

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**(51) Internationale Patentklassifikation** <sup>6</sup> :  
C08G 77/08, 77/10

A1

**(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:** WO 96/18670**(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum:** 20. Juni 1996 (20.06.96)**(21) Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP95/04793**(22) Internationales Anmeldedatum:** 6. December 1995 (06.12.95)**(30) Prioritätsdaten:**P 44 44 173.8 12. December 1994 (12.12.94) DE  
P 44 44 174.6 12. December 1994 (12.12.94) DE**(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):** HÜLS  
SILICONE GMBH [DE/DE]; D-01610 Nünchritz (DE).**(72) Erfinder; und****(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):** DITTRICH, Uwe [DE/DE];  
Lindenweg 11, D-01445 Radebeul (DE). RAUTSCHEK,  
Holger [DE/DE]; Justus-von-Liebig-Strasse 1, D-01612  
Nünchritz (DE). SCHICKMANN, Harald [DE/DE];  
Oberspaarer Strasse 6, D-01662 Meißen (DE).**(74) Anwalt:** ZÖLLNER, Gudrun; Hüls Silicone GmbH, GFB SI-  
FEA P, D-01610 Nünchritz (DE).**(81) Bestimmungsstaaten:** JP, US, europäisches Patent (AT, BE,  
CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
SE).**Veröffentlicht***Mit internationalem Recherchenbericht.***(54) Title:** METHOD FOR PREPARING ESSENTIALLY CYCLENE-FREE POLYORGANOSILOXANES AND ORGANOFUNCTIONAL SILOXANES**(54) Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON IM WESENTLICHEN CYCLENFREIEN POLYORGANO-SILOXANEN UND ORGANOFUNKTIONELLEN SILOXANEN**(57) Abstract**

The invention pertains to a process for preparing essentially cyclene-free polyorganosiloxanes of monomodal molecular weight distribution by reacting organosilicon compounds that have no condensable groups, in the presence of a catalyst that is exclusively conducive to equilibration and suppressive of cyclene formation. The resulting polyorganosiloxanes have a linear or branched structure. They can either be used immediately, for example as silicone rubbers and greases, as components in parting agents, impregnating agents, antifoaming agents, etc., or are starting compounds for producing organofunctionally modified polysiloxanes, which are obtained by hydrosilylation of the polyorganosiloxanes with hydrocarbons and/or organic polymers.

**(57) Zusammenfassung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen cyclenfreien Polyorganosiloxanen mit monomodaler Molekulargewichtsverteilung durch Umsetzung von Organosiliciumverbindungen, welche keine kondensationsfähigen Gruppen aufweisen, in Gegenwart eines ausschließlich die Äquilibration fördernden und die Cyclenbildung unterdrückenden Katalysators. Die erhaltenen Polyorganosiloxane weisen eine lineare oder verzweigte Struktur auf. Sie sind entweder sofort verwendbar, beispielsweise in Siliconkautschuken und -fetten, als Komponenten in Trennmitteln, in Imprägniermitteln, in Entschäumern, usw., oder sind Ausgangsverbindungen zur Herstellung von organofunktionell modifizierten Polysiloxanen, welche durch Hydrosilylierung der Polyorganosiloxane mit Kohlenwasserstoffen und/oder organischen Polymeren erhalten werden.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

**VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON IM WESENTLICHEN CYCLENFREIEN POLYORGANO-SILOXANE N UND ORGANOFUNKTIONELLE SILOXANEN.****5     Technisches Gebiet**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen cyclenfreien Polyorganosiloxanen mit monomodaler Molekulargewichtsverteilung durch Umsetzung von Organosiliciumverbindungen, welche keine kondensationsfähigen Gruppen aufweisen, in Gegenwart eines ausschließlich die Äquilibrierung fördernden und die Cyclenbildung unterdrückenden Katalysators. Die erhaltenen Polyorganosiloxane weisen eine lineare oder verzweigte Struktur auf. Sie sind entweder sofort verwendbar, beispielsweise in Siliconkautschuken und -fetten, als Komponenten in Trennmitteln, in Imprägniermitteln, in Entschäumern, usw., oder sind Ausgangsverbindungen zur Herstellung von organofunktionell modifizierten Polysiloxanen, welche durch Hydrosilylierung der Polyorganosiloxane mit Kohlenwasserstoffen und/oder organischen Polymeren erhalten werden.

20

**Stand der Technik**

Ein gebräuchliches Verfahren zur Herstellung von Polyorganosiloxanen ist die Ringöffnungspolymerisation von oligomeren cyclischen Siloxanen. Dieser Prozeß kann z. B. durch basische Katalysatoren beschleunigt werden. Beispiele dafür sind Tetramethylammoniumhydroxide (EP 492 662; Spinu, M. et al.: J. Polym. Sci. A, Polym. Chem. 29 657 (1991)), Cäsiumhydroxide (DE 26 19 187) oder Natrium- bzw. Kaliumhydroxid (US 4 122 247; Fish, D. et al.: Makromol. Chem. Macromol. Symp. 32 241 (1990)) sowie die davon abgeleiteten Silanolate und Siloxanolate. Bei diesem Prozeß verbleiben 10 bis 15 Gew.-% der cyclischen Ausgangsstoffe aufgrund des sich einstellenden thermodynamischen Gleichgewichtes im Endprodukt. Zur Herstellung von reinen Polyorganosiloxanen ist daher eine aufwendige Vakuumdestillation erforderlich, die insbesondere bei hochviskosen Produkten erhebliche technische Probleme aufwirft.

35

Auch bei Verwendung von sauren Katalysatoren zur Ringöffnungspolymerisation verbleiben Gleichgewichtscyclen im Produkt. Bei-

spiele für übliche saure Katalysatoren sind saure Ionenaustauscher bzw. sauer aktivierte Bleicherden (US 4 831 174), Trifluormethansulfonsäure (Penczek, S. et al.: Adv. Polym. Sci. 68/69 216 (1986)), und Phenyl dimethylsilylperchlorat (US 5 196 559).

5 Auch wenn die Polymerisation über einen ganz anderen Mechanismus, durch Gamma-Strahlen initiiert wird (Sigwalt, P. et al.: Makromol. Chem. Macromol. Symp. 32 217 (1990)) kann aufgrund der verbleibenden Cyclen auf einen Destillationsschritt nicht verzichtet werden.

10

Die Lage dieses sogenannten Äquilibriergleichgewichtes ist vom verwendeten Katalysator (Kendrick, T.C. et al. in "The Chemistry of Organosilicon Compounds" ed. by S. Patai and Z. Rappaport, J. Wiley & Sons Ltd. 1989, S. 1289), der Katalysatorkonzentration  
15 und auch von der Temperatur (Penczek, S. et al.: Adv. Polym. Sci. 68/69 216 (1986)) unabhängig.

Gleichgewichtscyclen sind als unabdingbar anzusehen, ihre Bildung ist dem Fachmann bekannt (Demby, D.H.: Chem. Ind. (Dekker)  
20 1993 43 183). Die zugrundeliegenden naturwissenschaftlichen Gesetzmäßigkeiten wurden sowohl theoretisch vom Nobelpreisträger P. Flory (J. Am. Chem. Soc. 88 3209 (1966)) als auch praktisch (Brown, J.F. et al. *ibid* 87 931 (1965)) untersucht.

25 Sollen Polyorganosiloxane hergestellt werden, welche keine flüchtigen Nebenprodukte bzw. unumgesetzten Ausgangsstoffe enthalten, dann ist die Reaktion so zu führen, daß das thermodynamische Gleichgewicht nicht erreicht, sondern die Produktzusammensetzung kinetisch kontrolliert wird.

30

Bekannt ist, daß die Polykondensation von hydroxyterminierten Polyorganosiloxanen kinetisch kontrolliert geführt werden kann. Typische Katalysatoren für diese Reaktion sind Alkylsulfonsäuren (EP 314 315), Trifluormethansulfonsäure (US 4 696 970), Alkali-  
35 borate (EP 382 367) und Phosphornitridhalogenide (DE 12 62 020, DE 22 29 514). Diese Verfahren setzen die Anwesenheit von kondensationsfähigen Gruppen sowie die Entfernung flüchtiger Nebenprodukte der Kondensation (z. B. Wasser) voraus. Bei ungeeigneter Verfahrensführung (zu langer Einwirkung des Katalysators)

besteht aber auch hierbei die Gefahr der Bildung von cyclischen oligomeren Siloxanen (DE 12 62 020).

5 Auch die Polymerisation von Cyclotrisiloxanen, die aufgrund der Ringspannung stark exotherm ist, kann bei Initiierung mit basischen Lithiumverbindungen kinetisch kontrolliert werden. Wird die Polymerisation rechtzeitig vor Einstellung des Äquilibrier-  
gleichgewichtes abgebrochen, gelingt es, Polyorganosiloxane mit einem so geringem Gehalt an cyclischen Siloxanen zu erhalten,  
10 daß ein Destillationsschritt nicht mehr erforderlich ist (EP 455 163, JP 02 289 623). Hierbei ist die Wahl der Ausgangsstoffe eingeschränkt, beispielsweise erlaubt es ein basischer Katalysator nicht, Polymere mit siliciumgebundenen Wasserstoff herzustellen. Außerdem verlangt die Verfahrensführung besondere Auf-  
15 merksamkeit zur Ermittlung des Zeitpunktes des Reaktionsabbruches.

Da es sich bei diesen bekannten, kinetisch kontrollierten Prozessen um Polykondensations- bzw. Polymerisationsreaktionen handelt, bei denen jegliche Äquilibrierung unterdrückt wird, gelingt es nicht, eine gleichmäßige Molekulargewichtsverteilung und eine gleichmäßige, statistisch kontrollierte Verteilung von end- oder seitenständigen funktionellen Gruppen zu erreichen, insbesondere, wenn von Siloxanen mit verschiedenen end- und/oder  
25 seitenständigen funktionellen Gruppen oder verschiedenen Molekulargewichten ausgegangen wird. Mit den bisher bekannten Verfahren und Katalysatoren werden einheitlich aufgebaute Organosiloxane nur erhalten, wenn das Äquilibriergleichgewicht erreicht ist, und damit auch die sich gesetzmäßig bildenden oder ver-  
30 bleibenden Gleichgewichtscyclen vorhanden sind. Das bedeutet, daß in vielen Fällen ein zusätzlicher, kostenaufwendiger Destillationsschritt erforderlich ist, um die Cyclen zu entfernen. Die damit verbundene thermische Belastung kann für das Produkt problematisch sein, beispielsweise, wenn siliziumgebundene Wasserstoffatome oder Vinylgruppen im Polymer enthalten sein sollen,  
35 welche thermisch nicht hochbelastbar sind.

