen, insbesondere N-Alkyl-, Arylamino-EO-, -PO-Alkoholen, N-Alkyl- oder Arylaminoalkoholen sowie deren Gemischen, **dadurch gekennzeichnet**, dass man in einem Verfahrensschritt unter Einsatz einer oder mehrerer Elementverbindungen der III. Haupt und/oder der 3. Nebengruppe als Katalysator in den Si(H)(R)-O- Einheiten des Polyorganosiloxans vorhandene Wasserstoffatome teilweise oder vollständig durch Alkoholreste der eingesetzten Alkohole ersetzt.

2. Verfahren gemäß Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Elementverbindungen der III. Hauptgruppe einen borhaltigen und/oder aluminiumhaltigen Katalysator und/oder als Elementverbindungen der 3. Nebengruppe einen scandiumhaltigen, yttriumhaltigen, lanthanhaltigen und/oder lanthanoidhaltigen Katalysator einsetzt.

3. Verfahren gemäß Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Elementverbindungen der III. Haupt- und/oder 3. Nebengruppe Halogenide, Alkylverbindungen, fluorhaltige, cycloaliphatische und/oder heterocyclische Verbindungen einsetzt.

4. Verfahren gemäß Patentanspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Katalysator einsetzt, der ausgewählt ist aus der Gruppe:





9. Verfahren gemäß Patentanspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Katalysator einsetzt, der ausgewählt ist aus der Gruppe:  
Lanthan(III)chlorid, Lanthan(III)fluorid, Lanthan(III)jodid, Lanthan(III)trifluormethansulfonat, Tris(cyclopentadienyl)lanthan sowie deren Gemische.
10. Verfahren gemäß Patentanspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Katalysator einsetzt, der ausgewählt ist aus der Gruppe:  
Cer(III)bromid, Cer(III)chlorid, Cer(III)fluorid, Cer(IV)fluorid, Cer(III)trifluoracetylacetonat, Tris(cyclopentadienyl)cer, Europium(III)fluorid, Europium(II)chlorid, Praesodym(III)hexafluoroacetylacetonat, Praesodym(III)fluorid, Praesodym(III)trifluoracetylacetonat, Samarium(III)chlorid, Samarium(III)fluorid, Samarium(III)naphthenat, Samarium(III)trifluoracetylacetonat, Ytterbium(III)fluorid, Ytterbium(III)trifluormethansulfonat, Tris(cyclopentadienyl)ytterbium sowie deren Gemische.
11. Verfahren gemäß einem der Patentansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Alkohol einsetzt, der ausgewählt ist aus der Gruppe: Methanol, Ethanol, Fluorsubstituiertes Alkohol, Butylpolyetheralkohole, Allylpolyetheralkohole oder Nonylphenylpolyeteralkohole, styroloxidhaltige und/oder butylenoxidhaltige Polyetheralkohole, Aminoalkohole sowie deren Gemische.
12. Verfahren gemäß einem der Patentansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Stoffmengenverhältnis von SiH-Gruppen zu Alkoholgruppen im Bereich von 1:1,0 bis zu 1:3,0 Moläquivalenten einstellt.
13. Verfahren gemäß einem der Patentansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Stoffmengenverhältnis von SiH-Gruppen zu Alkoholgruppen im Bereich von 1:0,1 bis zu 1:0,99 Moläquivalenten einstellt.
14. Verfahren gemäß einem der Patentansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Polyorganosiloxan einsetzt, das ausgewählt ist aus endständigen, seitenständigen oder gemischtständigen verzweigten Polyorganosiloxanen.
15. Verfahren gemäß einem der Patentansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man verzweigte Polyorganosiloxane einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe der kammartigen,  $\alpha,\omega$ -disubstituierten und gemischten verzweigten Polydimethyl-Wasserstoffsiloxanen der allgemeinen Formel (I).
16. Verfahren gemäß einem der Patentansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung lösungsmittelfrei durchführt.
17. Verzweigte Polyorganosiloxane, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Patentansprüche 1 bis 15.
18. Substituierte verzweigte Polyorganosiloxane, enthaltend endständige und/oder seitenständige Si-O-C-verknüpfte einheitliche oder gemischte Reste, ausgewählt aus linearen oder verzweigten, gesättigten, ein- oder mehrfach ungesättigten, aromatischen, aliphatisch-aromatischen Mono- oder Polyalkoholen, Polyethern, Polyetheralkoholen oder Aminoalkoholen, insbesondere N-Alkyl-, Arylamino-EO-, -PO-Alkoholen, N-Alkyl- oder Arylaminoalkoholen oder Gemischen davon, dadurch gekennzeichnet, dass sie frei sind von Restbestandteilen an Salzsäure und Neutralisationsprodukten, die Chlorid enthalten.
19. Verzweigte Polyorganosiloxane gemäß Patentanspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste ausgewählt sind aus Ethyl, Fluoralkyl, Butylpolyether, Allylpolyether, und Nonylphenylpolyether, Methylpolyether, styroloxid- und oder butylenoxidhaltigen Polyethern, Aminoalkoholen sowie Gemischen davon.
20. Verwendung von verzweigten Polyorganosiloxanen gemäß einem der Patentansprüche 17 bis 19 zur Ausrüstung von Textilien, als Additive für Kunststoffe, im Bautenfarbenbereich und/oder als Polyurethan-Schaumstabilisatoren.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen