



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00817299.4

[45] 授权公告日 2005 年 1 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1183144C

[22] 申请日 2000. 12. 4 [21] 申请号 00817299. 4

[30] 优先权

[32] 1999. 12. 17 [33] US [31] 09/465,603

[32] 2000. 5. 17 [33] US [31] 09/573,111

[86] 国际申请 PCT/US2000/032981 2000. 12. 4

[87] 国际公布 WO2001/044255 英 2001. 6. 21

[85] 进入国家阶段日期 2002. 6. 17

[71] 专利权人 克鲁普顿公司

地址 美国康涅狄格

[72] 发明人 M · D · 韦斯特迈尔

K · L · 鲍比特 J · S · 里斯彻

审查员 田 芳

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 郭建新

权利要求书 2 页 说明书 12 页

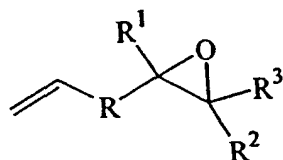
[54] 发明名称 生产环氧有机硅化合物的方法

[57] 摘要

本发明描述了一种生产环氧有机硅化合物的方法，即，在羧酸盐存在下，通过铂催化的烯键式不饱和环氧化物与硅烷的硅氢化反应来生产。本文还启示了在环氧有机硅化合物中使用羧酸盐来提供更大稳定性的组合物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种生产环氧有机硅化合物的方法，它包括，将 a) 下式的烯键式不饱和环氧化物：



其中，R 是单键或任选含烷基侧基的亚烷基；R¹ 是氢，直链的、支化的或环状的烷基；R² 和 R³ 各自是氢，直链的、支化的或环状的烷基，或者 R¹、R² 和 R³ 中的任意两个一起是亚烷基并且与它们所连接的一个或多个碳原子结合而构成一个 5~12 碳环，任选含烷基侧基；而且 R、R¹、R² 和 R³ 中的碳原子数使所述环氧化物中的碳原子总数是 4~50，与 (b) 有机硅氢化物在 (c) 催化有效量的铂催化剂和 (d) 羧酸盐存在下反应，其中，所述有机硅氢化物是通式 R⁴_n(OR⁴)_{3-n}SiH 的烷氧基硅烷，其中 R⁴ 是 1~18 个碳原子的支化或线形烷基，4~8 个碳原子的环烷基或者 6~12 个碳原子的芳基、烷芳基或芳烷基，以及 n 是选自 0、1 和 2 的整数；或者具有选自 MD'M、M'M'、D_jD'_k 和 MD_xD'_yM 的通式的有机硅氧烷，其中，M = -O_{1/2}Si(CH₃)₃，M' = -O_{1/2}Si(H)(CH₃)₂，D' = -OSi(H)(CH₃)₂，D = -OSi(CH₃)₂，j = 1~8，k ≥ 1，j+k = 4~8，x = 0~200，而且 y = 1~200；其中，所述羧酸盐由式 R⁶CO₂M 表示，其中，M 选自碱金属、碱土金属、过渡金属和铵离子，而 R⁶ 表示 1~10 个碳原子的线形或支化烷基或者 6~12 个碳原子的芳基或烷芳基。

2. 权利要求 1 的方法，其中，所述有机硅氢化物是通式 R⁴_n(OR⁴)_{3-n}SiH 的烷氧基硅烷，其中，R⁴ 是 1~18 个碳原子的支化或线形烷基，4~8 个碳原子的环烷基或者 6~12 个碳原子的芳基、烷芳基或芳烷基，以及 n 是选自 0、1 和 2 的整数。

3. 权利要求 2 的方法, 其中, 所述烷氧基硅烷是三甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷、甲基二甲氧基硅烷或甲基二乙氧基硅烷。

4. 权利要求 1 的方法, 其中, 所述有机硅氧烷是 $\text{MD}_x\text{D}'_y\text{M}$, 其中, $x = 0 \sim 200$, $y = 1 \sim 200$, $\text{M} = -\text{O}_{1/2}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $\text{D}' = -\text{OSi}(\text{H})(\text{CH}_3)-$, 而 $\text{D} = -\text{OSi}(\text{CH}_3)_2-$ 。

5. 权利要求 1 的方法, 其中, 所述烯键式不饱和环氧化物是 4-乙烯基环己烯一氧化物或丁二烯一氧化物。

6. 权利要求 1 的方法, 其中, R^6 是 1~10 个碳原子的线形或支化烷基。

7. 权利要求 6 的方法, 其中, 所述羧酸盐是丙酸铵或丙酸钠。

8. 权利要求 7 的方法, 其中, 所述铂催化剂是氯铂酸的溶液。

生产环氧有机硅化合物的方法

相关申请的相互参照

本申请是 12/17/1999 提出的申请 09/465,603 的继续部分。

发明背景

在硅组合物的生产中，长期以来就知道过渡金属催化剂可促进硅氢化反应。除了催化硅氢化反应之外，在硅烷(Si-H)存在下，很多过渡金属还促进硅氢化反应的烯键式不饱和环氧化物原料和环氧硅烷或环氧硅氧烷产物的环氧化物开环聚合。在环氧硅烷或环氧硅氧烷的生产过程中，这种环氧化物开环聚合反应可导致胶凝，而且可能导致整批物料的损失和为了除去不溶性胶凝的树脂而损耗相当多的时间。另外，可在环氧硅氧烷合成中发生部分胶凝，以致可能难以达到环氧硅氧烷产物可重现的逐批粘度。

在贵金属硅氢化催化剂的存在下，已发现环氧硅氧烷在室温下贮存时由于环氧化物开环聚合而缓慢地胶凝，从而缩短环氧硅氧烷产品的贮存期限。这种贮存问题可通过用催化抑制剂[如美国专利 No. 4,083,856 (F. Mendicino)中报导的，它公开了应用二苯胺来抑制胶凝]将过渡金属催化剂灭活而部分地缓解。总之，应当更不希望在环氧硅组合物中掺和额外的组分或在生产工艺中添加另外的操作步骤。

现有技术启示了，在铑催化的烯键式不饱和环氧化物和 Si-H 的硅氢化反应中不发生环氧化物开环聚合副反应。例如，美国专利 Nos. 5,442,026 (Crivello 等)、5,169,962 (Crivello 等)、4,804,768 (Quirk 等)启示了，可应用铑催化剂[例如，Wilkinson 氏催化剂、 RhCl_3 水合物、 $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$]来生产环氧硅氧烷。除了铑催化剂之外，还报导了某些铂催化剂体系可选择性地催化烯键式不饱和环氧化物与 Si-H 的硅氢化反应(针对环氧化物开环聚合副反应)，如美国专利 No. 5,583,194 (Crivello 等)中所公开的，它启示了季鏽六氯

铂酸盐[例如 $(R_4M)_2PtCl_6$]，或者如美国专利 No. 5, 260, 399 (Crivello 等) 中所公开的过渡金属膦络合物[例如 $Pt(PPh_3)_4$]，可被用来生产环氧硅组合物。然而，这些催化剂还没有实现商品化。

美国专利 Nos. 5, 240, 971、5, 227, 420 和 5, 258, 480 (Eckberg 等) 报导了，应用 $RhCl_3[S(n-Bu)_2]_3$ 或 $PtCl_2(SET_2)_2$ 作为催化剂在叔胺(控制硅氢化反应中的粘度)存在下制备环氧硅氧烷。但是，只有有限量的过渡金属催化剂在该稳定剂的存在下具有活性。

还报导了羧酸可促进过渡金属催化的硅氢化反应，如下列文献中报导的：JP 11 180, 986 (M. Tachikawa; K. Takei), F. Mendicino; C. Schilling Jr., 32 届有机硅会议论文摘要 (Abstract of Papers, 32nd Organosilicon Symposium)；1999；P-68，以及 UDC 415, 268 (Belyakova 等)。但是，羧酸盐却没有报导过。报导了羧酸盐可防止通过硅氧烷聚醚共聚物的羟基形成醛缩醇，如美国专利 No. 4, 847, 398 (K. R. Mehta 等) 中所公开的；然而，没有公开过对环氧化物的应用。

文献确实提及，醇防止或阻止环氧化物开环聚合反应 [A. K. McMullen 等；27 届有机硅会议论文摘要，1994；Abstract P-45；以及 Crivello 等，聚合物制备 (Polym. Preps.)，1991，32，338]。

显然，当应用常用的硅氢化催化剂(例如，氯铂酸)时，在工业上需要一种消除环氧化物开环聚合和烯烃异构化的方法。还需要一种生产环氧硅氧烷单体和低聚物(但不存在环氧化物开环聚合反应)的有效而经济的方法，于是生产可重现的逐批粘度的环氧硅组合物。另外还需要这样的环氧硅组合物，它们对于环氧化物开环聚合反应是稳定的，因而具有更长的贮存期限而不需另外的处理步骤。

发明摘要

本发明的目的是提供一种制备环氧有机硅组合物的方法，即，在羧酸盐的存在下，通过铂金属催化的烯键式不饱和环氧化物与氢化有机硅之间的硅氢化反应，其中，所述催化剂有效地促进硅氢化反应，

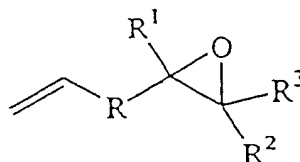
但不会还促进烯键式不饱和环氧化物原料、环氧硅组合物的环氧化物开环聚合反应或者烯键式不饱和环氧化物原料的异构化。还启示了，环氧有机硅化合物和羧酸的盐的组合物，其中，所述盐抑制环氧官能团的反应性。

对本发明的详细描述

按本发明的方法，在羧酸盐存在下发生烯键式不饱和环氧化物与氢化硅烷或氢化硅氧烷之间的铂催化的硅氢化反应而不发生环氧化物开环聚合副反应，使得能生产高产率的环氧有机硅氢化物或硅氧烷。对于某些羧酸盐来说，抑制了环氧化物开环聚合和烯烃异构化。本发明方法允许更大的逐批一致性而不应用更复杂的催化剂体系。虽然本方法适用于硅氧烷和硅烷，假定在硅烷的硅氢化中烯烃的内部重排是更大的问题时，本发明将在氢化烷氧基硅烷的硅氢化中具有更大的适用性。

这些盐还适用于抑制硅氢化反应后环氧化物的反应性，于是，适用于延长环氧有机硅原料的贮存期限(即使在硅氢化之后添加)。

用于本文的烯键式不饱和环氧化物包括线形或脂环族的环氧化合物，其中，不饱和结构在末端(即， $\pm$ ，²)，它含4~50个碳原子。所述环氧化物可看作下式的烯键式不饱和环氧化物：



其中，R可以是单键或任选含烷基侧基的亚烷基；R¹、R²和R³可以各自是氢，直链的、支化的或环状的烷基，或者R¹、R²和R³中的任意两个可以是亚烷基并且结合而构成一个5~12碳环，任选含烷基侧基；而且R、R¹、R²和R³中的碳原子数使所述环氧化物中的碳原子总数是4~

50. 一些代表性的环氧化物是：4-乙烯基环己烯一氧化物，1-甲基-4-异丙烯基环己烯一氧化物，以及丁二烯一氧化物。优选的环氧化物是4-乙烯基环己烯一氧化物。

所述氢化硅烷可以是烷氧基硅烷。可使用的氢化烷氧基硅烷包括三烷氧基硅烷，例如，三甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷、三正丙氧基硅烷和三异丙氧基硅烷。三甲氧基硅烷和三乙氧基硅烷是优选的。其它氢化烷氧基硅烷包括二烷氧基硅烷（例如，甲基二甲氧基硅烷、甲基二乙氧基硅烷），二甲基甲氧基硅烷，以及二甲基乙氧基硅烷。氢化硅烷一般可由式 $R^4_n(OR^4)_{3-n}SiH$ 表示，其中， R^4 是 1 ~ 18 个碳原子的支化或线形烷基，4 ~ 8 个碳原子的环烷基或者 6 ~ 12 个碳原子的芳基、烷芳基或芳烷基，任选含卤素、氧或氮取代基，但须这样的取代基既不干扰硅氢化也不促进硅氢化，以及 n 是选自 0、1 和 2 的整数。 R^4 优选是 $C_1 \sim C_2$ 烷基，其中， n 优选是 1 或 0。

所述氢化有机硅氧烷具有通式：

$$[R^5_a(H)_bSiO_{(4-a-b)/2}]_n$$

其中， R^5 表示一价烃基， a 具有 1 ~ 2.99 的值， b 具有 0.001 ~ 1 的值，而 $a+b$ 之和具有 1.5 ~ 3.0 的值，并且 $n = 2 \sim 400$ 。更具体地说，所述硅氧烷的实例是：七甲基三硅氧烷 (MD'M)，四甲基二硅氧烷 (M'M')，环状硅氧烷 $D_jD'_k$ ，以及线形硅氧烷 $MD_xD'_yM$ ，其中， $M = -O_{1/2}Si(CH_3)_3$ ， $M' = -O_{1/2}Si(H)(CH_3)_2$ ， $D' = -OSi(H)(CH_3)-$ ， $D = -OSi(CH_3)_2-$ ， $j = 1 \sim 8$ ， $k \geq 1$ ，而 $j+k = 4 \sim 8$ ， $x = 0 \sim 200$ ，而且 $y = 1 \sim 200$ 。优选的是， $j+k = 4 \sim 5$ ， $x = 1 \sim 20$ ，而且 $y = 1 \sim 50$ 。

所述羧酸的盐可由式 R^6CO_2M 表示，其中， M 表示碱金属、碱土金属、过渡金属或铵离子，而 R^6 表示 1 ~ 18 个碳原子的一价烃基，它可被氨基、羟基官能团、羧基或酯基取代。优选的是， R^6 表示 1 ~ 10 个碳原子的线形或支化烷基或者 6 ~ 12 个碳原子的芳基或烷芳基。羧酸盐的具体实例包括下列一种或多种盐：碱金属盐，例如，乙酸锂，乙酸

钠, 乙酸钾, 苯甲酸钾, 三氟乙酸钠或丙酸钠; 碱土金属盐, 例如, 乙酸钙; 过渡金属盐, 例如, 乙酸钐(III), 乙酸铜(II), 乙基己酸铜(II), 乙酸铟(III); 以及非季铵或磷鎓, 例如, 甲酸铵, 乙酸铵, 异戊酸铵, 2-乙基丁酸铵, 丙酸铵; 或者组合盐(例如, 氯化铵和乙酸钠)都适用于本方法, 其中羧酸的铵盐是优选的, 而丙酸铵是最优选的羧酸盐。所述酸可以是羧基酸(但只是当所述有机硅氢化物是有机硅氧烷时)。所述酸可以是氨基酸(例如, 赖氨酸或谷氨酸), 但所述酸不是优选的, 因为它们不减少烯烃异构化。可使用聚合酸(例如, 聚丙烯酸), 此时, 一些酸可能呈酸形式存在, 即, 不必将它中和成盐形式。

在本发明的方法中, 存在的羧酸盐基于烯键式不饱和环氧化物的重量最适在每百万份 1 ~ 约 10000 份(ppm)范围内, 优选在 200 ~ 约 5000 ppm 范围内, 最优选在 100 ~ 约 500 ppm 范围内。

所述铂催化剂可以是任意形式的铂, 它催化烯键式不饱和环氧化物与硅烷的硅氢化反应。适用于本发明方法中的铂催化剂包括: 六氯铂酸, 来自氯铂酸、三(四甲基二乙基二硅氧烷)二铂(0)、铂的滕络合物和二(乙酰丙酮)铂(II)的各种溶液。本发明的实施中优选的催化剂来自六氯铂酸的溶液, 而最优选的催化剂则来自 10% (wt/wt) 六氯铂酸的乙醇溶液。在本发明的方法中, 所述催化剂基于烯键式不饱和环氧化物和含 SiH 的反应物的总重量的重量, 最适在每百万份 1 ~ 约 5000 份(ppm)铂的范围内, 优选在 1 ~ 500 ppm 铂的范围内, 最优选在 5 ~ 50 ppm 铂的范围内。

该反应可在宽范围的温度和压力下进行; 不过, 通常的温度范围是 50℃ ~ 约 175℃, 优选的温度范围是约 75℃ ~ 125℃。优选的压力是常压。反应时间将取决于催化剂浓度和反应温度。在更高的催化剂浓度和温度下, 反应将需要更少的反应时间。在反应器内的滞留时间不是关键性的, 但应当在给定设备容积和要求的生产率可接受的范围内足以实现令人满意的至硅氢化产品的转化度(即, > 80%)。典型的可接受的滞留时间是 0.5 ~ 4 小时的数量级。通常不用溶剂而进行反应, 不过也可使用溶剂。任何烃都可使用(例如, 辛烷、甲苯或二甲

苯)。

该反应可在过量的烯烃或硅烷存在下进行，而优选的反应条件是其中烯烃的摩尔数过量。进行反应的通常的底物浓度是 1.5:1.0 ~ 1.0:1.5 摩尔比的烯烃比硅烷(基于氢的摩尔数)，优选是 1.0:1.0 ~ 1.5:1.0 的摩尔比，而优选的条件是 1.01:1.0 ~ 1.20:1.0 摩尔比的烯烃比硅烷。优选的催化剂体系可这样产生：将催化剂和羧酸盐在烯烃中混合，或者可在硅氢化反应完毕后将羧酸盐加到硅组合物中。如果需要的话，可与羧酸盐一起使用助催化剂(例如，羧酸或醇)。

可根据需要纯化生成的产品(例如，通过反萃取或蒸馏)供使用。

可分批地、半分批或连续地(如本领域已知的那样)进行硅氢化。

实施例

如下阐释性的和对比的实施例旨在更详细地描述本发明；然而，它们并不意味着限制本说明书和权利要求书的范围。下述实施例中给出的全部份数和百分数都基于重量，除非另有说明。缩写 g、mL、VCMX、CPA、Si-H、AcOH、MeOH、EtOH、IPA、cSt 和 GC 分别表示克、毫升、4-乙烯基环己烯一氧化物、10% (wt/wt) 六氯铂酸的乙醇溶液、任意含硅烷的物质、乙酸、甲醇、乙醇、异丙醇、厘沱和气相色谱。应用内标以确定每次 GC 分析未洗脱的重级分的百分数。未洗脱的重级分被定义为，在用于具体分析 GC 条件下没有洗脱的所有组分。*表示没有使用内标。

对比实施例

关于实施例 1 - 在室温下，用 0.018 ml CPA 处理 21.98 g 净 VCMX 并加热。在 90℃ 下，将 VCMX 溶液与 20.46 g (MeO)₃SiH 反应。(MeO)₃SiH 添加完毕后，将溶液保持在 90℃。约 30 分钟后，发生强烈的放热反应，伴随溶液粘度的增大和最后的固化(或者胶凝)。

关于实施例 2 ~ 15 - 全部反应都是这样进行的：在 90℃ 下使用 10% 摩尔过量的 VCMX(97% 纯度)比 (MeO)₃SiH 和特定的催化剂体系，

添加完毕后在 90℃ 下保持一小时。应用气相色谱法分析所有溶液。

实施例 2 - 在室温下, 用 0.005 g $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ 、0.040 ml MeOH 和 0.040 ml AcOH 处理 19.18 g 净 VCMX 并加热。在 90℃ 下, 将 VCMX 溶液与 17.10 g $(\text{MeO})_3\text{SiH}$ 反应。 $(\text{MeO})_3\text{SiH}$ 添加完毕后, 将溶液保持在 90℃ 达一小时。结果见下表, 其它对比试验是在相似条件下操作的。

表 1. 过渡金属催化的 VCMX 与 $(\text{MeO})_3\text{SiH}$ 的硅氢化反应的对比实施例

实施 例	催化剂体系 ^a	$(\text{MeO})_3\text{SiH}$	$(\text{MeO})_4\text{Si}$	VCMX	VCMX 异构体	产品	未洗脱的 重级分
2	$\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ (10 ppm Pt)	0.2	1.4	<0.1	2.5	90.5	2.2
3	RhCl_3 水合物 (50 ppm Rh) 和 250 ppm 四丁基氯化铵	1.7	16.6	2.3	33.1	34.3	5.6
4	K_2PtCl_6 (50 ppm Pt) 和 250 ppm 四丁基氯化铵	1.8	17.2	55.6	16.1	4.3	*
5	CPA (10 ppm Pt) 和 250 ppm 四甲基氯化铵	0.5	1.1	0.3	5.9	47.2	42.9
6	CPA (10 ppm Pt) 和 250 ppm 四乙基氯化铵	2.2	30.0	28.6	14.6	8.8	9.3
7	CPA (10 ppm Pt) 和 116 ppm 四丁基氯化铵	6.2	25.4	23.6	16.6	18.0	5.0
8	CPA (10 ppm Pt) 和 180 ppm 三基三丁基氯化铵	16.8	3.2	62.6	10.3	1.1	*
8	RhCl_3 水合物 (258 ppm Rh) 和 500 ppm 三苯膦	<0.1	4.9	2.0	1.2	69.3	8.0
9	RhCl_3 水合物 (107 ppm Rh)	<0.1	1.3	0.8	4.0	86.4	3.9
10	$\text{RhCl}_3[\text{S}(\text{正丁基})_2]_3$ (48 ppm Rh)	<0.1	1.0	3.4	3.8	88.0	1.0
11	$\text{RhCl}_3[\text{S}(\text{正丁基})_2]_3$ (26 ppm Rh)	<0.1	1.1	5.8	1.9	86.3	1.7
12	$\text{RhCl}_3[\text{S}(\text{正丁基})_2]_3$ (8 ppm Rh)	16.3	1.3	74.4	1.8	3.3	*
13	Karstedts 催化剂 (10 ppm Pt)	0.2	1.5	0.2	4.7	57.8	31.8

^a 所有的反应都是这样进行的: 在 90℃ 下使用 10% 摩尔过量的 VCMX (97% 纯度) 比 $(\text{MeO})_3\text{SiH}$, 接着, 添加完毕后在 90℃ 下保持一小时。

实施例 14 - 在室温下, 用 0.004 g $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ 、0.090 ml EtOH、0.018 ml AcOH 处理 19.23 g 净 VCMX 并加热。在 90℃ 下, 用 23.14 $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ 处理 VCMX 溶液。 $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ 添加完毕, 将溶液在 90℃ 下保持一小时。

(EtO) ₃ SiH	(EtO) ₄ Si	VCMX	VCMX 异构体	产品	未洗脱的重级分
7.6	0.9	14.3	1.5	69.8	*

实施例 15 -在室温下, 用 0.070 ml RhCl₃[S(n-Bu)₂]₃、0.023 ml AcOH、0.11 ml EtOH 处理 20.11 g 净 VCMX 并加热。在 90℃下, 将 VCMX 溶液与 24.0 g (EtO)₃SiH 反应。(EtO)₃SiH 添加完毕后, 将溶液在 90℃下保持一小时。

(EtO) ₃ SiH	(EtO) ₄ Si	VCMX	VCMX 异构体	产品	未洗脱的重级分
37.2	0.4	54.6	1.3	2.9	*

本发明的实施例

关于在 Pt 催化的 VCMX 与硅烷(Si-H)的硅氢化反应中使用羧酸盐的一般操作:

1) 如果 Si-H 是有机官能硅烷 典型的反应是这样进行的: 在室温下用 3000 ppm 酒精、500 ppm 乙酸(AcOH)、羧酸盐和催化剂(比总的反应物质量)处理 1.10 ~ 1.30 摩尔当量(与 Si-H 比较)VCMX。通常, 10ppm 的 Pt 足以催化该反应。将溶液加热。在 90℃下, 使溶液与 1.00 摩尔当量的 Si-H 反应。在 Si-H 添加期间, 保持溶液的温度在 90 ~ 102℃。Si-H 添加完毕后, 将溶液温度在 90℃下保持一小时。此后, 使溶液冷却到室温。

2) 如果 Si-H 是有机官能硅氧烷 典型的反应是这样进行的: 在室温下, 将 1.10 ~ 1.30 摩尔当量(与 Si-H 比较)VCMX 与酒精和碳酸钠混合。用适当量的 Si-H 处理该 VCMX 溶液, 将该溶液加热。在 90℃下, 用催化剂处理溶液。通常, 10 ppm Pt(比总的反应物质量)足以催化上述反应。一旦检测到初始温度升高, 就将余下的 Si-H 液体加入 VCMX 溶液中。在 Si-H 添加期间, 保持溶液的温度在 90 ~ 100℃。Si-H 添加完毕后, 往溶液中添加羧酸盐(如果在硅氢化反应之前没有添加它)。将溶液在 90℃下保持一小时。此后, 分析溶液的 Si-H 含量。如果不存在 Si-H, 就认为反应完成了。在减压下加热反应混合物, 在 150℃

(75 ~ 100 mmHg)下反萃取挥发性组分(主要是未反应的 VCMX 和 VCMX 的烯烃异构体)达 2 ~ 3 小时以便除去未反应的 VCMX。然后将终产品滤过 5 $\frac{1}{4}$ m 实验过滤垫。

关于实施例 16 ~ 38, 所有的反应都是这样进行的: 在 90℃下, 用 10% 摩尔过量的 VCMX(97% 纯度)比 (MeO)₃SiH、3000 ppm 甲醇、500 ppm 乙酸、羧酸盐和 10 ppm Pt(以氯铂酸的溶液形式), 接着, 添加完毕后在 90℃下保持一小时。用气相色谱法分析所有的溶液。