Einheitlich aufgebaute Siloxane sind für viele Anwendungen erwünscht, z. B. wenn Si-H-Gruppen in Polyorganosiloxane einge-

bracht werden sollen, die zu speziellen, wie beispielsweise zu polyetherfunktionellen Polyorganosiloxanen umgesetzt werden, oder wenn eine statistisch kontrollierte Verteilung von Trimethylsiloxy- und Dimethylvinylsiloxyendgruppen zur Synthese spezieller Polymere benötigt wird.

Die Synthese organofunktionell modifizierter Polysiloxane ist bekanntermaßen ein mindestens zweistufiger Prozeß. Dabei schließt sich der Herstellung eines Si-H-Bindungen enthaltenden Siloxanes im ersten Schritt, die Funktionalisierung dieses Siloxans mit den vielfältigsten organischen Resten, gewöhnlich durch Hydrosilylierung mit den entsprechenden ungesättigten, funktionellen oder nicht funktionellen, organischen Verbindungen, üblicherweise in Gegenwart von Platin oder Rhodiumverbindungen als Katalysator, an. Dieser prinzipielle Syntheseweg und die damit erhältlichen modifizierten Polysiloxane sind vielfach beschrieben worden (z. B. J. W. Adams in "Surf. Phenom. and Additives in Water-Based Coatings and Printing Technology", Plenum Press New York 1991, 73 - 82).

Der für die Struktur und damit letztendlich der Wirksamkeit der organofunktionell modifizierten Polysiloxane in den vielfältigsten Anwendungen entscheidende Schritt ist die Synthese des wasserstofffunktionellen Polysiloxans in der 1. Stufe. Verbleiben entsprechend dem Stand der Technik cyclische Siloxane im Produkt, vermindern sie dessen Wirksamkeit oder müssen durch aufwendige Vakuumdestillationen entfernt werden. Auf Grund geringer Mengen an verbleibenden Katalysatoren und damit einem kaum erreichbaren idealen pH-Wert von 7 kommt es bei den genannten Destillationen zu Nebenreaktionen unter H<sub>2</sub>-Abspaltung und Bildung unerwünschter Silanol-Gruppen, die über Nebenreaktionen letztendlich die Eigenschaften, das Verhalten und die Wirksamkeit der in der Folgereaktion hergestellten organofunktionell modifizierten Polysiloxane negativ beeinflussen. Unabhängig davon ist eine Destillation, beispielsweise sehr viskoser wasserstofffunktioneller Polysiloxane, äußerst problematisch.

Es war daher höchst wünschenswert, ein Verfahren zu entwickeln, welches es gestattet, Polyorganosiloxane mit einer einheitlichen

Molekulargewichtsverteilung durch Äquilibrierung, in einem Schritt und im wesentlichen cyclenfrei herzustellen.

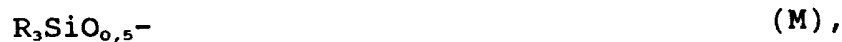
### Darstellung der Erfindung

- 5 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen cyclenfreien Polyorganosiloxanen mit einer monomodalen Molekulargewichtsverteilung und einer statistischen Verteilung vorhandener funktioneller Gruppen durch Äquilibrierung.
- 10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Herstellung von organofunktionell modifizierten Polysiloxanen, wobei die in einer ersten Stufe durch Äquilibrierung hergestellten, im wesentlichen cyclenfreien, wasserstofffunktionellen Polyorganosiloxane mit Kohlenwasserstoffen und/oder organischen Polymeren in Gegen-
- 15 wart eines Hydrosilylierungskatalysators umgesetzt werden.

Erfindungsgemäß werden zwei oder mehrere Organosiloxane und/oder Polyorganosiloxane der allgemeinen Formel



- 20 welche mindestens eine Siloxygruppe der allgemeinen Formel



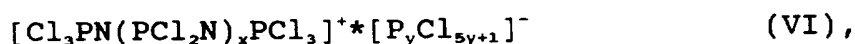
und mindestens eine Siloxygruppe der allgemeinen Formel



- 25 wobei R gleiche oder verschiedene, gesättigte und/oder ungesättigte, substituierte und/oder unsubstituierte, einwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff bedeutet, mit der Maßgabe, daß nur ein Wasserstoff pro Silicium gebunden ist, und a ganze oder gebrochene Zahlen größer 1, vorzugsweise 1,8 bis 2,2, annimmt, jedoch keine nennenswerten
- 30 Mengen an kondensationsfähigen Gruppen enthalten, in Gegenwart eines ausschließlich die Äquilibrierung fördernden und die Cyclenbildung unterdrückenden Katalysators umgesetzt.

- 35 Als ausschließlich die Äquilibrierung von linearen und/oder verzweigten Polyorganosiloxanen fördernde und die Cyclenbildung unterdrückende Katalysatoren werden bevorzugt Phosphornitrilchlorid oder dessen Umsetzungsprodukte eingesetzt.

Das verwendete Phosphornitrilchlorid besteht im wesentlichen aus Verbindungen bzw. Gemischen dieser Verbindungen der allgemeinen Formel



5 worin x eine ganze Zahl größer/gleich 0 und y = 0 oder 1 bedeutet. Es wird beispielsweise erhalten durch Reaktion von 2 Mol Phosphorpentachlorid mit 1 Mol Ammoniumchlorid gem. US 3 839 388 und üblicherweise gelöst in Methylenchlorid eingesetzt.

10 Ebenfalls mit guten Ergebnissen als Katalysator einsetzbar sind Umsetzungsprodukte des Phosphornitrilchlorides, beispielsweise das Umsetzungsprodukt von Phosphornitrilchlorid mit Verbindungen der allgemeinen Formel



15 worin R<sup>1</sup> unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene, substituierte und/oder unsubstituierte, ungesättigte und/oder gesättigte einwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff mit der Maßgabe, daß an jedem Siliciumatom nur ein Wasserstoffatom gebunden ist, bedeutet und n  
20 einen Wert zwischen 0 und 500 annimmt, wobei es möglich ist, sich während der Umsetzung bildende, leichtflüchtige, Chlor enthaltende Silicium-Verbindungen vollständig oder teilweise abzutrennen. Phosphornitrilchlorid ist mit der Verbindung der allgemeinen Formel (II) in jedem Verhältnis umsetzbar.

25

Es ist weiterhin möglich, das Phosphornitrilchlorid gemäß DE 42 21 854, in Säurechloriden gelöst, einzusetzen, bzw. durch Umsetzung von Phosphorpentachlorid und Ammoniumchlorid in Säurechloriden als Lösemittel herzustellen. Dabei kann ein Teil oder das  
30 gesamte Phosphornitrilchlorid auch als Umsetzungsprodukt mit dem Säurechlorid vorliegen. Die katalytische Aktivität des Phosphornitrilchlorides wird dabei nicht beeinträchtigt. Erfolgt die Herstellung in Gegenwart von Phosphoroxychlorid, entstehen durch den teilweisen Einbau des Phosphoroxychlorides auch sauerstoffhaltige Nebenprodukte, die die katalytische Wirkung ebenfalls  
35 nicht mindern, so daß auf eine aufwendige Isolierung der einzelnen Phosphornitrilchloride verzichtet werden kann.



Als weiterer ausschließlich die Äquilibrierung von linearen und/oder verzweigten Polyorganosiloxanen fördernde und die Cyclenbildung unterdrückende Katalysatoren können Verbindungen der allgemeinen Formel



wobei  $R^2$  Perfluoralkyl- und/oder Perfluoralkylenreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und  $Y$  Hydroxy-, Halogen- oder  $R^2SO_2O$ -Reste bedeutet, eingesetzt. Beispielsweise kann der Rest  $R^2$  in der Verbindung der allgemeinen Formel (III) ein Perfluoralkyl- und/oder  
 10 Perfluoralkylenrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sein. Bevorzugt sind Perfluoralkylsulfonsäuren sowie deren Säurehalogenide und/oder deren Säureanhydride, wie z. B. Nonafluorobutylsulfonsäure, Pentafluoroethylsulfonsäureanhydrid, das gemischte Anhydrid aus Trifluormethansulfonsäure und Heptafluoropropylsulfonsäure, Trifluormethansulfonsäurechlorid und Trifluormethansäurefluorid. Besonders bevorzugt ist die relativ leicht zugängliche  
 15 Trifluormethansulfonsäure.

Es ist zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens auch möglich, den Katalysator an einen festen Träger zu adsorbieren. Die  
 20 Verbindung der allgemeinen Formel (III) kann auch chemisch gebunden sein, z. B. durch Pfropf- oder Copolymerisation einer Verbindung, in welcher der Rest  $R^3$  ungesättigt ist, mit perfluorierten Olefinen oder anderen ungesättigten Verbindungen bzw.  
 25 Polymeren, und z. B. in Form einer Polymermembran verwendet werden.

Weiterhin können als Katalysatoren, welche ausschließlich die Äquilibrierung fördern und die Cyclenbildung unterdrücken, Silane und Siloxane mit Perfluoralkylsulfonsäureestergruppen eingesetzt  
 30 werden. Diese sind beispielsweise herstellbar durch Umsetzung von Perfluoralkylsulfonsäuren mit cyclischen und/oder linearen Siloxanen oder durch Umsetzung von Silanolen und/oder Siloxanolen mit Perfluoralkylsulfonsäuren, Perfluoralkylsulfonsäurehalogeniden und/oder Perfluorsulfonsäureanhydriden.  
 35

Die eingesetzten Polyorganosiloxane (allgemeine Formel (I)) entsprechen bevorzugt Verbindungen der allgemeinen Formel



und bestehen im wesentlichen aus linearen, durch monofunktionelle Einheiten terminierten Polyorganosiloxanen. Diese können aber auch gewollt oder als Verunreinigung tri- und tetrafunktionelle Einheiten enthalten. Der Wert  $m$  in Formel (VII) bestimmt die Viskosität der Polyorganosiloxane, welche vorzugsweise im Bereich von 0,65 bis 5 000 000  $\text{mm}^2/\text{s}$ , vorzugsweise im Bereich von 10 bis 1 000 000  $\text{mm}^2/\text{s}$ , liegt.

