

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C07F 7/08

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94107821.3

[45]授权公告日 1999 年 8 月 18 日

[11]授权公告号 CN 1044708C

[22]申请日 94.6.24 [24]颁证日 99.5.26
[21]申请号 94107821.3
[30]优先权
[32]93.6.24 [33]DE [31]P4320920.3
[73]专利权人 戈尔德施米特股份公司
地址 联邦德国埃森
[72]发明人 克劳斯-迪特尔·克莱因
威尔弗雷德·克诺特 格茨·克纳尔
[56]参考文献
GB2039512 1980. 6. 5 C07F7/08
US48472397 1988. 11. 26 C07F7/10
YUKAGAGU 19, NO. 11, 23 1970. 1. 1 牧宏久. 堀
口恭伸. 营
YUKAGAGU 19, NO. 4, 51 1970. 1. 1 牧宏久. 营.
孝明. 池田
审查员 张轶东

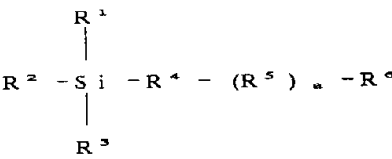
[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 刘国平

权利要求书 3 页 说明书 24 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 具有亲水基团的硅烷及其制备方法和应用
[57]摘要

通式

所示的硅烷,式中, R^1 、 R^2 、及 R^3 为甲基, R^4 为具有 3 至 14 个碳原子的二价烃基, R^5 为由通式 $-O(CH_2)_b-$ 或 $-(OC_nH_{2n})_c-$ 所示的聚醚基团,其中 b 的值为 1 至 6, n 的平均值为 2, c 的值为 1 至 10, R^6 为 $-OSO_3X$ 或 $-OR^7$ 基团,其中 X 为氢离子,碱金属离子或必要时被取代的铵离子,且 R^7 为具有 1 至 4 个碳原子的烷基或乙酰基, a 为 0 或 1,条件是,当 R^6 为 $-OR^7$ 时, a 为 1。该硅烷可生物降解,具有抗水解稳定性,并具有明显的表面活性剂特性。

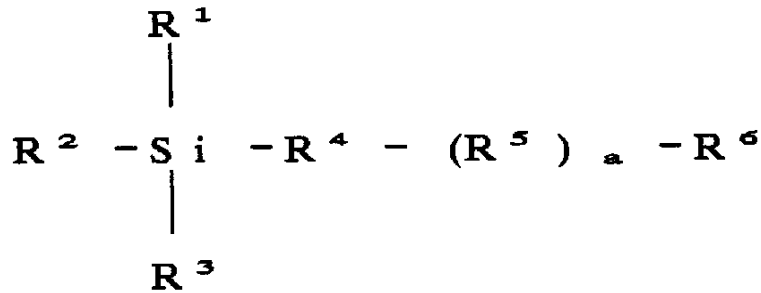


ISSN 1000-8427 4



权 利 要 求 书

1、下列通式所示的硅烷



，式中，

R^1 、 R^2 及 R^3 为甲基，

R^4 为具有3 至14 个碳原子的二价烃基，

R^5 为由通式 $-\text{O}(\text{CH}_2)_b-$ 所代表的基团，
或由通式 $-(\text{OC}_n\text{H}_{2n})_c-$ 所代表的聚醚基团，
式中 b 的值为1 至6， n 的平均值为2， c 的值为1 至
10，

R^6 为 $-\text{OSO}_3\text{X}$ 或 $-\text{OR}^7$ 基团，式中 X 为氢
离子，碱金属离子或可能被取代的铵离子，且 R^7 为具
有1 至4 个碳原子的烷基或一个乙酰基，

a 为0 或1，

条件是，当 R^6 为 $-\text{OR}^7$ 基团时， a 为1。

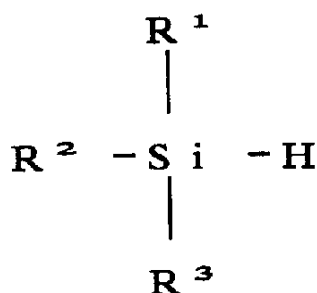
2、据权利要求1 所述的硅烷，其特征在于，基团
 R^4 为具有3 至14 个碳原子的二价脂族烃基。

3、据权利要求2 所述的硅烷，其特征在于，基团
 R^4 为具有3 至9 个碳原子的二价脂族烃基。

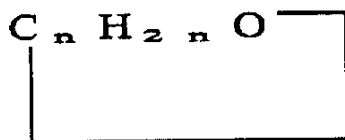
4、据权利要求3 所述的硅烷，其特征在于，基团

6、据权利要求1所述的硅烷，其特征在于，X为烷基铵基团，其烷基具有1至10个碳原子。

a) 在通式



(i) 在氢甲硅烷基化催化剂存在下, 加成通式 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{R}^s - \text{OH}$ 所示的化合物, 其中 R^s 为一个具有1至12个碳原子的二价脂族烃基, 并在必要时, 在碱性催化剂或路易斯酸存在下, 加成c mol 通式

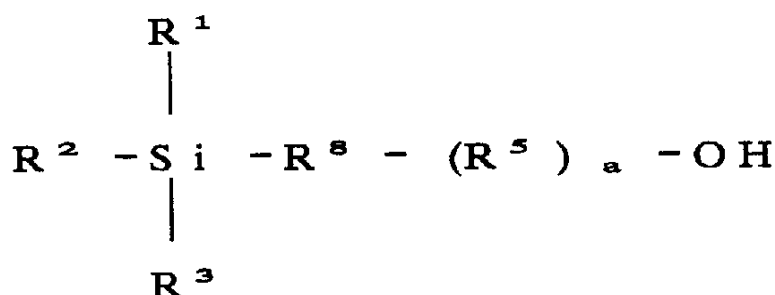


(i i) 在氢甲硅烷基化催化剂存在下, 加成通式

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{R}^6 - (\text{R}^5)_a - \text{OH}$ 所示的化合物，其中 R^5 和 R^6 含义如上所述，或者是

