



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92109793.X

[51]Int.Cl⁶

C07F 7/18

[45]授权公告日 1996年8月14日

[24]颁证日 96.4.27

[21]申请号 92109793.X

[22]申请日 92.8.29

[30]优先权

[32]91.8.30 [33]DE[31]P4128894.7

[73]专利权人 瓦克化学有限公司

地址 联邦德国慕尼黑

[72]发明人 克里斯蒂安·赫尔齐格

多丽丝·吉里奇 雅恩·宾朵

[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 7 页 说明书 17 页 附图页数 0 页

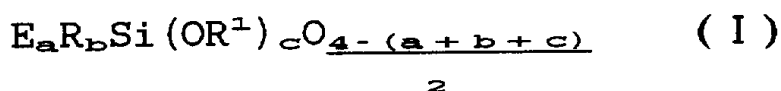
[54]发明名称 制备含环氧基的有机硅化合物的方法

[57]摘要

通过含 SiC 键联的有机基团、每一该基团至少有一个碳碳双键的有机硅化合物与含乙酸和催化数量强酸的过乙酸在有机溶剂和酸结合剂存在下环氧化制备含 SiC 键联的有机基团、每一基团至少有一个环氧基的有机硅化合物。在与过乙酸环氧化之前强酸至少与等当量碱结合，在环氧化过程中每摩尔含过乙酸和乙酸的总酸存在 0.4~0.8 当量的酸结合剂。

权 利 要 求 书

1、一种制备具有如下通式、含SiC键联的有机基团、每一该基团至少有一个环氧基的有机硅化合物的方法，



其中，R代表相同的或不同的、每一基团有1~18个碳原子的任选卤化的烃基；

R¹代表相同的或不同的、每一基团有1~8个碳原子的、并可被醚氧原子取代的一价烃基；

E代表相同的或不同的、每一基团至少有一个环氧基的SiC键联的一价有机基团；

a为0或1，平均为0.01~1.0；

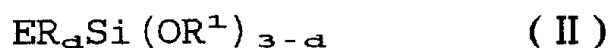
b为0、1、2、或3，平均为0.0~3.0；

c为0、1、2、或3，平均为0.0~3.0；

a + b + c ≤ 4，平均为1.0~4.0；

该有机硅化合物通过含SiC键联的有机基团、每一该基团至少有一个碳碳双键的有机硅化合物与含乙酸和催化数量强酸的过乙酸在有机溶剂和酸结合剂存在下环氧化制备，该方法包括在与过乙酸环氧化前，强酸至少与等当量碱结合，在环氧化过程中每摩尔含过乙酸和乙酸的总酸使用0.4~0.8当量酸结合剂。

2、如权利要求1所要求的方法，其中含SiC键联的有机基团、每一该基团至少有一个环氧基的有机硅化合物是一种下列通式的硅烷：



其中，R代表相同的或不同的、每一基团有1~18个

碳原子的任选卤化的烃基；

R^1 代表相同的或不同的、每一基团有1~8个碳原子的、可被醚氧原子取代的一价烃基；

E为每一基团至少有一个环氧基的SiC键联的一价有机基团；

d为0、1或2。

3、如权利要求1所要求的方法，其中含SiC键联的有机基团、每一基团至少有一个环氧基的有机硅化合物是一种下列通式的有机聚硅氧烷：



其中，R代表相同的或不同的、每一基团有1~18个碳原子的任选卤化的烃基；

R^1 代表相同的或不同的、每一基团有1~8个碳原子的、可被醚氧原子取代的一价烃基；

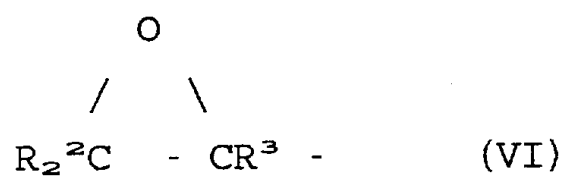
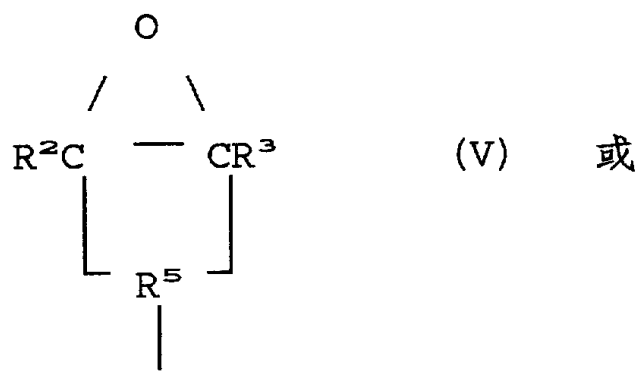
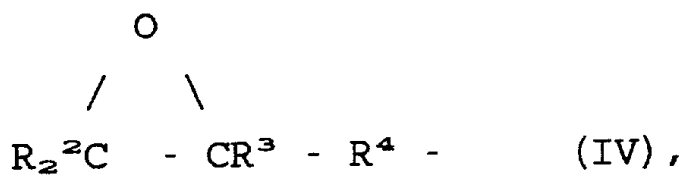
E代表相同的或不同的、每一基团至少有一个环氧基的SiC键联的一价有机基团；