Beispiele für die Reste R sind n-Alkylreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Hexyl-, Cyclohexyl-; iso-Alkylreste mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen wie Isopropyl- und Isoamylreste; Alkylreste mit tertiären Kohlenstoffatomen wie tert-Butyl- und tert-Pentyl-; ungesättigte Kohlenwasserstoffreste wie Vinyl-, Allyl-, Methacroyl- und Hexenylreste, aromatische Kohlenwasserstoffreste wie z.B. Phenyl-, Naphthyl-, Anthrylreste; Alkylarylreste, bei denen das Silicium entweder an einem aromatischem Kohlenstoffatom, wie z.B. bei Tolyresten oder an einem aliphatischem Kohlenstoffatom, wie z.B. bei Benzylresten gebunden ist; sowie substituierte Kohlenwasserstoffreste, wie z.B. Trifluorpropyl-, Cyanoethyl-, Alkoxyaryl-, Alkoxyalkyl- und Halogenarylreste. Besonders bevorzugt als Reste R sind Methyl-, Phenyl-, Vinyl- und Wasserstoffreste.

Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind weiterhin Polydimethylsiloxane mit Trimethylsiloxyendgruppen, Polydimethylsiloxane mit Dimethylvinylsiloxyendgruppen, Polydimethylsiloxane mit Dimethylhydrogensiloxyendgruppen, Polymethylhydrogensiloxane mit Trimethylsiloxyendgruppen und/oder Dimethylhydrogensiloxyendgruppen, Polyorganosiloxane mit seitenständigen und/oder endständigen ungesättigten Kohlenwasserstoffgruppen sowie Hexamethyldisiloxan bzw. Disiloxane mit Dimethylvinyl- oder Dimethylhydrogenendgruppen.

Die Umsetzung einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel (I) erfolgt bei Temperaturen im Bereich bis 250 °C, vorzugsweise von 10 bis 120 °C. Die erforderlichen Reaktionszeiten sind von der Temperatur und der Katalysatorkonzentration abhängig und liegen zwischen 0,5 Minuten und 20 Stunden, üblicherweise zwischen 1 Minute und 5 Stunden. Die Katalysatorkonzentra-

tion kann 0,1 bis 100 Gew.-ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der Ausgangsstoffe betragen. Vorzugsweise wird der Katalysator in Konzentrationen von 5 bis 20 Gew.-ppm eingesetzt.

5 Üblicherweise wird der Katalysator nach der Umsetzung deaktiviert und/oder abgetrennt. Die Abtrennung kann z. B. durch Abdestillation erfolgen, wenn der Katalysator, wie beispielsweise Trifluormethansulfonsäure, flüchtig ist. Eine Möglichkeit der Desaktivierung ist die Neutralisation z. B. mit Alkalihydroxi-  
10 den, Alkalisilanolaten, Alkalisiloxanolaten, Lithiumalkylen, Aminen, Aminosiloxanen, Epoxiden, Vinylethern oder festen basischen Stoffen wie Alkaliphosphaten, Alkali- oder Erdalkalicarbonaten oder Magnesiumoxid. Ist der Katalysator an einen Träger fixiert, so ist eine einfache mechanische Abtrennung möglich.

15 Vorzugsweise werden als Verbindungen der Formel (I) niedrigviskose Polymere mit höher- bzw. hochviskosen Polymeren zu Polyorganosiloxanen mit statistisch verteilten seiten- und/oder endständigen Gruppen umgesetzt, deren mittleres Molekulargewicht  
20 zwischen denen der Ausgangsstoffe liegt. Ein Beispiel dafür ist die Herstellung von Polymeren mit einer statistisch kontrollierten Verteilung von Trimethylsiloxy- und Dimethylvinylsiloxyendgruppen aus trimethylsiloxyterminierten Polydimethylsiloxanen und dimethylvinylsiloxyterminierten Polydimethylsiloxanen. Der-  
25 artige Verbindungen können zu speziellen verzweigten Siloxanen umgesetzt werden, die z. B. als Bestandteil von Siliconkautschuken, Silicongelen oder von Entschäumern verwendet werden können.

Die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahren kann auch dort  
30 vorteilhaft sein, wo spezielle Polymere aus Standardpolymeren hergestellt werden sollen und keine separate Anlage mit einer Destillationsmöglichkeit zur Verfügung steht. Das erfindungsgemäße Verfahren ist in einfachen Rührkesseln ohne Vakuumanschluß und ohne Destillationsvorlage mit Kühler durchführbar, da beim  
35 erfindungsgemäßen Verfahren keine flüchtigen cyclischen Siloxane entstehen, die abdestilliert werden müssen.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt natürlich auch eine kontinuierliche Arbeitsweise. Werden die beiden zu äquilibrierenden

- Komponenten und der Katalysator durch einen beheizbaren statischen Mischer geführt und anschließend ebenfalls in einem statischen Mischer neutralisiert, ist es möglich, in Abhängigkeit von der Art und Menge der Ausgangsstoffe verschiedenste Polymere herzustellen. Außerdem ist dieser Prozeß, beispielsweise durch Einsatz eines Prozeßviskosimeters, sehr gut steuerbar, d. h., bei konstanter Viskosität hat sich das molekulare Gleichgewicht eingestellt und die Umsetzung ist beendet.
- 10 Da die als Ausgangsstoffe verwendeten Polyorganosiloxane keine kondensationsfähigen Gruppen enthalten, sind siliciumgebundene Alkoxy- oder Hydroxygruppen nur als technisch nicht vermeidbare Verunreinigung im Spurenbereich enthalten. Die Umsetzung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) erfolgt demnach durch
- 15 reine Äquilibrierungsreaktionen, wobei eine statistische Verteilung von end- und/oder seitenständigen funktionellen Gruppen erreicht wird, ohne daß die nach der Ansicht der Fachwelt zwangsweise auftretenden cyclischen Siloxane entstehen.
- 20 Der Effekt der Unterdrückung der Cyclenbildung bei der Äquilibrierung bzw. die Suche nach geeigneten Verbindungen, welche die Äquilibrierung von unterschiedlichen Siloxanen, nicht jedoch die Cyclenbildung katalysieren, ist bisher nicht beschrieben worden. In allen zugänglichen Schriften zum Stand der Technik wird die
- 25 Cyclenbildung als normale, zu akzeptierende Nebenerscheinung bei der Herstellung von Siloxanen erwähnt.
- Verbindungen der allgemeinen Formel (III) sind beispielsweise als Katalysatoren für Polymerisationen von Siloxanen, immer verbunden mit der Bildung von Gleichgewichts-Cyclen, bekannt.
- 30 Phosphornitrilchlorid wird in der Literatur (W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone" Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße 1968, S. 179) als reiner Polykondensationskatalysator beschrieben und seine Wirkungsweise nur auf silanolhaltige Siloxane beschränkt.
- 35

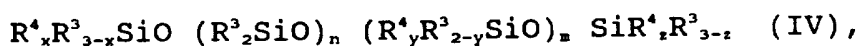
Es war demnach vollkommen überraschend, daß es möglich ist, die Äquilibrierung von Organosiloxanen, die keine kondensationsfäh-

higen Gruppen enthalten, in einer Weise zu katalysieren, daß keine oligomeren cyclischen Organosiloxane gebildet werden. Es war weiterhin überraschend, daß Verbindungen aufgefunden werden konnten, die ausschließlich die Äquilibrierung, jedoch nicht die  
 5 Cyclenbildung katalysieren.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Polyorganosiloxane weisen eine große Einheitlichkeit hinsichtlich Molekulargewichtsverteilung und statistischer Verteilung der funktionellen Gruppen auf. Mischt man beispielsweise zwei sich in ihrer Viskosität genügend stark unterscheidende  $\alpha, \omega$ -Bis(trimethylsiloxy)polydimethylsiloxane miteinander, kann man mittels GPC (Gelpermeationschromatografie) an diesem Gemisch ein Verhältnis von Gewichts- zu Zahlenmittel des mittleren Molekulargewichtes  
 10 (Dispersität oder Molekulargewichtsverteilung MWD) messen, das größer als das der Ausgangskomponenten ist. Die nach Zugabe des Katalysators beobachtete Abnahme der Dispersität über die Zeit zeigt, daß eine Äquilibrierungsreaktion abläuft. Ergebnis dessen ist eine Molekulargewichtsverteilung, wie sie auch durch herkömmliche Polymerisations/Äquilibrierungsreaktionen erreicht  
 15 wird. Gegenüber dem bekannten Stand der Technik verläuft diese Äquilibrierung jedoch ohne Bildung von nennenswerten Konzentrationen an cyclischen Siloxanen.

25 Eine bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Herstellung von Polyorganosiloxanen mit statistisch verteilten seitenständigen siliziumgebundenen Wasserstoffatomen aus trialkylsiloxyterminierten Polyorganosiloxanen und dem nichtflüchtigen Anteil des Hydrolysates aus Triorganochlorsilanen und  
 30 Organodichlorsilanen. Derartige Polyorganosiloxane werden zum Beispiel als Vernetzer für additionsvernetzenden Siliconkautschuk oder als Ausgangsstoff für die Herstellung spezieller organomodifizierter Polyorganosiloxane verwendet.