(i i i) 在氢甲硅烷基化催化剂存在下，加成通式 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{R}^6 - (\text{R}^5)_a - \text{OR}^7$ 所示的化合物，其中 R^5 、 R^7 及 R^6 含义如上所述，以及

b) 将按工艺方法 (i) 及 (i i) 所制得的通式



所示化合物，以已知的方法硫酸盐化，并在必要时，用碱金属氢氧化物或氮原子上的氢原子可被取代的氢氧化铵加以中和。

8、根据权利要求7所述的方法，其特征在于，氢甲硅烷基化反应在加高的温度下及/或在溶剂存在下进行。

9、根据权利要求7或8所述的方法，其特征在于，氢甲硅烷基化反应在铂催化剂存在下进行。

10、权利要求1至6所述的硅烷在含水介质中作可生物降解、抗水解稳定性表面活性剂的应用。

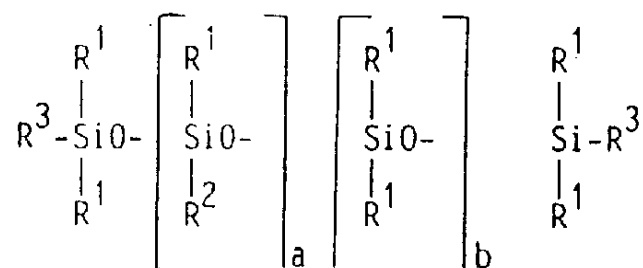
说明书

具有亲水基团的硅烷及其制备方法和应用

本发明涉及具有亲水基团的新型的硅烷、其制备方法及其在水基介质中作表面活性剂的应用。本发明尤其涉及具有高度降低水基介质表面张力作用的抗水解稳定性硅烷类表面活性剂。在本发明的情况下，“水基”介质的概念，还须理解成那些主要由水组成的并可另外含有水溶性或可与水混合的有机溶剂的介质。

由现有技术已知，取代基团上具有阴离子型基团、阳离子型基团或两性基团的有机改性硅氧烷，例如聚醚硅氧烷或聚硅氧烷，在结构选择适当和亲水基团与疏水基团比例调节得当的情况下，能够显著降低水溶液的表面张力。

在DE - P S 4 1 4 1 0 4 6 中，记载了具有至少3个硅原子的表面活性剂。这类表面活性剂具有下述通式：



式中，

R^1 为甲基或苯基，但其中至少90%的 R^1 为甲基，

R^2 与 R^1 相同或为 $-(\text{CH}_2)_6-\text{OSO}_3^-$

• M^+ ，其中 M^+ 为碱金属离子， $1/2$ 碱土金属离子，或可能被烷基取代的铵离子，

R^3 与 R^1 或 R^2 相同，但平均每个分子中，至少有一个 R^2 或 R^3 基团为 $-(CH_2)_6-OSO_3^-$

• M^+ 基团，

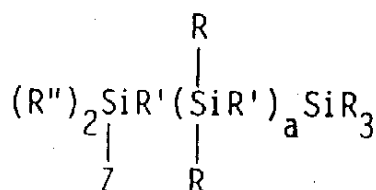
a 为0 至5 的数值，以及

b 为0 至5 的数值。

选出的含有三个硅原子的三硅氧烷己基硫酸盐在中性水基介质中可将界面张力值极好地降到约 2.1 mN/m 。但是，它们在酸性或碱性溶液中却不稳定，并且由于 $Si-O-Si$ 键水解和水解产物重新缩合成较高分子量的齐聚物而很快失去其活性，而且有一部分变得不溶于水基介质。

此外，硅原子含量少的表面活性剂记载于EP - OS 0 3 6 7 3 8 1 (A2) 及GB - PS 1 5 2 0 4 2 1 中。

EP - OS 0 3 6 7 3 8 1 (A2) 涉及下列通式所示的有机硅化合物，



式中R 分别独立地代表至多有18 个碳原子的烷基、芳基、卤代烷基或卤代芳基，

R' 为亚烷基，它们以至多6 个碳原子将邻近的硅原子分隔开，

并且 R'' 分别独立地代表R，或在a 为零时， R''

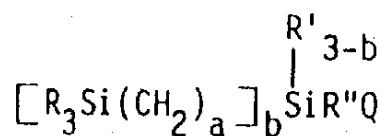
为 R_3SiR' ,

Z 是含有硫、氮或磷的亲水取代基团、羧基官能基团或其盐, 并且

a 的值为 0、1 或 2。

由此得出, 硅有机基团根据定义含有至少两个硅原子。制备这种羰硅烷代价较高, 例如采用格里尼雅相似法来制备。而后, 例如借助烯丙基缩水甘油醚或烯丙基胺的氢化硅烷化 (h y d r o s i l y l a t i o n) 和众所周知的后续反应, 来合成具有季磷酸盐结构或季甜菜碱结构的羰硅烷表面活性剂。如此制得的物质, 能将 1 % 蒸馏水溶液的表面张力降到 $23 - 25 \text{ mN/m}$ 。

在 GB - P S 1 5 2 0 4 2 1 中, 记载了羰硅烷表面活性剂及其制备。其通式为



式中,

R 为甲基、乙基、丙基或三氟丙基, 但至少要有 50 % 的 R 基团为甲基,

R' 为具有 1 - 6 个碳原子的烷基,

R'' 为具有 2 - 6 个碳原子的二价脂族烃基, 该烃基通过一个至少有 2 个碳原子的桥键把 Q 和邻近的硅原子连接在一起,

Q 在此情况下是 $-O(C_2H_4O)_cX$ 基团, 其中 c 值为 3 至 12, X 为氢,



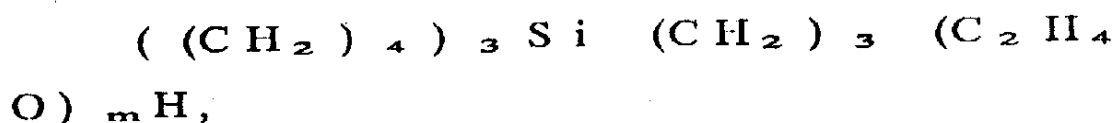
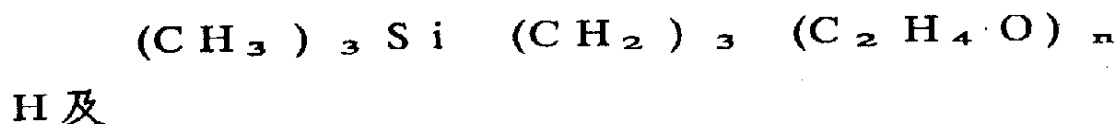
R''' 为 -CR''' 或 -COR''', 其中 R''' 为含有 1-5 个碳原子的烷基,

a 为 1 或 2, b 为 2 或 3。

根据定义, 在此情况下至少也必须有两个硅原子。这些化合物在进行应用技术测试时、表明具有明显的起泡沫性能。

同时, 本领域专业人员还已知, 在这些已知的具有可类比的结构的羧硅烷化合物组中, 这些化合物的表面活性特性随硅原子数的降低而变差, 尤其是硅原子数从 4 减到 3 或 2 时。Neumann 理论中反映了此观察结果 (A. W. Neumann, , D. Renzow, Zeitschrift f. Phys. Chem., 新版 68, 11 (1969)), 该理论表明, 硅氧烷构架的全甲基化表面是水溶液表面张力降到 30-40 mN/m 以下的主要原因。

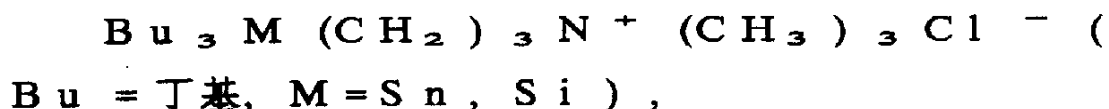
另外, 还可参阅 H. Maki 等人 (YUKAGAGU 19, No. 4, 第 51 页起, 及 YUKAGAGU 19, No. 11 第 23 页起, 二者出版年代均为 1970 年) 的日本出版物, 在这些出版物中记载了所定义的下式所示化合物:



式中, n = 4.0 或 7.7, m = 1.0 或 1.7。但这些化合物在 1% (重量) 溶液中仅能将界面张力值降到 ≥ 2

6.5 mN/m。

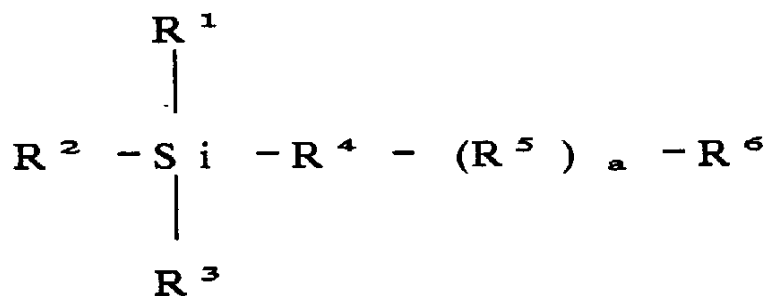
在这些日本出版物中，同样还记载了下式所示的季氮化合物：



这些化合物虽然在抑制细菌方面有效，但其表面活性特性却不好。这些季氮化合物中的最佳代表性化合物，在1%水溶液中只能将表面张力值降到32 mN/m。

本发明基于下述的惊人的发现：与在Neumann理论中体现出来的一般专业知识等相反，选择出来的硅烷，也即只含唯一的一个硅原子的化合物，当其分子的亲水部分和疏水部分的比例调节得当时，这些化合物能异乎寻常地有效降低水的表面张力，并且与硅氧烷表面活性剂相反，即使在酸性和碱性介质中，经数日和数周仍具有抗水解稳定性。本发明硅烷的另一个而且是非预见的优点是可完全生物降解性，这使它们尤其适用作表面活性剂。这种性质特征从现有技术中是推导不出来的，而且也与迄今习常所持的、有关硅有机化合物为了在含水体系中呈降低界面张力的性质所应满足的结构上要求的看法不一致。

因此，本发明的一个主题是下列通式所示的硅烷



式中，

R^1 、 R^2 及 R^3 为甲基，

R^4 为具有3 - 14 个碳原子的二价烃基,

R^5 为由通式 $-O(CH_2)_b-$ 所示的基团或由通式 $-(OC_nH_{2n})_c-$ 所示的聚醚基团, 其中b 的值为1 至6, n 的平均值为2 至, c 的值为1 至10,

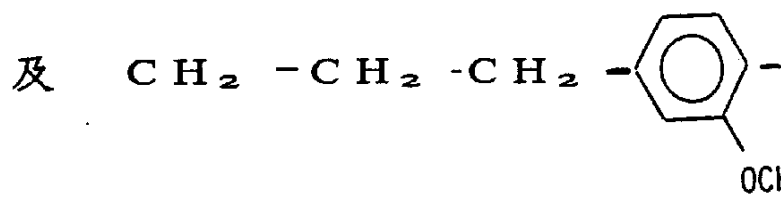
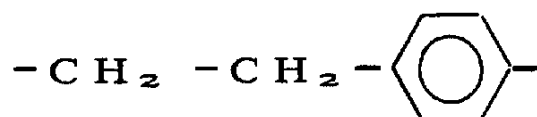
R^6 为 $-OSO_3X$ 基团或 $-OR^7$ 基团, 其中X 为氢、碱金属或可能被取代的铵离子, R^7 为具有1 - 4 个碳原子的烷基, 或乙酰基, 以及

a 为0 或1,

附带条件是, 当 R^6 为 $-OR^7$ 基团时a = 1。

R^4 为具有3 - 14 个碳原子的二价烃基, 例如 $-C_3H_6-$ 、 $-C_5H_{10}-$ 、 $-C_6H_{12}-$ 或 $-C_{11}H_{22}-$ 。 R^4 基团可被诸如侧链烷基或卤素所取代。但优选是被直链烃基所取代。

R^4 的其它例子为下式所示的基团



R^4 优选为具有3 - 9 个碳原子的二价脂族烃基, 尤为优选的是具有3 - 6 个碳原子的二价脂族烃基。

R^5 为由通式 $-O(CH_2)_b-$ 所示的基团, 或者为由通式 $-(OC_nH_{2n})_c-$ 所示的聚醚基团, 其中b 的值为1 至6, n 的平均值为2, c 的值为1 至

10。此类基团的例子为 $-\text{O}(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-(\text{O}\text{C}_2\text{H}_2)_c-$ 或 $(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_c-$ 。

n 的值优选为2.0，以便在此情况下，所有亚氧烷基单位都是亚氧乙基单位。下标c 标示出这些单位的数目，其值为1 至10，优选为3 至6。

R^6 为 $-\text{OSO}_3$ X 基团或 $-\text{OR}^7$ 基团, 其中 X 为氢、碱金属或可能被取代的铵离子并且 R^7 为具有 1 至 4 个碳原子的烷基或乙酰基。尤其可考虑异丙基铵离子、三乙基铵离子、丁基甲基铵离子或辛基铵离子作为被取代的铵离子。当 R^7 为烷基时, 优选的是甲基、乙基或丙基。

a 的值为0 或1。

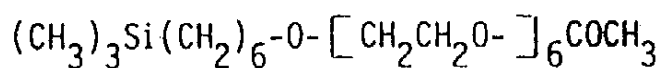
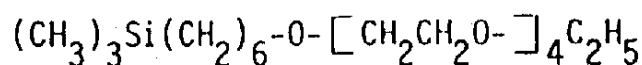
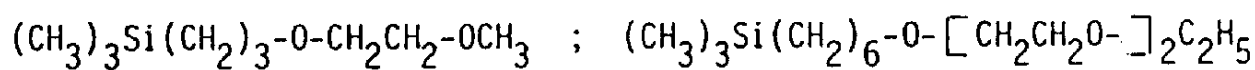
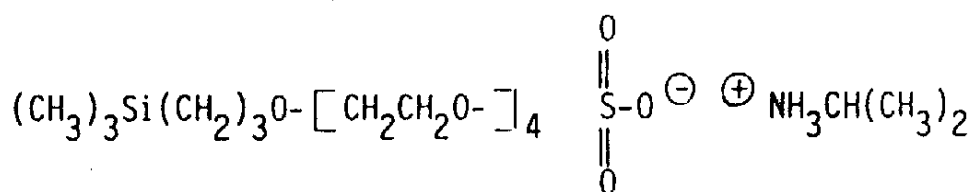
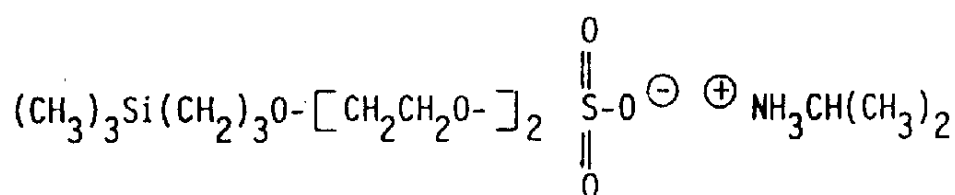
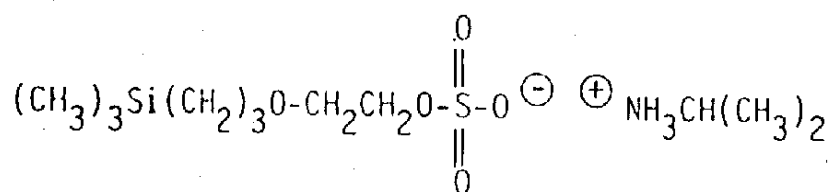
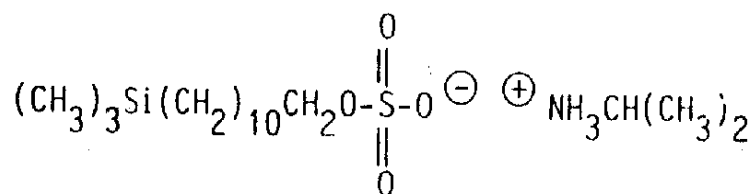
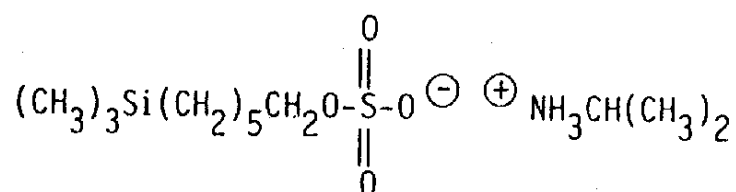
附带条件是，当 R^6 为 $-OR^7$ 基团时， $a=1$ ，
由该附带条件保证了下列类型的本发明硅烷被包括在内：

a) 具有一个间隔基团的并在该基团上直接连有一个硫酸根络端基的硅烷,

b) 具有一个间隔基团的并在该间隔基团上连有一个(聚)-醚基团、并在该(聚)-醚基团的端部连有一个硫酸根络基团的硅烷;

