(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 103703057 A
(43)申请公布日 2014.04.02

(21)申请号 201280036430.8
(22)申请日 2012.07.11
(30)优先权数据
102011079751.3 2011.07.25 DE
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.01.22
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2012/063573 2012.07.11
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2013/013980 DE 2013.01.31
(71)申请人 瓦克化学股份公司
地址 德国慕尼黑
(72)发明人 阿尔弗雷德·波普
克里斯蒂娜·卡斯 克劳斯·克普勒
乌尔丽克·比特纳
(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限责任公司 11240
代理人 余刚 张英
(51)Int.Cl.
C08G 77/16(2006.01)
C08G 77/34(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

从具有末端羟基基团的短链硅氧烷中分离环状硅氧烷

(57)摘要

本发明涉及用于从包含环状硅氧烷和具有末端羟基基团的短链硅氧烷的混合物中去除环状硅氧烷的方法，在该方法中使用水蒸气流在按绝对值计算至少650hPa下分离环状硅氧烷。本发明进一步涉及具有有限环状硅氧烷含量的短链硅氧烷。

CN 103703057 A

1. 一种用于从包含环状硅氧烷和具有末端羟基基团的短链硅氧烷的混合物中去除环状硅氧烷的方法，其中，使用蒸气流在至少 650hPa 绝对值下分离所述环状硅氧烷。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中，所述环状硅氧烷具有通式（I）

$(R^1R^2SiO)_m$ （I），

其中，

R^1 代表具有 1 至 12 个碳原子的烷基基团，

R^2 代表 R^1 的含义、具有 5 至 30 个碳原子的芳基基团或具有 2 至 12 个碳原子的烯基基团，以及

m 代表从 3 至 20 的整数值。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其中，所述具有末端羟基基团的短链硅氧烷具有通式（II）

$HO(R^3R^4SiO)_nH$ （II），

其中，

R^3 代表具有 1 至 12 个碳原子的烷基基团，

R^4 代表 R^3 的含义、具有 5 至 30 个碳原子的芳基基团或具有 2 至 12 个碳原子的烯基基团，以及

n 代表从 2 至 100 的整数值。

4. 根据权利要求 1 至 3 所述的方法，其中，所述方法的压强是 800hPa 至 5000hPa 绝对值。

5. 根据权利要求 1 至 4 所述的方法，其中，所述方法的温度是 100℃至 200℃。

6. 一种通式（II）的短链硅氧烷

$HO(R^3R^4SiO)_nH$ （II），

其中，

R^3 代表具有 1 至 12 个碳原子的烷基基团，

R^4 代表 R^3 的含义、具有 5 至 30 个碳原子的芳基基团或具有 2 至 12 个碳原子的烯基基团，以及

n 代表从 2 至 100 的整数值，

所述短链硅氧烷具有至多以下含量的通式（I）的环状硅氧烷

$(R^1R^2SiO)_m$ （I），

在 m=4 和 m=5 的每种情况下具有按重量计至多 0.5%，以及

m=6 时，具有按重量计至多 1%，

其中，

R^1 代表具有 1 至 12 个碳原子的烷基基团，以及

R^2 代表 R^1 的含义、具有 5 至 30 个碳原子的芳基基团或具有 2 至 12 个碳原子的烯基基团。

7. 根据权利要求 6 所述的短链硅氧烷，其中，在通式 I 中，R^1 和 R^2 代表甲基基团。

从具有末端羟基基团的短链硅氧烷中分离环状硅氧烷

技术领域

[0001] 本发明涉及用于从具有末端羟基基团的短链硅氧烷中分离环状硅氧烷的方法，并且涉及具有低含量环状硅氧烷的短链硅氧烷。

背景技术

[0002] 具有末端羟基基团的硅氧烷例如具有末端羟基基团的聚二甲基硅氧烷、具有末端羟基基团的聚二甲基（甲基乙烯基）硅氧烷和具有末端羟基基团的聚二甲基（甲基苯基）硅氧烷用作硅酮工业中的交联剂、增塑剂和中间体。例如，在氯硅氧烷或烷氧基硅氧烷的存在下，通过水解二甲基二氯硅烷、甲基乙烯基二氯硅烷或甲基苯基二氯硅烷来生产这些硅氧烷。将生成产物与水分离以制备水解产物混合物，除了期望的具有末端羟基基团的短链硅氧烷之外，所述水解产物混合物还包含环状硅氧烷。

[0003] 环状硅氧烷 D4（八甲基环四硅氧烷）、D5（十甲基环五硅氧烷）和 D6（十二甲基环六硅氧烷）被 OECD 列出作为“高产量化学品”（在至少一个 OECD 成员中为 >1000 吨 / 年）。由于它们的大生产量和导致增加暴露于人类和增加进入环境的越来越多的使用，使得已经相对于生态毒理学标准如环境持续性和生物体内积累以及相对于它们对人类和动物的毒性作用对硅氧烷进行研究。硅氧烷满足分类作为 PBT 物质所需的一些前提条件（“持续性、生物体内积累、毒性”）。它们相对稳定，可以在大气中在宽距离内运输并且具有足够的物理和生物半衰期以在环境和水生生物中积聚。

[0004] 由此方面，存在提供具有末端羟基基团、具有低含量环状硅氧烷的短链硅氧烷，以及用于生产它们的方法的需要。

[0005] 已知用于生产线性硅氧烷并将它们从挥发性化合物，尤其从环状硅氧烷分离的方法（参见方法 A-D）。

[0006] （方法 A）

[0007] WO9410228 描述了用于通过蒸发低分子量部分来纯化包含作为低分子量部分的杂质的液体聚硅氧烷的方法。在此，由于低沸点，使得短链硅氧烷的低分子量部分也连带地分离（参见上下文中存在的比较例），并且改变了具有末端羟基基团短链硅氧烷的链长分布。其结果是改变了性能特征如，例如较高的粘度等，或导致应用特性例如作为增塑剂的差异。

[0008] （方法 B）

[0009] US4096160 描述了在至多 70mm Hg 的部分真空下使用蒸气从线性羟基端二有机聚硅氧烷（hydroxyl-terminal diorganopolysiloxane）液体分离低沸点环状聚硅氧烷。在此过程中，实现了线性羟基端二有机聚硅氧烷中残余的环烯（cyclene）含量 <2%。然而，由于低沸点，使得短链硅氧烷的低分子量部分也连带地分离，并且从而改变了期望的具有末端羟基基团的短链硅氧烷的链长分布。

[0010] （方法 C）

[0011] EP1013698 描述了用于连续减少循环工艺流中环状有机硅氧烷的量的方法，其中通过蒸馏将包含低分子量环状有机硅氧烷的低沸点部分和惰性溶剂从工艺流中分离。在此

过程中，如在方法 A 中，短链硅氧烷的低分子量部分也将连带地分离。

[0012] （方法 D）

[0013] EP543665 请求保护用于通过使硅氧烷与蒸气接触、蒸馏出并且用蒸气分离杂质来纯化长链硅氧烷的方法。杂质包括环状和短链硅氧烷。

发明内容

[0014] 本发明涉及用于从包含环状硅氧烷和具有末端羟基基团的短链硅氧烷的混合物中去除环状硅氧烷的方法，其中，使用蒸气流在至少 650hPa 绝对值下分离环状硅氧烷。

[0015] 出乎意料地，已经发现：当使蒸气与被环状硅氧烷污染的硅氧烷接触时，由于具有末端羟基基团的短链硅氧烷没有被蒸气分离，使得获得具有末端羟基基团的短链低环烯硅氧烷（low-cyclene siloxanes）。

[0016] 特别地，环状硅氧烷具有通式（I）

[0017] $(R^1R^2SiO)_m$ （I），

[0018] 其中，

[0019] R^1 代表具有 1 至 12 个碳原子的烷基基团，

[0020] R^2 代表 R^1 的含义、具有 5 至 30 个碳原子的芳基基团或具有 2 至 12 个碳原子的烯基基团，以及

[0021] m 代表从 3 至 20 的整数值。

[0022] 取代基 R^1 优选具有 1 至 12 个碳原子，并且可以是例如甲基、乙基、丙基、叔丁基和己基。特别优选地，每个 R^1 取代基是甲基。取代基 R^2 优选具有至多 10 个碳原子，并且可以是例如甲基、乙基、丙基、叔丁基、己基、苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基和乙烯基。优选地，每个 R^2 彼此独立地选自甲基和乙烯基。特别优选地，R^2 选自甲基和乙烯基，并且每个 R^2 相同，就是说，所有的 R^2 或是甲基或是乙烯基。值 m 优选 4 至 10。