35 Organofunktionell modifizierte Polysiloxane der allgemeinen Formel



wobei  $R^3$  gleiche und/oder verschiedene, substituierte und/oder unsubstituierte, gesättigte und/oder ungesättigte einwertige Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,  $-(R^3_2SiO)-$ ,  $-(R^4_yR^3_{2-y}SiO)-$  und/oder  $-(R^4_xR^3_{3-x}SiO)-$  Gruppen, sowie  $R^4$  gleiche und/oder verschiedene, substituierte und/oder unsubstituierte, gesättigte und/oder ungesättigte, verzweigte und/oder unverzweigte Kohlenwasserstoffe und/oder organische Polymere mit 1 bis 500 Kohlenstoffatomen oder R bedeuten, n Werte von 1 bis 5000 und m Werte von 1 bis 1000 annehmen und x, y, z entweder 0 oder 1 bedeuten, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Parameter x, y oder z den Wert 1 annimmt, werden erhalten durch Umsetzung

(a) von, in einer vorgelagerten Stufe wie beschrieben hergestellten, im wesentlichen cyclenfreien Polyorganosiloxanen, welche mindestens einen siliciumgebundenen Wasserstoff enthalten, mit

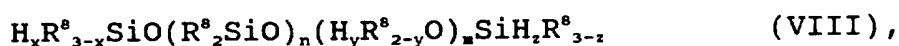
(b) einem oder mehreren, Hydrosilylierungsreaktionen zugänglichen, ungesättigten, substituierten und/oder unsubstituierten, verzweigten und/oder unverzweigten Kohlenwasserstoffen und/oder organischen Polymeren mit 1 bis 500 Kohlenstoffatomen, in Gegenwart

(c) eines üblichen Hydrosilylierungskatalysators.

Die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I), (II) und (III) sollten als ungesättigte Kohlenwasserstoffreste R,  $R^1$  sowie  $R^2$  nur solche ungesättigten Gruppen enthalten, die der Hydrosilylierungsreaktion in Gegenwart der jeweils eingesetzten Hydrosilylierungskatalysatoren nicht oder nur wenig zugänglich sind oder diese nicht durch Desaktivierung des Katalysators, beispielsweise durch Komplexbildung oder Vergiftung, behindern oder unterbinden. Zulässig sind in fast allen Fällen Arylreste, wie Phenyl-, Naphthyl-, oder Anthrylgruppen, Alkylarylreste, wie Tollyl-, Ethylphenyl- oder Mesitylgruppierungen, aber auch ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppen, in denen die Doppel- oder Dreifachbindung durch sterische, induktive oder mesomere Effekte nicht oder nur wenig hydrosilylierbar ist. Das betrifft beispielsweise 1-Phenyl-cyclohexenylgruppen, mit sterisch anspruchsvollen Gruppen, wie tertiär Butyl- oder Isopropylfragmenten, substituierte Vinyl- oder Allylreste, aber auch z. B. durch

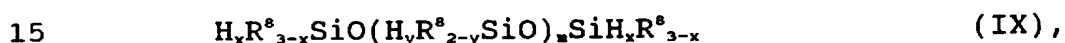
Elektronendonatoren delokalisierte Doppelbindungen in Vinyl- oder Allylaminen.

Die eingesetzten Polyorganosiloxane (allgemeine Formel (I)) entsprechen hierbei bevorzugt der allgemeinen Formel



wobei  $R^8$  gleich oder verschieden entweder  $R^3$ ,  $-(-H_yR^3_{2-y}SiO)-$  und/oder  $-(-H_xR^3_{3-x}SiO)-$ -Gruppierungen darstellt und  $R^3$ ,  $n$ ,  $m$ ,  $x$ ,  $y$  und  $z$  die in der allgemeinen Formel (IV) angegebene Bedeutung besitzen.

Vorzugsweise werden die Polyorganosiloxane der allgemeinen Formel (VIII) hergestellt durch Reaktion eines oder mehrerer wasserstofffunktioneller Polyorganosiloxane der allgemeinen Formel



wobei  $R^8$ ,  $m$ ,  $x$  und  $y$  die oben angegebene Bedeutung besitzen, mit einem oder mehreren Polyorganosiloxanen der allgemeinen Formel



wobei  $R$  und  $n$  die oben angegebene Bedeutung besitzen, in Gegenwart eines Katalysators mit der Maßgabe, daß keine oder nur geringste Mengen an Cyclosiloxanen gebildet werden.

Beispiele für die Reste  $R^8$  sind  $n$ -Alkylreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Hexyl-, Cyclohexyl-; iso-Alkylreste mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen wie Isopropyl- und Isoamylreste; Alkylreste mit tertiären Kohlenstoffatomen wie tert-Butyl- und tert-Pentyl-; aromatische Kohlenwasserstoffreste wie z.B. Phenyl-, Naphtyl-, Anthrylreste; Alkylarylreste, bei denen das Silicium entweder an einem aromatischem Kohlenstoffatom, wie z.B. bei Tolyresten oder an einem aliphatischem Kohlenstoffatom, wie z.B. bei Benzylresten gebunden ist; sowie substituierte Kohlenwasserstoffreste, wie z.B. Trifluorpropyl-, Cyanoethyl-, Alkoxyaryl-, Alkoxyalkyl- und Halogenarylreste. Besonders bevorzugt als Reste  $R^8$  sind Methyl-, Phenyl- und Wasserstoffreste.

Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel (VIII) sind Polydimethylsiloxane mit Trimethylsiloxyendgruppen, Polydimeth-

ylsiloxane mit Dimethylhydrogensiloxyendgruppen, Polymethylhydrogensiloxane mit Trimethylsiloxyendgruppen und/oder Dimethylhydrogensiloxyendgruppen, Polydiorganosiloxane mit seitenständigen und/oder endständigen gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen.

5

Als unter (b) aufgeführte Kohlenwasserstoffe und/oder Polymere werden bevorzugt Verbindungen eingesetzt, die mindestens eine olefinische Doppelbindung und/oder Dreifachbindung enthalten und/oder zur Gruppe der Carbonyl-, Carbonylanalogen und/oder heteroanalogen Carbonylverbindungen gehören. Beispielsweise enthalten die Kohlenwasserstoffe mindestens eine Vinyl- und/oder Allylgruppe und sind ausgewählt aus der Gruppe der ungesättigten Kohlenwasserstoffe und/oder der halogen-, epoxy-, ether-, alkoxo-, carboxy-, acryl-, aryl-oxy-, methacryl-, methacryloxy- bzw. stickstofffunktionellen Kohlenwasserstoffe. So ist es möglich, daß die unter (b) angeführten Kohlenwasserstoffe endständige aliphatische und/oder aromatische Olefine mit 3 bis 40, vorzugsweise 8 bis 25 Kohlenstoffatomen, ungesättigte Fettsäuren oder deren Derivate sind. Selbstverständlich können auch ungesättigte siliciumorganische Verbindungen, wie z. B. Methacroylpropyltrialkylsilane oder -siloxane als Verbindung (b) eingesetzt werden.

10

15

20

Weiterhin können die unter (b) aufgeführten Kohlenwasserstoffe und/oder Polymere, allylierte Polyether der allgemeinen Formel

$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{-O-R}^5\text{-})_n-(\text{-O-R}^6\text{-})_m\text{OR}^7 \quad (\text{V}) \text{ sein,}$$

wobei  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  unabhängig voneinander, verzweigte und/oder unverzweigte Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sowie  $\text{R}^7$  entweder  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$  oder Wasserstoff bedeuten und  $n$  und  $m$  die oben angegebenen Werte annehmen.

25

30

Als Hydrosilylierungskatalysator werden Metalle und/oder Verbindungen der Metalle der 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, beispielsweise Hexachloroplatinsäure, gelöst in Alkoholen, vorzugsweise in Isopropanol (Speier-Katalysator) oder in Ethanol (Lamoreaux-Katalysator) oder in protischen, unpolaren Kohlenwasserstoffen, wie Toluol, Benzol, Hexan oder Xylol, Vinylsiloxan-Platin-Komplexe (Karstedt-Katalysatoren) oder Rhodium-Komplexe, wie Rhodium-chloro-triphenylphosphin-Komplexe (Wil-

35



kinson-Katalysatoren) eingesetzt. Es ist auch möglich, den Platinkatalysator auf einem Träger fixiert, z. B. in kolloidaler Form auf Aktivkohle, zu verwenden. Unabhängig davon können als Hydrosilylierungskatalysatoren aber auch Verbindungen der Metalle Pd, Co, Ni, Ru, Cu, Ir, Fe, Mo, W, Os, Cr, Zr und Ti eingesetzt werden. Ebenso ist es möglich, zur Steuerung der Reaktionsgeschwindigkeit bekannte Inhibitoren, wie z. B. Dialkylmaleat oder Alkinole, einzubeziehen. Die verwendete Katalysatormenge beträgt 0,1 bis 100 ppm, bevorzugt 5 bis 50 ppm, bezogen auf die Summe der Mengen von (a) und (b).

Die Umsetzung der Polyorganosiloxane (a) mit den Kohlenwasserstoffen und/oder organischen Polymeren (b) in Gegenwart des Hydrosilylierungskatalysators (c) erfolgt durch Mischen von (a) und (b) und Zusatz des Katalysators. Die Reihenfolge der Zugabe ist meist nicht wesentlich. Sind die Verbindungen (a) und (b) nicht miteinander mischbar bzw. ist die Mischungsviskosität zu hoch, ist es sinnvoll, ein Lösungsmittel bzw. einen Lösungsvermittler einzusetzen. Dazu wird der unter (b) im Hauptanspruch beschriebene ungesättigte Kohlenwasserstoff gewöhnlich in einer Lösung eines aprotischen Lösemittels, wie gesättigte Kohlenwasserstoffe, Benzol, Toluol oder Xylol vorgelegt und das wasserstofffunktionelle Polyorganosiloxan der allgemeinen Formel (II) sowie der jeweilige Katalysator zugegeben. Diese Zusätze dürfen selbstverständlich den Reaktionsverlauf nicht negativ beeinflussen - bewährt haben sich dafür aromatische Kohlenwasserstoffe, wie insbesondere Toluol.

Das Verhältnis von (a) zu (b) ist abhängig vom angestrebten Produkt der allgemeine Formel (IV). Bevorzugt und um unerwünschte Nebenreaktionen auszuschließen, wird ein etwa äquimolares Verhältnis von siliciumgebundenen Wasserstoffatomen zu ungesättigten Gruppierungen gewählt. Es ist jedoch möglich, daß (a) oder (b) im Überschuß vorliegen.