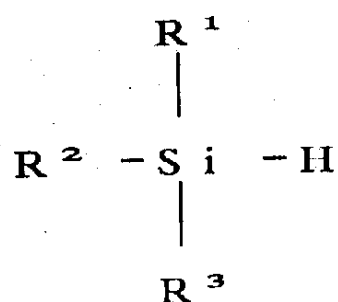
c) 具有一个间隔基团的并在该基团上连有一个其自身端部有一个 OR^7 基团的(聚)-醚基团的硅烷。

例如本发明的硅烷是:



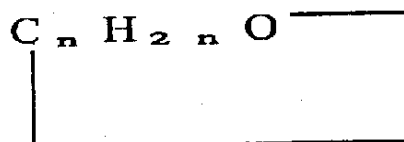
本发明的另一个主题是本发明化合物的制备。这些化合物可按不同的方法来制备，这些方法的特征是，

a) 在通式



所示的硅烷上，或者是

i) 在氢甲硅烷基化催化剂存在下，加成通式 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ 所示（其中 R^a 为一个具有 1-12 个碳原子的二价脂族烃基）的化合物，并在必要时，在碱性催化剂或路易斯酸存在下，加成 mol 通式

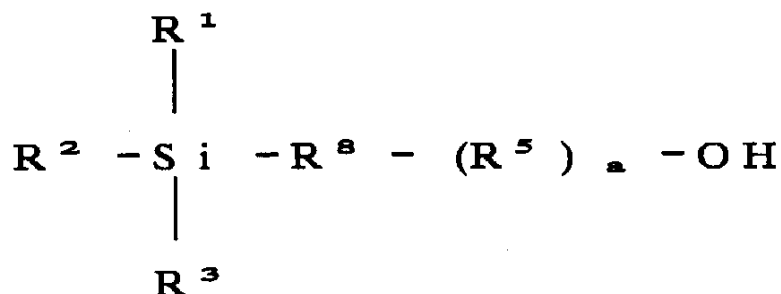


所示的烯化氧，或者是

ii) 在氢甲硅烷基化催化剂存在下，加成通式 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O} - \text{R}^a - (\text{R}^5)_a - \text{OH}$ 所示（其中 R^5 和 R^a 的含义上面已予说明）的化合物，或者是

iii) 在氢化硅烷化催化剂存在下，加成通式 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O} - \text{R}^a - (\text{R}^5)_a - \text{OR}^7$ 所示（其中 R^5 、 R^7 及 R^a 的含义上面已予说明）的化合物，以及

b) 将按工艺方案 (i) 和 (ii) 制得的通式



所示的化合物，以已知的方法硫酸盐化，必要时，用碱金属氢氧化物或氮原子上的氢原子可被取代的氢氧化铵进行中和，

氢甲硅烷基化优选是在升温和/或在溶剂存在下进行，而且将铂催化剂用作催化剂。

在进行工艺方案 (i) 时，先将端部具有链烯双键的乙醇加成到 SiH - 硅烷上。然后，在一种已知的烷氧基化催化剂存在下，将 $c \text{ mol}$ 环氧乙烷或环氧乙烷混合物加成到所得氢甲硅烷基化产物的 $-\text{OH}$ 端基上。可优先选用碱性催化剂作为烷氧基化催化剂，例如 KOH 、 NaOH 、碱金属醇盐或例如 BF_3 醚化物等路易斯酸。接着采用已知的方法将所制得的 (聚) 醚单醇硫酸化，并在必要时用碱金属氢氧化物或氢氧化铵中和。此时，氢氧化铵的氮原子上氢可被烃基取代。反应过程中生成的铵盐还可以与烷基胺，经复分解反应发生氨解，很容易地转化成相应的烷基铵盐。由于使用了相应的烷基胺，因而可以使所得的硫酸酯盐的特性得以改善，这尤其改善了其润湿特性和起泡沫性能。

本领域专业人员已知，水溶液中的临界胶束形成浓度 $[c_{mc}]$ 是表征化合物表面活性性能的重要量值，该量值取决于抗衡离子对表面活性基团的键合度。所以当

抗衡离子对表面活性基团的键合度增大时，表面活性剂的临界胶束形成浓度就会减小。而键合度取决于抗衡离子的极化度、价数和水合物壳层 (h y d r a t h i i l l e) 。因此，化合物的表面活性剂特有性质，例如起泡沫性与润湿性、可溶性与表面张力降低性，不仅受表面活性基团影响，而且也受抗衡离子影响。据此，由于有许多可供使用的有机铵阳离子和各种技术上非常简单、可将所要求保护的化合物转化成相应烷基铵衍生物的方法，当然还可以制得许多具有应用价值的化合物，这一点也是显而易见的。

在第二种工艺方案 (i i) 中，将已烷氧基化的、其端部具有双键的醇加成到氢硅烷上，然后如上所述，使之硫酸盐化并中和。

在第三种工艺方案 (i i i) 中，将烯不饱和化合物 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{R}^8 - (\text{R}^5)_a - \text{OR}^7$ 加成到氢硅烷上。即使 $-\text{OR}^7$ 端基能发生反应，反应产物大多仍以如此制得的形式予以使用。

为使本发明化合物的界面活化性质达到最佳程度，必须使其亲水基团和疏水基团比例得当。疏水性质可通过 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^7 各基团加以影响。这些基团中碳越多，本发明硅烷就越疏水。亲水性特别由基团 R^5 和阴离子硫酸根所决定。 n 值在给定范围内越小、 c 的数值越大，则该硅烷型表面活性剂越亲水。为使专业人员易于理解，将在实施例中对表面活性剂特性的这种影响做进一步阐述。因此，要获得必要的特性时，不需要额外进行任何发明活动只需进行一些预期的初步试验。