[0023] 特别地，具有末端羟基基团的短链硅氧烷具有通式（II）

[0024] $HO(R^3R^4SiO)_nH$ （II），

[0025] 其中，

[0026] R^3 代表具有 1 至 12 个碳原子的烷基基团，

[0027] R^4 代表 R^3 的含义、具有 5 至 30 个碳原子的芳基基团或具有 2 至 12 个碳原子的烯基基团，以及

[0028] n 代表从 2 至 100 的整数值。

[0029] R^3 的实例和优选的 R^3 的含义是以上列出用于 R^1 的。R^4 的实例和优选的 R^4 的含义是以上列出用于 R^2 的。n 的优选值是 3 至 50，特别地，至多 25。

[0030] 可以通过本领域技术人员已知的方法生产包含环状硅氧烷和具有末端羟基基团的短链硅氧烷的混合物。例如，可以通过直接水解一种或多种取代的二氯硅烷随后可以可选地通过平衡将其进一步改性来生产这些混合物。

[0031] 通过与蒸气接触，从混合物中除去就沸点而言具有与具有末端羟基基团的短链硅氧烷相似性质的环状硅氧烷，而基本上没有影响短链线性硅氧烷的链长分布，或没有除去短链硅氧烷的单一组分。

[0032] 在此过程中，基于 D4+D5+D6（相应于 m=4 至 6）的总数，在使用根据本发明的方法

之前，具有含有末端羟基基团的短链硅氧烷的混合物中环状硅氧烷部分在 4%-25% 的范围内、优选在 5%-20% 的范围内、并且特别优选在 5%-15% 的范围内。

[0033] 优选地，在这种情况下，在通式 I 中 $R^1=R^2=$ 甲基基团。

[0034] 基于其中 m=4 至 6 的通式（I）中的环状硅氧烷的总数，在使用根据本发明的方法之后，具有含有末端羟基基团的短链硅氧烷的混合物中的环状硅氧烷部分在按重量计 0-20000ppm 的范围内、优选在按重量计 0-15000ppm 的范围内、并且特别优选在按重量计 0-10000ppm 的范围内。

[0035] 优选地，在这种情况下，在通式 I 中 $R^1=R^2=$ 甲基基团。

[0036] 本发明还涉及至多具有以下含量的通式（I）的环状硅氧烷的通式（II）的短链硅氧烷，其中，在 m=4 和 m=5 的每种情况下按重量计至多 0.5%、尤其按重量计至多 0.2%、并且其中，m=6 时，按重量计至多 1%、尤其按重量计至多 0.5%。可以通过以上方法获得这些低环烯硅氧烷。

[0037] 优选地，在这种情况下，在通式 I 中 $R^1=R^2=$ 甲基基团。优选地，在这种情况下，在通式 II 中 $R^3=R^4=$ 甲基基团。同样优选地，$R^3=$ 甲基基团而 $R^4=$ 甲基基团或乙烯基基团。

[0038] 硅氧烷混合物可以以本领域技术人员已知的任何方式例如通过蒸气蒸馏与蒸气接触。该方法可以连续或分批进行，优选连续进行。

[0039] 为了防止具有末端羟基基团的短链硅氧烷与蒸气一起通过，该方法在至少 650hPa 的压强下进行。优选地，该方法的压强是 800hPa 至 5000hPa 绝对值。特别优选地，该方法的压强是 900hPa 至 2000hPa 绝对值。

[0040] 该方法在大于或等于所使用的蒸气温度下进行。优选地，该方法的温度是 100℃至 200℃。特别优选地，该方法的温度是 100℃并且上达至 150℃。

[0041] 通过本领域技术人员已知的方法例如通过在冷却器中冷凝的方法沉淀分离的蒸气和环状硅氧烷的混合物。随后，优选通过物理分离操作（相分离法）从凝结蒸气分离在低于处理温度的温度下水溶性相对差的环状硅氧烷，并且其可以可选地在工艺中重复使用，这类似于 DE2630744 中描述的方法。