Die Temperaturen während der Umsetzung betragen bis zu 200 °C, wobei Temperaturen von 20 bis 150 °C, beispielsweise von 50 bis 120 °C, bevorzugt sind. Die Reaktion führt nach ca. 1 min bis 20 h zu einem Umsetzungsgrad größer als 95 %, was an der Menge des

noch basisch abspaltbaren Wasserstoffes aus verbleibenden H-Si-Gruppierungen einfach zu bestimmen ist.

Die erfindungsgemäß hergestellten organofunktionell modifizierten Polysiloxane finden vielfältige Verwendung. Weisen die organofunktionell modifizierten Polysiloxane z. B. Aminogruppen auf, können sie zur Imprägnierung von Textilien eingesetzt werden. Dazu werden bevorzugt unter Quaternierung des Aminstickstoffes mit organischen Säuren, wie z. B. Essigsäure, und bei Verwendung zusätzlicher grenzflächenaktiver Stoffe, Emulsionen bzw. Mikroemulsionen hergestellt, die nach Verdünnung und eventuellem Zusatz weiterer Komponenten (Katalysator, Vernetzer) als Imprägnierbad dienen können. Eine Anwendung in Form einer Lösung ist ebenfalls möglich.

15

Erfindungsgemäß hergestellte Polysiloxane, die lange Alkyl-, Alkylaryl- und/oder Polyethergruppen tragen, können als Trennmittel, Entschäumer oder Emulgatoren verwendet werden. Werkstücke, die mit solchen Polysiloxanen in Kontakt kommen, können später lackiert oder verklebt werden, ohne daß sie die typischen Silicondeffekte, wie z. B. "Fischaugen", aufweisen.

20

Langalkyl- bzw langalkylarylsubstituierte Polysiloxane können beispielsweise als Emulgatoren eingesetzt werden, wenn Mineralöle in Siliconölen emulgiert werden sollen. Tragen die erfindungsgemäß hergestellten Polysiloxane Polyethergruppen, eignen sie sich hervorragend als Emulgatoren für wäßrige Medien, z. B. für die Herstellung von Entschäumerdispersionen.

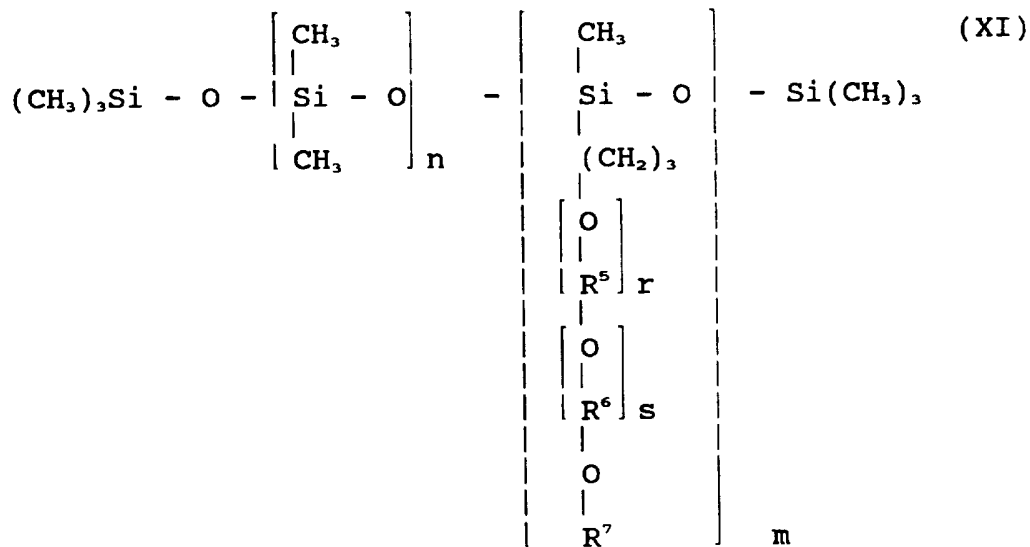
25

Ein besonders bevorzugtes Anwendungsgebiet polyethermodifizierter Polysiloxane ist die Verwendung zur Stabilisierung von Poolschäumen. Eingesetzt werden können dazu beispielsweise Polysiloxane der allgemeinen Formel

30

35

17



5  
10  
15

wobei R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, n und m die obengenannte Bedeutung besitzen so-  
wie r die Werte von n und s die Werte von m annimmt. Diese Ver-  
bindungen stellen hochwirksame Stabilisatoren für Polyurethan-  
schäume dar. Anhand der empfindlichen PUR-Hart- und -Weich-  
schaumsysteme wird die erhöhte Wirksamkeit der erfindungsgemäß  
hergestellten polyethermodifizierten Polysiloxane gegenüber dem  
Stand der Technik ausgezeichnet demonstriert. Dazu wird die Po-  
lyolkomponente mit einer di- und/oder polyfunktionellen Isocya-  
natgruppe in Gegenwart von Katalysatoren und Treibmitteln sowie  
gegebenenfalls üblichen Antioxidantien und Flammschutzmitteln  
umgesetzt. Als Treibmittel können Wasser, flüchtige organische  
Verbindungen, wie Pentane oder auch Fluorkohlenwasserstoffe oder  
deren Gemische verwendet werden. Beispiele für die Polyolkompo-  
nente sind Alkylenoxidaddukte von polyfunktionellen Alkoholen,  
von nichtreduzierend wirkenden Kohlenhydraten (z. B. nichtredu-  
zierend wirkende Zucker) oder von deren Derivaten, wie Glycosi-  
den, oder von polyfunktionellen Phenolen. Aber auch niedermole-  
kulare polyfunktionelle Alkohole, wie Glycerol oder Ethylengly-  
col, können verwendet werden. Durch den Einsatz von Gemischen  
verschiedener Polyole gelingt es, die physikalischen Eigenschaf-  
ten gezielt zu beeinflussen.

40

**Ausführungsbeispiele**

Alle Viskositätsangaben beziehen sich auf 25°C.

45

**Herstellung der Katalysatoren**

Phosphornitrilchlorid A

Das als Ausgangsprodukt eingesetzte Phosphornitrilchlorid A (PN-A) wurde in Anlehnung an US 3 839 388 wie folgt hergestellt:  
In einem 1,5 l-Sulfierkolben, ausgestattet mit Rührer, Prahlaufsatz, Thermometer, Tropftrichter und Intensivkühler, wurden  
5 99,1 g 1,2,3-Trichlorpropan, 3,8 g Ammoniumchlorid und 32,8 g Phosphorpentachlorid während 30 min bei Raumtemperatur durch intensives Rühren miteinander vermischt. Unter ununterbrochenem Rühren wurde das Reaktionsgemisch zunächst 6 h lang auf 130 °C  
10 und danach weitere 6 h lang auf 150 °C erhitzt. Die bei der Reaktion entstehenden 13,7 g Chlorwasserstoff wurden in einer nachgeschalteten und mit Wasser gefüllten Waschflasche absorbiert. Nach beendeter Reaktion und Abkühlung des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur wurde bei einem Druck von 5 mbar und  
15 bis zu einer Sumpftemperatur von 130 °C das Lösemittel abdestilliert. Die erhaltenen 20 g Phosphornitrilchlorid entsprachen der allgemeinen Formel  $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}(-\text{PCL}_2=\text{N}-)_x\text{PCL}_3]^{+*}[\text{P}_y\text{Cl}_{5y+1}]^{-}$ , worin x eine ganze Zahl größer/gleich 0 und y = 0 oder 1 bedeutet. Zur weiteren Umsetzung konnte beliebig, z.B. mit Methylenchlorid, verdünnt werden.  
20

Phosphornitrilchlorid B

Das als Ausgangsprodukt eingesetzte Phosphornitrilchlorid B (PN-B) wurde in Anlehnung an DE 42 21 854 wie folgt hergestellt:  
25 200 g Phosphorpentachlorid und 25 g Ammoniumchlorid wurden in 1 l Phosphoroxychlorid 30 h unter Feuchtigkeitsausschluß unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde der in der Kälte ausgefallene Rückstand abgetrennt und die klare Lösung im Vakuum eingedunstet. Es wurde eine gelbe, wachsartige Masse erhalten  
30

Katalysatoren I und II

Jeweils 5,6 g PN-A bzw. PN-B wurden mit 3,53 g Tris(trimethylsilyl)phosphat vermischt und 0,5 h bei einer Temperatur von 60 °C gerührt. Die Reaktionsprodukte wurden mit jeweils 1110,9 g  
35 eines Gemisches aus cyclischen Polydimethylsiloxanen, das als Hauptkomponente Octamethylcyclotetrasiloxan enthielt, vermischt. Die erhaltenen Produkte, im weiteren mit Katalysator I (hergestellt aus PN-A) und Katalysator II (hergestellt aus PN-B) bezeichnet, sind anwendungsfertige Katalysatoren, wobei die Kon-

zentration des umgesetzten Phosphornitrilchlorides 0,5 Gew.-% beträgt.

### Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

5

#### Beispiel 1

Je 100 g eines Polydimethylsiloxanes mit Trimethylsiloxyendgruppen und einer Viskosität von 100 mPas und eines Polydimethylsiloxanes mit Trimethylsiloxyendgruppen und einer Viskosität von 100 000 mPas wurden miteinander vermischt und auf 100 °C erwärmt. Nach Zugabe von 0,8 g einer 0,25 Gew.-%igen Lösung von PN-A in Methylenchlorid wurde mittels GPC die Abnahme der Dispersität (MWD) und der Gehalt an cyclischen Siloxanen untersucht. Innerhalb von 10 min nahm die Dispersität des Siloxangemisches von 8,9 (Figur 1; 1 - Standardpeak in n-Hexan, 2 - Eluationszeit für Cyclenpeak) auf 2,6 ab und blieb nach 30 min mit einem Wert von 2,4 (Figur 2; 1 und 2 s. Figur 1) konstant. Das Reaktionsprodukt wurde zur Neutralisation mit 4 mg Triisooctylamin vermischt. Der Gehalt an Cyclosiloxanen (Eluationszeit 28/29 min) betrug in der Ausgangsmischung 0,5 Gew.-% und im Reaktionsprodukt nach 30 min 0,9 Gew.-% und hatte sich damit nur unwesentlich erhöht.