表 2. 过渡金属催化的 VCMX 与 (MeO)₃SiH 的硅氢化反应的实施例

实施例	羧酸盐 ^a	(MeO) ₃ SiH	(MeO) ₄ Si	VCMX	VCMX 异构体	产品	未洗脱的 重级分
16	207 ppm 乙酸铵	0.3	0.8	2.9	0.4	92.8	0.3
17	250 ppm 乙酸铵	1.2	2.8	4.9	0.4	87.6	0.4
18	125 ppm 乙酸铵	<0.1	0.8	1.3	0.6	95.0	<0.1
19	100 ppm 乙酸铵	<0.1	1.0	6.6	0.4	89.2	<0.1
20	50 ppm 乙酸铵	<0.1	1.7	3.9	0.9	89.3	1.2
22	25 ppm 乙酸铵	<0.1	0.7	9.6	0.5	85.8	0.6
23	250 ppm 氯化铵 和 250 ppm 乙酸钠	0.1	0.7	11.0	0.4	84.9	0.4
24	181 ppm 氯化铵	0.2	1.0	1.0	4.9	87.1	2.9
25	250 ppm 甲酸铵	0.9	2.9	8.8	0.3	81.5	1.4
26	250 ppm 丙酸铵	<0.1	0.6	0.5	0.7	96.2	<0.1
27	250 ppm 异戊酸铵	0.1	1.1	0.5	1.2	95.0	<0.1
28	250 ppm 乙基丁酸铵	0.4	1.3	0.3	0.6	74.5	21.5
29	250 ppm 乙酸四甲铵	21.7	4.5	12.6	12.6	41.3	1.6
30	250 ppm 乙酸四丁铵	13.2	8.8	29.5	6.5	28.2	7.9
31	130 ppm 乙酸钠	<0.1	1.4	3.4	2.5	89	1.7
32	250 ppm 三氟乙酸钠	9.4	0.8	9.7	3.4	74.5	<0.1
33	104 ppm 丙酸钠	<0.1	1.0	1.6	3.7	90.2	0.3
34	99 ppm 丙酸钠	<0.1	2.1	1.1	8.0	83.9	1.7
35	250 ppm 乙酸钾	18.2	1.4	23.0	0.8	54.1	<0.1
36	250 ppm 苯甲酸钾	0.9	3.0	2.8	5.0	81.6	2.5
37	500 ppm 乙酸钙	<0.1	0.4	4.2	2.8	80.7	10.0
38	250 ppm 2-乙基己酸铜	0.1	0.4	1.8	2.4	92.4	0.7

^a 所有的反应都是这样进行的: 在 90℃下, 用 10% 摩尔过量的 VCMX(97

% 纯度) 比 $(\text{MeO})_3\text{SiH}$, 接着, 添加完毕后在 90°C 下保持一小时。

关于实施例 39 ~ 41, 所有的反应都是这样进行的: 在 90°C 下, 用 10 % 摩尔过量的 VCMX (97 % 纯度) 比 $(\text{MeO})_3\text{SiH}$, 3000 ppm 甲醇, 500 ppm 乙酸, 特定的羧酸盐和特定的预催化剂, 接着, 添加完毕后在 90°C 下保持一小时。用气相色谱法分析所有的溶液。

表 3. 在羧酸盐与备选的 Pt 催化剂存在下, VCMX 与 TMS 的硅氢化反应的实施例^a

实施 例	催化剂体系	$(\text{MeO})_3\text{SiH}$	$(\text{MeO})_4\text{Si}$	VCMX	VCMX 异构体	产品	未洗脱的 重级分
39	$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ (24 ppm Pt)	47.5	0.7	48.9	1.2	<0.1	<0.1
40	Pt(PPh ₃) ₄ (10 ppm Pt) 和 100 ppm 丙酸钠	<0.1	1.4	14.6	1.4	76.2	3.2
41	Karstedts 催化剂 (10 ppm Pt) 和 100 ppm 丙酸钠	1.4	1.6	<0.1	3.9	87.7	3.2

^a 所有的反应都是按正常的添加这样进行的: 在 90°C 下, 用 10 % 摩尔过量的 VCMX (97 %) 和 10 ppm Pt (CPA), 接着, SiH 添加完毕后在 90°C 下保持一小时。

关于实施例 44 ~ 55, 所有的反应都是这样进行的: 在 90°C 下, 用 20 % 摩尔过量的 VCMX (97 % 纯度) 比特定的 Si-H, 3000 ppm 酒精, 500 ppm 乙酸, 特定的羧酸盐和 10 ppm Pt (以氯铂酸的溶液形式), 接着, 添加完毕后在 90°C 下保持一小时。用气相色谱法分析所有的溶液。