[0042] 以上式中的所有以上符号在所有情况下均彼此独立地具有它们的含义。在所有式中，硅原子是四价。

[0043] 在以下实施例中，在所有情况下除非另有说明，所有的数量和百分比均基于重量，所有压强均为 1000hPa（绝对值），而所有温度均为 20℃。

具体实施方式

实施例

[0044] 用加热至沸腾的水充满 2L 烧瓶的约 2/3。将生成的蒸气以引入点低于液面的方式通入填充有 230g 作为初始混合物的表 1 中列出的组合物的混合物的 500ml 的烧瓶中，使其达到并维持在 100℃下。

[0045] 以使尽可能少的水在其中凝结的方式控制 500ml 烧瓶中的温度（温度总是 >100℃）。通过混合物的蒸气在向上的冷却器中凝结并且冷凝物收集在另一个烧瓶中。使蒸气通过混合物直至冷却器冷凝物的流出物不再表现出相分离。

[0046] 在具有初始混合物的烧瓶和在具有冷凝物的烧瓶中分离水相。

[0047] 在处理之后，198g 表 2 中列出的组合物余留在初始混合物中。

[0048] 23g 表 3 中列出的组合物的硅氧烷混合物从蒸气冷凝物中沉淀析出。

[0049] 表 1：初始混合物的组成

[0050]

六甲基环三硅氧烷	八甲基环四硅氧烷	十甲基环五硅氧烷	十二甲基环六硅氧烷	十四甲基环七硅氧烷	具有 $R^1=R^2=CH_3$ 和 n=12 的平均链长的式 II 的聚硅氧烷
0.1%	1.3%	6.5%	2.3%	0.5%	89.3%

[0051] 表 2：使用所述方法之后的组成

[0052]

六甲基环三硅氧烷 [D3]	八甲基环四硅氧烷 [D4]	十甲基环五硅氧烷 [D5]	十二甲基环六硅氧烷 [D6]	十四甲基环七硅氧烷 [D7]	具有 $R^1=R^2=CH_3$ 和 n=12 的平均链长的式 II 的聚硅氧烷
0.0%	0.2%	0.3%	0.9%	0.5%	98.1%

[0053] 表 3：蒸气冷凝物中的硅氧烷混合物的组成

[0054]

具有 $R^1=R^2=CH_3$ 以及 m 为以下的通式 I 的环状硅氧烷的含量[%]									具有 $R^1=R^2=CH_3$ 以及 n 为以下的通式 II 的聚硅氧烷的含量[%]									
m=	3	4	5	6	7	8	9	10	n=	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	0.1	11.1	62.3	12.2	1.0	0.2	0.0	0.0		0.4	4.6	4.8	2.0	0.6	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0

[0055] 比较例（未根据本发明）

[0056] 在 140℃的蒸发温度和＜0.5 毫巴的压强下，以 1L/h 的速度将以上提及的初始混合物量入实验室短程蒸发器（蒸发器面积～ 700cm^2）。这连续产生约 70% 的用作表 4 中列出的组合物的贮槽流出物（sump effluent）的量。

[0057] 形成的馏出物（约为使用量的 30%）单独凝结并且具有表 5 中列出的组合物。

[0058] 表 4：贮槽流出物的组成

[0059]

六甲基环三硅氧烷[D3]	八甲基环四硅氧烷[D4]	十甲基环五硅氧烷[D5]	十二甲基环六硅氧烷[D6]	十四甲基环七硅氧烷[D7]	具有 $R^1=R^2=CH_3$ 和 n=12 的平均链长的式 II 的聚硅氧烷
0.0%	0.1%	0.2%	0.6%	0.3%	98.8%

[0060] 表 5 :馏出物的组成

[0061]

具有 $R^1=R^2=CH_3$ 以及 m 为以下的通式 I 的环状硅氧烷的含量[%]									具有 $R^1=R^2=CH_3$ 以及 n 为以下的通式 II 的聚硅氧烷的含量[%]									
m=	3	4	5	6	7	8	9	10	n=	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	0.0	4.0	22.0	5.7	0.7	0.3	0.2	0.1		1.5	7.8	13.9	13.5	11.3	8.7	4.9	2.5	1.3	0.7