10  
15  
20

#### Beispiel 2

100 g einer Mischung aus 99,5 g eines Polydimethylsiloxanes mit Trimethylsiloxyendgruppen und einer Viskosität von 85 000 mPas und 0,5 g Hexamethyldisiloxan wurden auf 80 °C erwärmt und mit 0,4 g einer 0,25 Gew.-%igen Lösung von PN-B in Phosphoroxychlorid versetzt. Die Viskosität der Ausgangsmischung betrug 53 500 mPas und der Gehalt an cyclischen Siloxanen 0,6 Gew.-%. Nach 100 min wurde an dem Reaktionsprodukt, das zur Neutralisation mit 2 mg Triisooctylamin vermischt wurde, eine Viskosität von 21 000 mPas, und ein Gehalt an cyclischen Siloxanen von 0,7 Gew.-% gemessen.

25  
30  
35

#### Beispiel 3

100 g einer Mischung aus 99,5 g eines Polydimethylsiloxanes mit Dimethylvinylsiloxyendgruppen und einer Viskosität von 110 000 mPas und 0,5 g Tetramethyldivinylsiloxan wurden auf 80 °C er-

wärmt und mit 0,4 g des Katalysators II versetzt. Die Viskosität der Ausgangsmischung betrug 86 500 mPas und der Gehalt an cyclischen Siloxanen 0,8 Gew.-%. Nach 50 min wurde an dem Reaktionsprodukt, das zur Neutralisation mit 2 mg Triisooctylamin vermischt wurde, eine Viskosität von 15 100 mPas, und ein Gehalt an cyclischen Siloxanen von 0,9 Gew.-% gemessen.

#### Beispiel 4

100 g einer Mischung aus 95 g eines Polydimethylsiloxanes mit Dimethylvinylsiloxyendgruppen und einer Viskosität von 110 000 mPas und 5 g eines Polydimethylsiloxanes mit Dimethylvinylsiloxyendgruppen, das 10 Gew.-% Dimethylvinylsiloxygruppen enthielt, wurden auf 80 °C erwärmt und mit 0,4 g einer 0,25 Gew.-%igen Lösung von PN-A in Methylenchlorid versetzt. Die Viskosität der Ausgangsmischung betrug 84 500 mPas und der Gehalt an cyclischen Siloxanen 0,9 Gew.-%. Nach 75 min wurde an dem Reaktionsprodukt, das zur Neutralisation mit 2 mg Triisooctylamin vermischt wurde, eine Viskosität von 14 000 mPas, und ein Gehalt an cyclischen Siloxanen von 1,1 Gew.-% gemessen.

20

#### Beispiel 5

In einem statischen Mischer, der auf einer Temperatur von 100 °C gehalten wird, wurden kontinuierlich 137,5 g/h eines Polymethylhydrosiloxanes mit Trimethylsiloxyendgruppen und einer Viskosität von 32 mPas, 162,5 g/h eines Polydimethylsiloxanes mit Trimethylsiloxyendgruppen und einer Viskosität von 50 mPas und 1,2 g/h des Katalysators I miteinander vermischt. Nach einer Verweilzeit von 30 min wurde der Katalysator mit 1,2 g/h einer 1 %igen Lösung von Triisooctylamin in einem Polydimethylsiloxan mit Trimethylsiloxyendgruppen einer Viskosität von 50 mPas in einem nachgeschalteten statischen Mischer deaktiviert. Erhalten wurde ein trimethylsiloxy-endgestopptes Polyorganosiloxan, das sowohl Dimethyl- als auch Methylhydrosiloxygruppen enthielt. Die Viskosität des Polyorganosiloxanes betrug 47 mPas und sein Gehalt an cyclischen Siloxanen 1,2 Gew.-%.

35

#### Beispiel 6

600 Teile eines Polydimethylsiloxans mit Dimethylvinylsiloxyendgruppen und einer Viskosität von 10 000 mm<sup>2</sup>/s und 200 Teile eines

Polydimethylsiloxans mit Trimethylsiloxyendgruppen und einer Viskosität von 350 mm<sup>2</sup>/s wurden vermischt und nach Zugabe 20 ppm Trifluormethansulfonsäure 2h bei 70°C erwärmt und anschließend der Katalysator mit 50 ppm Trisisooctylamin neutralisiert. Mittels GPC konnte vor der Umsetzung eine uneinheitliche Molekulargewichtsverteilung (MWD =  $M_w/M_n = 3,9$ ) und nach der Umsetzung eine einheitliche Molekulargewichtsverteilung (MWD = 3,1) nachgewiesen werden. Überraschenderweise war keine Zunahme an oligomeren cyclischen Siloxanen zu erkennen.

#### Beispiel 6 A (Anwendungsbeispiel)

272 Teile hydrophile pyrogene Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 200 g/m<sup>2</sup> und 1728 Teile eines Polydimethylsiloxans einer Viskosität von 200 mm<sup>2</sup>/s wurden innig verrührt und 3 mal mit einer Kolloidmühle gemahlen. Anschließend wurde die Mischung 5h auf 130°C erhitzt und erneut mit der Kolloidmühle vermahlen. 600 Teile dieser Kieselsäuredispersion, 200 Teile des entsprechend Beispiel 6 hergestellten Polyorganosiloxans, 2 Teile eines Siloxans der Formel  $(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)(H)O]_n[Si(CH_3)_2O]_mSi(CH_3)_3$  und 0,3 Teile 0,1-molarer Hexachloroplatinsäure in Isopropanol (Speier-Katalysator) wurden vermischt und 1 Stunde auf 70°C erhitzt, wobei die Umsetzung der siliziumgebundenen Wasserstoffatome mit den ungesättigten Kohlenwasserstoffresten erfolgte. Obwohl stöchiometrische Mengen des Siloxans mit siliziumgebundenen Wasserstoffatomen und des Siloxans mit ungesättigten Kohlenwasserstoffresten verwendet wurden, kam es zu keinem übermäßigen Viskositätsanstieg oder gar zur Gelierung des Produktes. Das beweist die statistische Verteilung der Dimethylvinylendgruppen. Das Produkt war als Entschäumer mit hervorragender Wirksamkeit einsetzbar.

#### Beispiel 6 V (Vergleichsbeispiel)

Versuchsdurchführung analog Beispiel 6, jedoch wurden als Katalysator in nichterfindungsgemäßer Weise 50 g eines sauren Ionenaustauschers verwendet. Nach 8 h bei 80 °C hatten sich bereits 11 Gew.-% oligomere, cyclische Siloxane gebildet, die Molekulargewichtsverteilung war sehr breit und uneinheitlich (MWD = 3,6). Dieses Produkt konnte nicht weiterverarbeitet werden.

Beispiel 7 bis 9

Durchführung analog Beispiel 6, jedoch wurden als Katalysator 25 ppm Trifluormethansulfochlorid (Beispiel 7), 50 ppm Nonafluorobutylsulfonsäure (Beispiel 8) bzw. 20 ppm Trifluormethansulfonsäureanhydrit (Beispiel 9) verwendet.

Es wurde jedesmal ein Polymer mit einheitlicher Molekulargewichtsverteilung aber ohne einen störenden erhöhten Cyclengehalt erhalten.

10 Beispiel 11

Zu einer Mischung aus 25 Teilen des nichtflüchtigen Anteils des Hydrolysates aus Trimethylchlorsilan und Methylchlorosilan (durchschnittliche Formel  $\text{Me}_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{Me})(\text{H})\text{O}]_{50}\text{SiMe}_3$ , Me = Methyl) und 450 Teilen eines Polydimethylsiloxanes mit Trimethylsiloxyendgruppen und einer Viskosität von 50  $\text{mm}^2/\text{s}$  wurden 20 ppm Trifluormethansulfonsäure gegeben und 8 h bei 80 °C gerührt. Die Desaktivierung des Katalysators erfolgte durch Zugabe von 50 ppm Trisisooctylamin. Durch  $^{29}\text{Si}$ -NMR konnte nachgewiesen werden, daß die Si-H-Gruppen statistisch über die Polymerkette verteilt waren.

Im GPC-Diagramm dieser Mischung war kein Peak im Bereich der cyclischen Siloxane erkennbar.

Beispiel 12

25 Herstellung eines Polyether-Polysiloxan-Blockcopolymeren sowie dessen Testung als Stabilisator für PUR-Schaum

Stufe 1 -Herstellung des Polyorganosiloxanes der allgemeinen Formel (I)

In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer,  $\text{N}_2$ -Beschleierung, Thermometer und regelbarer Heizung wurden 450 g eines trimethylsiloxyterminierten Polydimethylsiloxans einer Viskosität von 50 mPas und 63 g eines Polysiloxans mit siliciumgebundenem Wasserstoff der durchschnittlichen Formel  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{O}]_{45,3}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  (1i) innerhalb von 15 min innig vermischt und auf 65 °C erwärmt.

35 Nach Injektion von 0,5 g eines 2 Gew.-% Phosphornitrilchlorid enthaltenden Polydimethylsiloxans wurde die Reaktion bei 65 °C durchgeführt und nach 1,5 h durch Injektion von 0,15 ml einer 10%igen Lösung von Triisooctylamin in einem Polysiloxan mit siliciumgebundenem Wasserstoff abgebrochen. Die Analyse ergab eine



Viskosität von 42 mPas, einen Cyclenanteil von 1,5 Gew.-% und einen Wasserstoffanteil von 0,192 Gew.-% (H-Si). Anhand der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie wurde das erhaltene Polyorganosiloxan mit einer durchschnittlichen Formel von

5  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{O}]_{7,2}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{4,3}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  (1j) bestimmt und die statistische Verteilung der Methylhydrogensiloxygruppen im Polymer nachgewiesen.