本发明的另一个主题是本发明硅烷在水基介质中作

表面活性剂的应用。通过添加1 % (重量) 本发明化合物完全可以使水溶液的表面张力降到大约 21 mN/m 或 21 mN/m 以下。同时, 本发明化合物的可生物降解性有着特别的重要作用。此外, 硅烷表面活性剂还具有抗水解稳定性。

本发明硅烷表面活性剂的重要用途如下:

用作润湿剂:

在处理植物用的配制品 (农艺药剂) 中; 用于改善低能量基体如聚乙烯表面、聚丙烯表面的润湿性; 供制漆工业之用; 在制造感光胶片时; 在电镀工艺中;

用作分散剂:

供分散染料、颜料及填料之间;

用作乳化剂或纺织工业中制备纺织助剂、油剂、滑润剂、抗静电配制品用的添加剂; 用作染色助剂;

用作一般表面活性剂:

用于灭火剂; 用作泡沫稳定剂; 用作快印油墨、粘合剂、分散粘合剂、热熔性粘合剂的界面活性添加剂; 用于洗涤剂; 用作工业洗涤剂的添加剂;

用作护肤品、洗发液、浴液等化妆品的原料;

在工业应用和家务应用中:

用作防霉剂; 用于餐具洗洁剂、洗涤剂、厕所清洁剂、自增光乳剂。

本发明化合物的制备及其性质将在下列实施例中予以详述。

实施例1

a) [6 - 羟基己基]三甲基硅烷 (非本发明的中间产物) 的制备

在300 ml 实验用高压釜 (a u t o c l a v e) 中称入28.7 g 1-己烯-5-醇 (0.287 mol) 和3 mg 铂催化剂。此后, 将高压釜连同内容物在氩保护气体蒸发条件下, 置于丙酮/干冰浴中, 使之冷却, 并将22.4 g 冷凝态三甲基硅烷 (0.299 mol, 沸点6.7 °C) 虹吸至高压釜中。将高压釜关闭, 并加热至130 °C。此时, 内压上升至13.7 巴, 然后又降至约5.7 巴, 这标志着反应已开始。

然后冷却至室温, 使高压釜释压, 释压后从内容物 (称量: 50.7 g, 质量损耗: 0.9 g) 中滤除铂催化剂。

羟基数量: 理论值321.7 实测值306
经²⁹Si-NMR 谱和¹H-NMR 谱分析, 得出下列产物结构:

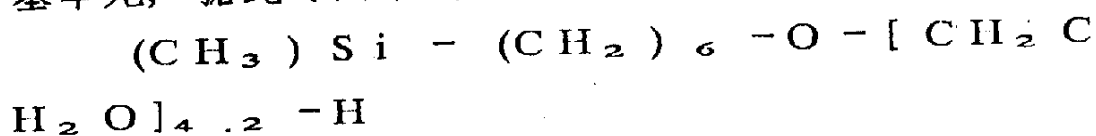


在20 °C油泵真空条件下去除该产物中的低挥发性组分。

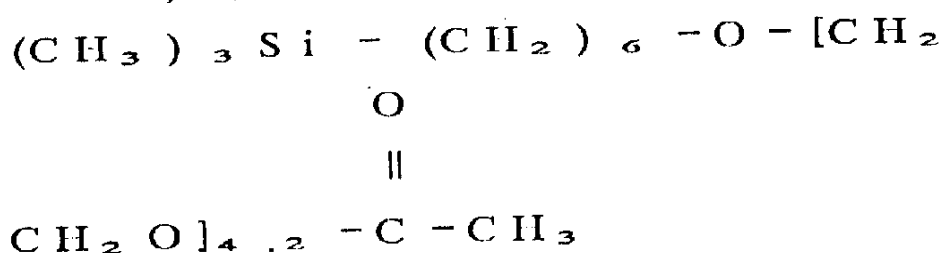
b) [羟己基]三甲基硅烷乙氧基化制备[聚氧亚乙基]三甲基硅烷 (非本发明的中间产物)

在一个装设有强力冷却器、温度计、冷却套滴液漏斗及氮气连接管的三颈烧瓶中, 装入20.0 g (0.11 mol) [羟己基]三甲基硅烷和0.82 g 50% 的三氟化硼-醚合物溶液。然后, 缓慢滴入21.1 g (0.48 mol) 冷凝环氧乙烷。为使内部温度不超过20-30 °C, 用冰浴来冷却放热反应。而后, 在室温下搅拌2 小时, 在用1.50 g 碳酸氢钠和0.41 g 水 (1% (重量)) 中和后, 在90 °C喷水空气泵真空条件下将挥发性组分从产物中分离掉。接着在预加助滤

剂条件下进行过滤，得淡黄色透明产物，该产物经 ^{13}C -NMR谱及凝胶渗透色谱分析，具有4.2个氧亚乙基单元，据此可用下列平均式来表达：



c 1) 下式所示的本发明产物的制备



在设有回流冷却器和内置式温度计的三颈烧瓶中，将31.45 g (0.087 mol) 产物1 b) 连同14 g (0.3 mol) 乙酐、1.9 g 乙酸钠和100 ml 甲苯一起加入，并回流加热2 小时。

蒸除溶剂后，酸值为9.7。为中和所得产物起见，将碳酸氢钠悬浮于一些水中，并添加到初产物中。

而后，在约90 °C喷水空气泵真空条件下除去挥发性组分，并滤出所沉淀的盐。

将该产物以1 % (重量) 或0.1 % (重量) 的浓度，溶于蒸馏水中。经放置24 小时后，在聚丙烯薄膜上试验此等溶液的铺展性 (50 μl 液滴)。

表1

浓度 [% (重量)]	聚丙烯膜上铺展程度 [mm]
1 .0	2 0
0 .1	1 0

c 2) 通式 $(\text{CH}_3)_3\text{Si} - (\text{CH}_2)_6 - \text{O} - [\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_{4-2} - \text{CH}_3$ 所示的本发明产物的制备。