表 4. Pt 催化的 VCMX 与不同的 SiH 的硅氢化反应的实施例

实 施 例	羧酸盐 ^a	R'R ₂ SiH	R'R ₃ Si	VCMX	VCMX 异构体	产 品	未洗脱的 重级分
	三甲氧基硅烷	R' = R = OMe					
42	250 ppm 乙酸铵	0.2	2.1	8.2	0.3	85.4	1.0
43	307 ppm 丙酸钠	<0.1	3.2	2.3	7.0	82.3	1.6
	三乙氧基硅烷	R' = R = OEt					
44	250 ppm 乙酸铵	2.8	1.6	5.3	0.4	82.4	2.9
45	307 ppm 丙酸钠	2.8	2.6	<0.1	8.7	76.0	4.8
	甲基二甲氧基硅烷	R' = CH ₃ , R = OEt					
46	250 ppm 乙酸铵	<0.1	0.7	12.8	0.6	79.2	*
47	307 ppm 丙酸钠	0.1	0.7	9.0	3.2	81.9	*
	甲基二乙氧基硅烷	R' = CH ₃ , R = OEt					
48	250 ppm 乙酸铵	0.3	1.3	8.7	0.6	84.5	*
49	320 ppm 丙酸钠	0.3	0.6	5.0	3.7	83.7	*
	MD'M						
50	250 ppm 乙酸铵	44.0		48.7	0.1	5.7	*
51	307 ppm 丙酸钠	35.0		39.8	0.2	23.4	*
52	250 ppm 丙酸铵	45.2		51.1	0.1	1.1	*
	M'M'						
53	250 ppm 乙酸铵, 没有乙酸	0.1		10.6	1.6	82.3	*
54	307 ppm 丙酸钠	0.1		16.1	1.6	76.9	*
55	250 ppm 丙酸铵	0.1		21.3	1.4	71.9	*

^a 所有的反应都是按正常的添加这样进行的：在 90℃ 下，用 20% 摩尔过量的 VCMX(97%) 和 10 ppm Pt(CPA)，接着，SiH 添加完毕后在 90℃ 下保持一小时。

关于实施例 56 ~ 57，所有的反应都是这样进行的：用 20% 摩尔过量的 VCMX(97% 纯度) 比 Si-H，特定的羧酸盐和 10 ppm Pt(以氯铂酸的溶液形式)。在室温下，用羧酸盐和 CPA 处理净 VCMX 并加热。在 90℃ 下，使 VCMX 溶液与 MD_{26.9}D'_{9.4}M 反应。添加完毕 MD_{26.9}D'_{9.4}M 后，将溶液在 90℃ 下保持一小时。将反应混合物在减压下加热或在 150℃ (20 mm Hg) 下反萃取一小时以除去未反应的 VCMX。

关于实施例 58 ~ 60，所有的反应都是用 20% 摩尔过量的 VCMX(97

% 纯度) 比 Si-H 和 6 ppm Pt (以氯铂酸的溶液形式) 进行的。在室温下, 用 Na_2CO_3 、丙二醇、四甘醇和 $\text{MD}_{26.9}\text{D}'_{9.4}\text{M}$ (总的 Si-H 的 10%) 处理净 VCMX 并加热。在 80°C 下, 使 VCMX 溶液与残留的 $\text{MD}_{26.9}\text{D}'_{9.4}\text{M}$ 反应。 $\text{MD}_{26.9}\text{D}'_{9.4}\text{M}$ 添加完毕后, 将溶液在 85°C 下保持一至二小时。将反应混合物在减压下加热或在 150°C (20 mm Hg) 下反萃取一至二小时以除去未反应的 VCMX。

关于实施例 60 - 在室温下, 用 1.47 g Na_2CO_3 、3.27 g 丙二醇、0.57g 四甘醇、37.09 g $\text{MD}_{26.9}\text{D}'_{9.4}\text{M}$ (总的 Si-H 的 10%) 处理 196.80 g VCMX 并加热。在 80°C 下, 将 0.11 mL CPA 加入 VCMX 溶液而导致放热反应。在一小时期间将余下的 333.81 g $\text{MD}_{26.9}\text{D}'_{9.4}\text{M}$ 加入 VCMX 溶液。在 Si-H 添加过程中保持溶液的温度在 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 。 $\text{MD}_{26.9}\text{D}'_{9.4}\text{M}$ 添加完毕后, 往粗硅氧烷组合物中添加 1.20 g 丙酸钠, 将溶液的温度在 85°C 下保持三十分钟。取等份溶液分析 Si-H 含量。此后, 在 3.5 mm Hg 和 150°C 下反萃取以除去未反应的 VCMX。1.5 小时后, 使溶液冷却到室温。回收 37.16 g 未反应的 VCMX 及其烯烃异构体。然后, 将终产品滤过 5 μm 实验过滤垫。

表 5. Pt 催化的 VCMX 与有机氢化硅氧烷的硅氢化反应的结果^a

实施例	羧酸盐	[Si-H]	粘度(cSt)	环氧含量
56	250 ppm 乙酸铵	未测得	572	10.16 %
57	250 ppm 乙酸四丁铵	未反应	—	—
58	没有用丙酸钠	未测得	3021	未测出
59	没有用丙酸钠	未测得	>10000	未测出
60	2094 ppm 丙酸钠	未测得	438	9.71 %

^a 所有的反应都是在正常添加下这样进行的: 用 20% 摩尔过量的 VCMX (97%), 接着, Si-H 添加完毕后在 90°C 下保持一小时。