#### Stufe 2 -

#### Herstellung des Polysiloxanes der allgemeinen Formel (IV)

10 In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer,  $\text{N}_2$ -Beschleierung, Thermometer, Heizung und Rückflußkühler wurden 250 ml Toluol und 195 g eines getrockneten Allylpolyethers der durchschnittlichen Formel  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_{18}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3))_{12}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$  (1k) vorgelegt, auf 90 °C erwärmt, mit  $\text{N}_2$  beschleiert und 58 g des in

15 der Stufe 1 synthetisierten Polyorganosiloxans und 6 ppm Platin in Form einer 0,01-molaren Lösung von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  in Isopropanol schnell zugegeben. Die exotherme Reaktion führte zu einer Temperaturerhöhung um 10 °C und das trübe Gemisch klarte nach 60 sec. auf. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 1 h bei 105 °C

20 nachreagiert und danach das Toluol im Vakuum abdestilliert. Das polyethermodifizierte Polysiloxan, welches der allgemeinen Formel (IX) mit  $\text{R}^5 = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ;  $\text{R}^6 = -\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ;  $\text{R}^7 = -(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ , sowie  $n = 43$ ,  $m = 7,2$ ,  $r = 18$  und  $s = 12$  entsprach, wurde als klare, nur in großer Schichtdicke schwach gelb gefärbte Flüssigkeit einer Viskosität von 760 mPas erhalten. Die

25 Analyse auf H-Si-Gruppen ergab einen Umsetzungsgrad von 98,5 %.

#### Beispiele 12 V (Vergleichsbeispiel)

Entsprechend Stand der Technik wurde das Polyorganosiloxan der durchschnittlichen Formel (1j) durch 20-stündige Äquilibrierung eines Gemisches aus 842,6 g Polydimethylcyclosiloxanen, 121,2 g des wasserstofffunktionellen Polysiloxans der Formel (1i) und 36,2 g Hexamethyldisiloxan in Gegenwart von 3 Gew.-% eines handelsüblichen sulfonsauren Ionenaustauschers hergestellt. Nach

35 Filtration von dem verwendeten Katalysator wurde das erhaltene wasserstofffunktionelle Polyorganosiloxan (Wasserstoffanteil: 0,191 Gew.-% (H-Si); Viskosität: 38 mPas, Cyclengehalt: 12 Gew.-%) im Vakuum destilliert und für die nächste Stufe eingesetzt.

Die Addition des Allylpolyethers der Formel (1k), durchgeführt analog Beispiel 1, Stufe 2 führte zu Produkt 1a (Umsetzungsgrad: 98 %; Viskosität: 910 mPas).

#### 5 Testung der Polysiloxane Schaumstabilisatoren

Getestet wurden die gemäß Beispiel 12 und 12 V hergestellten polyethermodifizierten Polysiloxane auf ihre Wirksamkeit hinsichtlich Steighöhe und Zelligkeit in einem kommerziellen, 141b (HFKW)-getriebenen Hartschaumsystem und hinsichtlich Steighöhe und Luftdurchlässigkeit in einem kommerziellen, CO<sub>2</sub>-getriebenen Weichschaumsystem.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

	erfindungsgemäßes Produkt entsprechend Beispiel 12	nicht erfindungsgemäßes Produkt Beispiel 12 V
<b>Hartschaumsystem</b>		
Teile polyethermodifiziertes Polysiloxan auf 100 Teile Polyol	1,5	1,5
Verschäumungstemperatur (°C)	40	40
20 Fließlänge des Schaumkörpers (cm) (Lanzentest)	158	156
Zelligkeit	feinporig, gleichmäßige Form	feinporig, wenig gleichmäßige Form
<b>Weichschaumtest</b>		
Raumgewicht des Systems (kg/m <sup>3</sup> )	30	30
25 Teile polyethermodifiziertes Polysiloxan auf 100 Teile Polyol	0,3	0,3
relative Höhe <sup>1)</sup> (%)	101	99
relative Luftdurchlässigkeit <sup>1)</sup> (%)	100	90

30 <sup>1)</sup> gegen 0,9 Teile eines Vergleichsstabilisators anerkannter Qualität

Das erfindungsgemäß hergestellte polyethermodifizierte Polysiloxan entsprechend Beispiel 12 zeigte in der Anwendung als Schaumstabilisator bei analoger Grundstruktur sowohl in dem verwendeten Hartschaumsystem, als auch in den kommerziellen Weich-

schaumsystem Vorteile gegenüber dem nicht erfindungsgemäß, aus destilliertem H-Polysiloxan hergestellten Produkt 12 V.

5 Beispiel 13 bis 16

Herstellung verschieden modifizierter Polysiloxane

Verwendet wurde das entsprechend Beispiel 1 hergestellte wasserstofffunktionelle Polysiloxan (1j).

10 Mit verschiedenen ungesättigten funktionellen Kohlenwasserstoffen wurden in Gegenwart verschiedener üblicher Hydrosilylierungskatalysatoren organomodifizierte Polysiloxane gemäß Tabelle 2 hergestellt.

Die Reaktionen verliefen in guten Ausbeuten und gaben klare bis schwach gelb gefärbte Produkte.

15

Tabelle 2

Bsp Nr.	Kohlenwasserstoff [g]	Katalysator [ppm]	Siloxan (7j) [g]	Rkt.-zeit [h]	Rkt.-temp. [°C]	Produktvisk. [mPas]	Umsetzungsgrad [%]
13	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NO}_2$ [20]	$\text{H}_2\text{PtCl}_6$ [50]	100	6	80	61	92
14	$\text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_3$ [20]	$\text{H}_2\text{PtCl}_6$ [50]	100	10	90	71	90
15	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$ [20]	$\text{Rh}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ [200]	100	10	80	74	98
16	2-Propargyloxyethylacrylat [35]	$\text{PtCl}_4$ (1-Octen) [50]	100	3	110	81	97

20

25

30

Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen cyclenfreien Polyorganosiloxanen und Anwendung des Verfahrens zur Herstellung von organofunktionell modifizierten Polysiloxanen

5 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen cyclenfreien Polyorganosiloxanen mit einer monomodalen Molekulargewichtsverteilung, dadurch gekennzeichnet, daß zwei oder mehrere Organosiloxane und/oder Polyorganosiloxane der allgemeinen Formel



welche mindestens eine Siloxygruppe der allgemeinen Formel



15 und mindestens eine Siloxygruppe der allgemeinen Formel

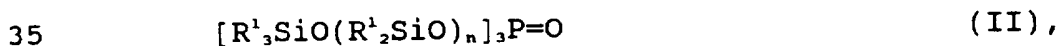


wobei R gleiche oder verschiedene, gesättigte und/oder ungesättigte, substituierte und/oder unsubstituierte, einwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff bedeutet, mit der Maßgabe, daß nur ein Wasserstoff pro Silicium gebunden ist, und a ganze oder gebrochene Zahlen größer 1 annimmt,

20 jedoch keine nennenswerten Mengen an kondensationsfähigen Gruppen enthalten, in Gegenwart eines ausschließlich die Äquilibrierung fördernden und die Cyclenbildung unterdrückenden Katalysators umgesetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Phosphornitrilchlorid oder dessen Umsetzungsprodukte eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator ein Umsetzungsprodukt von Phosphornitrilchlorid mit Verbindungen der allgemeinen Formel



worin R<sup>1</sup> unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene, substituierte und/oder unsubstituierte, ungesättigte und/oder gesättigte einwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff mit der Maßgabe, daß an jedem Sili-

ciumatom nur ein Wasserstoffatom gebunden ist, bedeutet und n einen Wert zwischen 0 und 500 annimmt, eingesetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Verbindungen der allgemeinen Formel



wobei  $R^2$  Perfluoralkyl- und/oder Perfluoralkylenreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und Y Hydroxy-, Halogen-,  $R^2SO_2O$ -, Silan- oder Siloxanreste bedeuten, eingesetzt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest  $R^2$  in der Verbindung der allgemeinen Formel (III) ein Perfluoralkyl- und/oder Perfluoralkylenrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, ist.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindung der allgemeinen Formel (III) Trifluormethansulfonsäure verwendet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in Mengen von 0,1 bis 100 Gew.-ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der Ausgangsstoffe, eingesetzt wird.

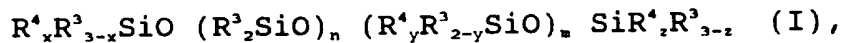
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in Mengen von 5 bis 20 Gew.-ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der Ausgangsstoffe, eingesetzt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator nach der Umsetzung deaktiviert und/oder abgetrennt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel (I) a einen Wert von 1,8 bis 2,2 annimmt.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß keine Zugabe von Wasser oder organischen Lösemitteln erfolgt.

12. Anwendung des Verfahrens gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von im wesentlichen cyclenfreien, organofunktionell modifizierten Polysiloxanen der allgemeinen Formel



5 wobei  $R^3$  gleiche und/oder verschiedene, substituierte und/oder unsubstituierte, gesättigte und/oder ungesättigte einwertige Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,  $-(R^3_2 SiO)-$ ,  $-(R^4_y R^3_{2-y} SiO)-$  und/oder  $-(R^4_x R^3_{3-x} SiO)-$  Gruppen, sowie  $R^4$  gleiche und/oder verschiedene, substituierte und/oder unsubstituierte,  
10 gesättigte und/oder ungesättigte, verzweigte und/oder unverzweigte Kohlenwasserstoffe und/oder organische Polymere mit 1 bis 500 Kohlenstoffatomen oder  $R$  bedeuten,  $n$  Werte von 1 bis 5000 und  $m$  Werte von 1 bis 1000 annehmen und  $x$ ,  $y$ ,  $z$  entweder 0 oder 1 bedeuten, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Parameter  $x$ ,  
15  $y$  oder  $z$  den Wert 1 annimmt,  
durch Umsetzung von

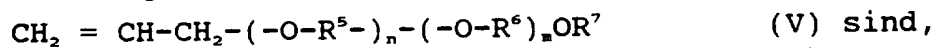
- (a) gemäß Anspruch 1 hergestellten Polyorganosiloxanen, welche mindestens einen siliciumgebundenen Wasserstoff enthalten, mit
- (b) einem oder mehreren, Hydrosilylierungsreaktionen zugänglichen, ungesättigten, substituierten und/oder unsubstituierten,  
20 verzweigten und/oder unverzweigten Kohlenwasserstoffen und/oder organischen Polymeren mit 1 bis 500 Kohlenstoffatomen, in Gegenwart
- (c) eines üblichen Hydrosilylierungskatalysators.