在装有回流冷凝器，蒸馏桥及内置式温度计三颈烧瓶中加入37.5 g (0.1 mol) 产物1 b)，并在115 °C下慢慢掺加27 g 甲醇钠溶液 (0.15 mol ; 30 % 甲醇溶液)。同时，通过建立微弱的真空将不断产生的甲醇蒸馏掉。

掺加完毕后，先在喷水真空条件下，然后在油泵真空条件五除去残留的甲醇。接着，在该装置内通以氮气，并在强力搅拌下将二氯乙烷以剧烈物流传输过该装置。采用冰浴冷却方式使内部温度不超过120 °C。一旦发觉放热减弱时，可借助外部加热法，使温度保持在115 - 120 °C。

经碱值测定，断定反应物中几乎不再有碱后，可停止二氯乙烷的引入。在将反应混合物冷却到60 °C后，添加2 ml 水，并用30 % 磷酸水溶液中和。在60 °C 旋转式蒸发器中和喷水空气泵真空条件下，除去初产物中的挥发性组分，并在添加助滤剂后进行过滤。得一种

淡黄色的透明产物它溶于水时复混浊。该产物的水溶液的表面活性剂性质与浓度的关系如下:

表2

浓度 [% (重量)]	在聚丙烯膜上铺展 [m m]
1 .0	5 0
0 .1	3 0

实施例2

a) 用氢甲硅烷基化法制备通式 $(CH_3)_3Si(CH_2)_6[OCH_2CH_2]_4OH$ 所示聚亚氧烷基三甲基硅烷 (非本发明的中间产物) 。

在300 ml 实验室用高压釜中, 称入88 . 14 g 己烯基聚醚 (0 .3 mol , 羟基数为203 .4 , 碘值为86 .4) 及5 mg 铂催化剂。尔后, 将高压釜连同内容物一起, 在氢保护气蒸发条件下, 在丙酮/ 干冰浴中冷却, 并将23 .34 g 三甲基硅烷 (0 .315 mol) 虹吸到其中。关闭高压釜, 并加热到130 °C。这时, 内压升至8 .0 巴, 然后又降至约3 .5 巴。

高压釜冷却至室温后, 使之释压, 然后用过滤法从内容物中将铂催化剂滤除 (称量: 109 . 0 g 质量损失: 0 .6 g) 。

羟基数: 理论152 .5 实测158 .0

所得产物为透明的, 稍具有粘性; 当其溶于蒸馏水,

浓度为1 %时呈混浊状。

b) 酰氨基硫酸硫酸盐化制备[异丙基铵-6-硫酸根合己基]碱甲基硅烷(本发明的)

在设有搅拌器、回流冷凝器、温度计和滴液漏斗的100 ml 四颈烧瓶中, 将18.33 g [羟己基] 三甲硅烷(0.1 mol, 实施例1 的产物)、10.19 g 用研钵新研碎的酰氨基硫酸(0.105 mol) 和9.6 g 二甲基甲酰胺在氮气蒸发条件下加以混合, 并持续加热4 小时, 使内部温度达85 °C。而后, 在室温下向反应混合物中添加7.09 g 异丙胺(0.12 mol), 并对该混合物加热, 使氨气体挥发掉。以此, 同时也中和掉存在于产物中的残留酸。尔后, 进行过滤, 并在85 °C油泵真空条件下使产物从N, N-二甲基甲酰胺与过量的异丙胺中分离出来。

所得产物为淡黄色、透明、稍具有粘性, 溶于水时清彻不混浊, 摇振时大量起泡。溶于蒸馏水的1 %溶液, 具有21.0 mN/m 的表面张力, 在聚丙烯板上产生55 mm 的铺展。用¹H-NMR 谱和¹³C-NMR 谱进行的分析试验证实, 反应产物具有所预想的结构:

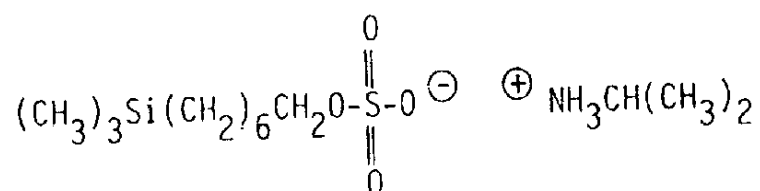


表3 水溶液浓度与表面张力降低的关系

浓度[% (重量)]	表面张力[mN /m], 25 °C时
1 .0	20 .9
0 .4	21 .0
0 .3	22 .5
0 .15	25 .1
0 .09	27 .3
0 .07	27 .9

实施例3

本发明其它化合物制备及其表面活性剂性质的测定。

如上述实施例所示，用铂作催化剂，在三甲基硅烷上加成烯丙基醇、3 - 丁烯 - 1 - 醇、+ - 烯 - 1 - 醇及带链烯官能团的醚或聚醚，以此制备带羟烷基官能团的三甲基硅烷衍生物，作为其它的原始化合物。此后，将这些化合物用氨基磺酸进行硫酸盐化，并转化成相应的铵盐。