25

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die unter (b) aufgeführten Kohlenwasserstoffe und/oder Polymere mindestens eine olefinische Doppelbindung und/oder Dreifachbindung enthalten und/oder zur Gruppe der Carbonyl-, Carbonylanalogen  
30 und/oder heteroanalogen Carbonylverbindungen gehören.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die unter (b) aufgeführten Kohlenwasserstoffe und/oder Polymere mindestens eine Vinyl- und/oder Allylgruppe enthalten und ausgewählt sind aus der Gruppe der ungesättigten Kohlenwasserstoffe  
35 und/oder der halogen-, epoxy-, ether-, alkoxy-, carboxy-, acryl-, aryloxy-, methacryl-, methacryloxy- bzw. stickstofffunktionellen Kohlenwasserstoffe.

15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die unter (b) aufgeführten Kohlenwasserstoffe und/oder Polymere, allylierte Polyether der allgemeinen Formel



wobei  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  unabhängig voneinander, verzweigte und/oder unverzweigte Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sowie  $\text{R}^7$  entweder  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$  oder Wasserstoff bedeuten und  $n$  und  $m$  die oben angegebenen Werte annehmen.

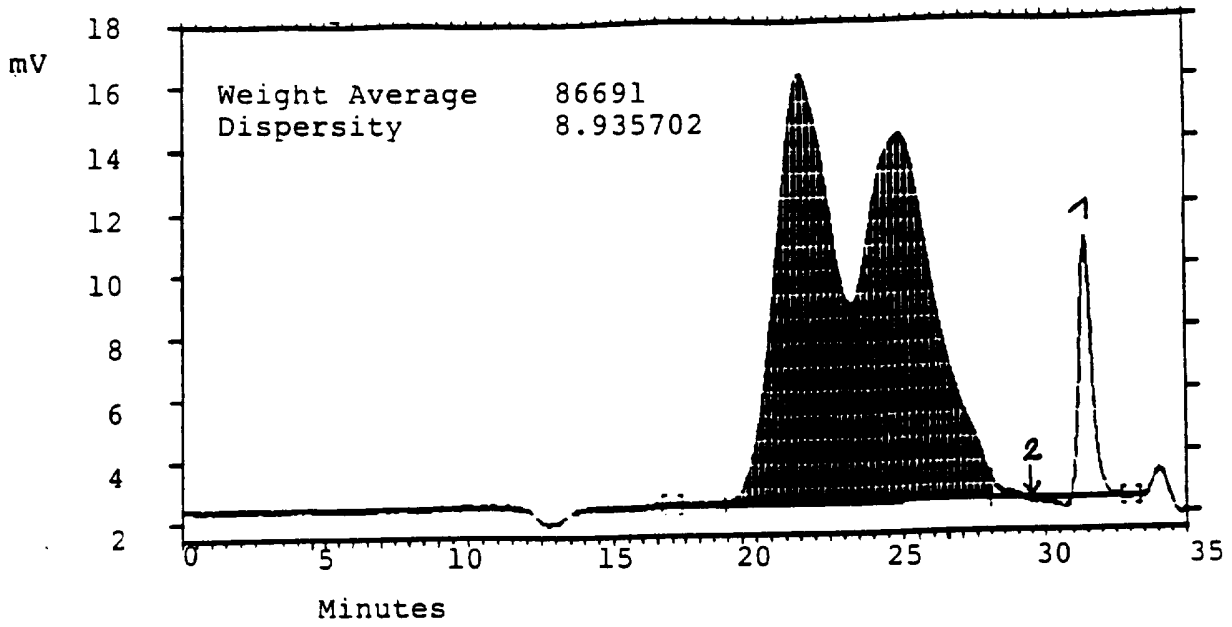
16. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Hydrosilylierungskatalysator Metalle und/oder Verbindungen der Metalle der 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente eingesetzt werden.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß als Hydrosilylierungskatalysator Hexachloroplatinsäure, gelöst in Alkoholen, vorzugsweise Isopropanol, eingesetzt wird.

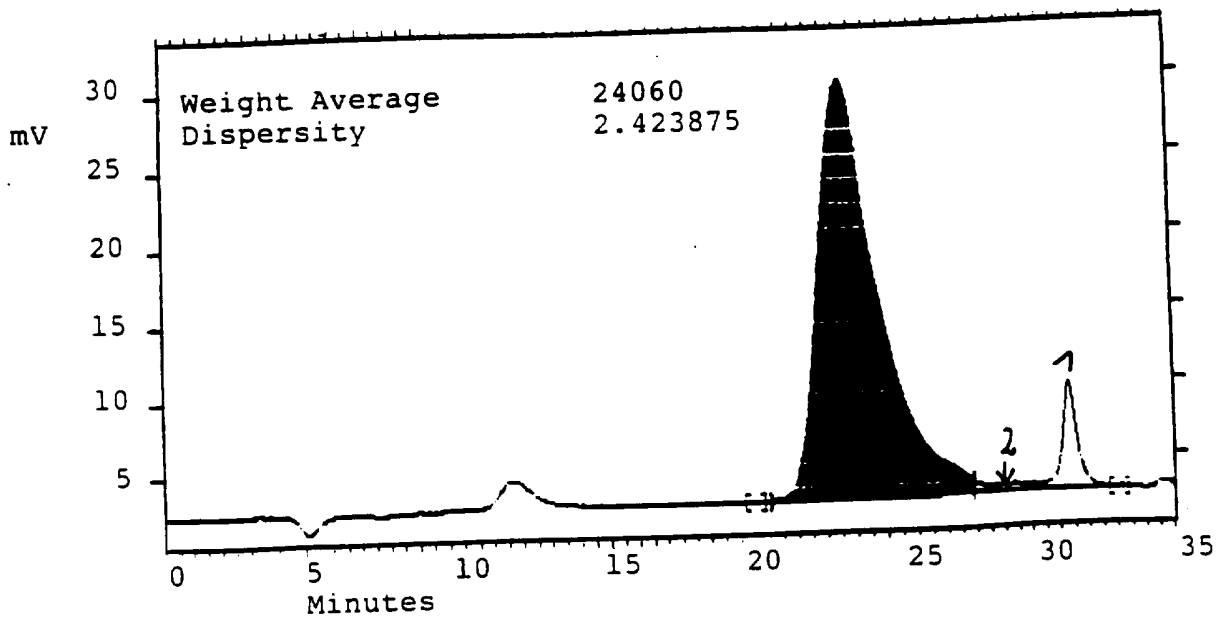
18. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß als Hydrosilylierungskatalysator Vinylsiloxan-Platin-Komplexe eingesetzt werden.

19. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß als Hydrosilylierungskatalysator Rhodiumkomplexe eingesetzt werden.

Figur 1



Figur 2





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No  
PCT/EP 95/04793

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C08G77/08 C08G77/10

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)  
IPC 6 C08G

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)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	GB,A,2 279 959 (GENERAL ELECTRIC) 18 January 1995 see page 9, line 2 - line 9; claim 1 ---	1,2,4-11
A	EP,A,0 390 083 (DOW CORNING) 3 October 1990 see page 3, line 4 - line 25; claim 1 ---	1
A	FR,A,2 189 453 (WACKER) 25 January 1974 see claim 1 & us3839388(D) ---	1
A	EP,A,0 031 063 (BAYER) 1 July 1981 see page 13, line 10 - page 14, line 17; claim 1 -----	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in 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

28 February 1996

Date of mailing of the international search report

15.03.96

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer  
  
Lentz, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No <b>PCT/EP 95/04793</b>
--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-2279959	18-01-95	US-A- 5420221	30-05-95
		DE-A- 4424001	19-01-95
		FR-A- 2708933	17-02-95
		JP-A- 7145240	06-06-95
-----			
EP-A-390083	03-10-90	US-A- 4929691	29-05-90
		AU-B- 624929	25-06-92
		AU-B- 5221290	04-10-90
		CA-A- 2011364	28-09-90
		DE-D- 69004307	09-12-93
		DE-T- 69004307	17-03-94
		JP-A- 2284958	22-11-90
-----			
FR-A-2189453	25-01-74	DE-A- 2229514	03-01-74
		CA-A- 997890	28-09-76
		GB-A- 1406340	17-09-75
		US-A- 3839388	01-10-74
-----			
EP-A-31063	01-07-81	DE-A- 2951801	02-07-81
		JP-A- 56098234	07-08-81
		US-A- 4310679	12-01-82
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. des Aktenzeichen  
PCT/EP 95/04793

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C08G77/08 C08G77/10

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C08G

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)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	GB,A,2 279 959 (GENERAL ELECTRIC) 18.Januar 1995 siehe Seite 9, Zeile 2 - Zeile 9; Anspruch 1	1,2,4-11
A	---	
A	EP,A,0 390 083 (DOW CORNING) 3.Oktober 1990 siehe Seite 3, Zeile 4 - Zeile 25; Anspruch 1	1
A	---	
A	FR,A,2 189 453 (WACKER) 25.Januar 1974 siehe Anspruch 1 & us3839388(D)	1
A	---	
A	EP,A,0 031 063 (BAYER) 1.Juli 1981 siehe Seite 13, Zeile 10 - Seite 14, Zeile 17; Anspruch 1	1
	-----	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- |   |  |
|---|--|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</li> <li>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</li> <li>*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)</li> <li>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</li> <li>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>*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</li> <li>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</li> <li>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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</li> <li>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</li> </ul> |
|---|--|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Februar 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15. 03. 96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lentz, J

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**  
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter: Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 95/04793

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB-A-2279959	18-01-95	US-A- 5420221	30-05-95
		DE-A- 4424001	19-01-95
		FR-A- 2708933	17-02-95
		JP-A- 7145240	06-06-95
-----			
EP-A-390083	03-10-90	US-A- 4929691	29-05-90
		AU-B- 624929	25-06-92
		AU-B- 5221290	04-10-90
		CA-A- 2011364	28-09-90
		DE-D- 69004307	09-12-93
		DE-T- 69004307	17-03-94
JP-A- 2284958	22-11-90		
-----			
FR-A-2189453	25-01-74	DE-A- 2229514	03-01-74
		CA-A- 997890	28-09-76
		GB-A- 1406340	17-09-75
		US-A- 3839388	01-10-74
-----			
EP-A-31063	01-07-81	DE-A- 2951801	02-07-81
		JP-A- 56098234	07-08-81
		US-A- 4310679	12-01-82
-----			