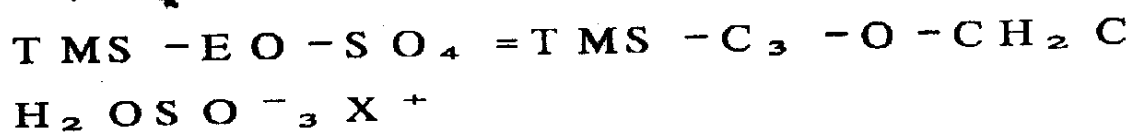
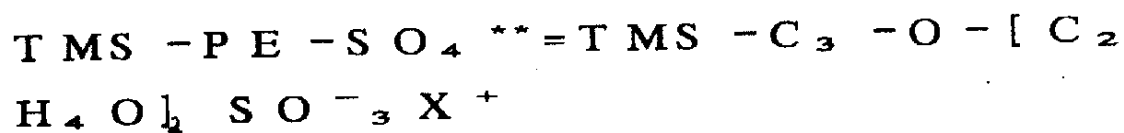
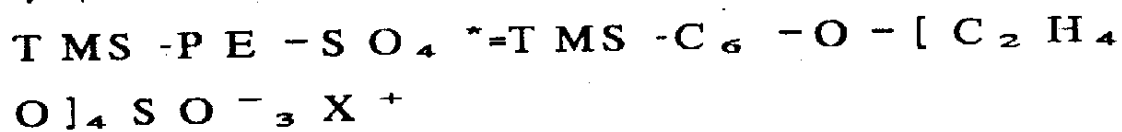
首先配制产物浓度为1 % (重量) 的各种水溶液，以Du - No u y 法测定其表面张力。测量1 % 表面活性剂溶液的50 μ l 液滴在聚丙烯薄膜上扩展的最大面积扩展，以测定润湿性。在此条件下，纯水的空白值为

8 mm。同样，采用观测1 %溶液的润湿性的方法也可以跟踪观测其抗水解的长期稳定性。

表4

产 物	溶 液	表面张力 [mN/m]	铺展[mm], 在聚丙烯膜上
TMS-C ₃ -SO ₄	混浊	28.4	8
TMS-C ₄ SO ₄	混浊	26.5	8
TMS-C ₆ SO ₄	清澈	21.0	55
TMS-C ₁₁ -SO ₄	混浊	24.2	15
TMS-PE-SO ₄ *	清澈	32.7	8
TMS-PE-SO ₄ **	清澈	25.0	15
TMS-EO-SO ₄	清澈	24.7	17

表中:



TMS = 三甲基甲硅烷基

PE = 聚醚基

X⁺ = 异丙基铵离子

这些化合物具有明显的表面活性剂特性。硫酸酯[异丙基铵-6-硫酸根络己基]三甲基硅烷的表面活性剂特性最佳。从中可以看出，相同的 R^1 、 R^2 及 R^3 的表面活性剂特性因间隔基团 R^4 的长度而异。因具有3至11个碳原子的同系物系列中，在间隔基具有约6个碳原子时表面活性剂特性最佳。

实施例4

以实施例2中所述的相似方式和方法，可借助各种各样的有机胺碱，在释出氨的条件下，将三甲基甲硅烷基己基硫酸酯-铵盐转化成相应的烷基铵盐。通过此致性步骤可制得如下表所示的具有各种降低表面张力、润湿性能及起泡沫性质等特性的产物。

表 5

平衡离子	表面张力 1%(重量) 水溶液 [mN/m]	铺展性 1%(重量) 溶于H ₂ O 中,在聚 丙烯膜上 [mm]	泡沫高度 1%(重量)溶于H ₂ O中 在下列各时间后		
			30S	180S	300S
NH ₄ ⁺	21.7	60	215	175	95
(异丙基)NH ₃ ⁺	21.0	55	245	180	100
(C ₈ H ₁₇)NH ₃ ⁺	21.6	54	15	12	3
(C ₄ H ₉)NH ₂ CH ₃	23.3	50	250	225	185
(C ₂ H ₅) ₃ NH ⁺	21.9	58	195	140	45

实施例5

检验本发明物质pH4、pH7及pH12时的抗水解稳定性。

以硫酸酯为例，经试验表明[异丙基铵-6-硫酸根络已基]三甲基硅烷的1%（重量）水溶液的润湿性能与放置时间有关。

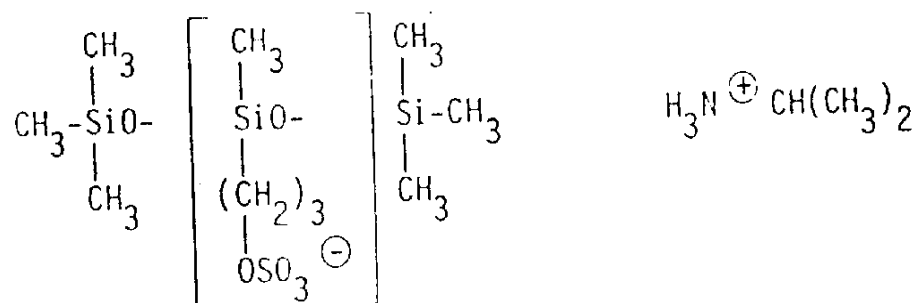
表 6

室温下放置 时间 [天]	在下列pH时的 铺展 [mm]			溶液外观
	pH4	pH7	pH12	
0	55	55	45	清澈
1	50	55	40	清澈
2	55	55	45	清澈
3	55	55	50	清澈
4	50	55	45	清澈
7	55	55	45	清澈
8	55	45	45	清澈
9	50	50	45	清澈
10	50	50	45	清澈
70	55	55	50	清澈
74	60	55	55	清澈
80	65	60	60	清澈

试验表明，无论在中性pH范围内，还是在碱性和酸性pH范围内，抗水解稳定性均优异。

对比例

对平均式为



的非本发明硅氧烷硫酸酯的不同pH值时的1%（重量）水溶液，进行硅氧烷表面活性剂稳定性试验以资比较。

表 7 对比试验

室温下放置 时间 [天]	不同pH时的 铺展 [mm]			溶液外观
	pH4	pH7	pH12	
0	48	30	35	混浊
1	n. m.	38	20	混浊
2	n. m.	40	10	混浊
3	n. m.	40	10	混浊
4	n. m.	40	n. m.	混浊
7	n. m.	30	n. m.	混浊
>14	n. m.	n. m.	n. m.	混浊

n . m 表示, 铺展无法观察到, 因而不能测量。