e为0或1；

m为0或从1到1000中的一个整数；

n为0或从1到200中的一个整数。

4、如权利要求1~3之一所述的方法，其中E为下式表示的一种基团：



其中，R²为相同的或不同的基团，代表氢或每一基团有1~10个碳原子的、可被醚氧原子取代的一价烃基；

R³代表氢原子或每一基团有1~10个碳原子的、可被醚氧原子取代的一价烃基；

R⁴代表每一基团有1~12个碳原子的、可被至少一个醚氧原子和/或至少一个羰基取代的二价烃基；

R⁵代表每一基团有3~12个碳原子的三价烃基。

5、如权利要求1~3中任一项所要求的方法，其中用碱金属碳酸盐或碱金属碳酸氢盐作酸结合剂。

6、如权利要求4所要求的方法，其中用碱金属碳酸盐或碱金属碳酸氢盐作酸结合剂。

7、如权利要求1~3中任一项所要求的方法，其

中用氯化烃或芳烃作溶剂。

8、如权利要求4所要求的方法，其中用氯化烃或芳烃作溶剂。

9、如权利要求5中任一项所要求的方法，其中用氯化烃或芳烃作溶剂。

10、如权利要求1或3所要求的方法，其中，得到的含SiC键联的有机基团、每一该基团至少有一个环氧基的有机聚硅氧烷与选自含三有机硅氧端基的链状有机聚硅氧烷、含末端羟基的链状有机聚硅氧烷、环状的有机聚硅氧烷和二有机硅氧烷与单有机硅氧烷单元的共聚物的有机聚硅氧烷平衡。

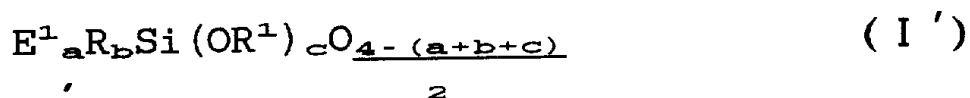
11、如权利要求4所要求的方法，其中，得到的含SiC键联的有机基团、每一该基团至少有一个环氧基的有机聚硅氧烷与选自含三有机硅氧端基的链状有机聚硅氧烷、含末端羟基的链状有机聚硅氧烷、环状的有机聚硅氧烷和二有机硅氧烷与单有机硅氧烷单元的共聚物的有机聚硅氧烷平衡。

12、如权利要求5所要求的方法，其中，得到的含SiC键联的有机基团、每一该基团至少有一个环氧基的有机聚硅氧烷与选自含三有机硅氧端基的链状有机聚硅氧烷、含末端羟基的链状有机聚硅氧烷、环状的有机聚硅氧烷和二有机硅氧烷与单有机硅氧烷单元的共聚物的有机聚硅氧烷平衡。

13、如权利要求6所要求的方法，其中，得到的含SiC键联的有机基团、每一该基团至少有一个环氧基的有机聚硅氧烷与选自含三有机硅氧端基的链状有机聚硅氧烷、含末端羟基的链状有机聚硅氧烷、环状的有机聚硅氧烷和二有机硅氧烷与单有机硅氧烷单元的共聚物

的有机聚硅氧烷平衡。

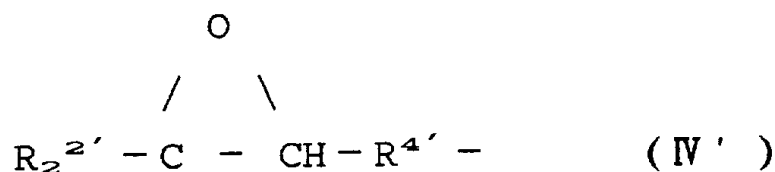
1 4、如权利要求1所述的方法，其中所述的含SiC键联的有机基团、每一基团至少有一个环氧基的有机硅化合物，具有如下通式：



其中，R代表相同的或不同的、每一基团有1~18个碳原子的、任选卤化的烃基；

R¹代表相同的或不同的、每一基团有1~8个碳原子的、可被醚氧原子取代的一价烃基；

E¹代表含三烷基取代的环氧基的SiC键联的基团，其分子式如下：



其中，R^{2'}代表每一基团有1~10个碳原子的一价烃基；

R^{4'}代表每一基团有1~12个碳原子的二价烃基；

a为0或1，平均为0.01~1.0；

b为0、1、2、或3，平均为0.0~3.0；

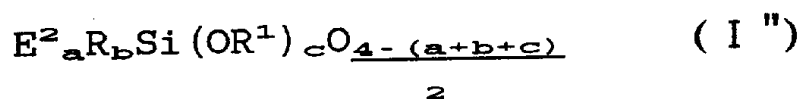
c为0、1、2或3，平均为0.0~3.0；

a+b+c ≤ 4，平均为1.0~4.0。

1 5、如权利要求1 4所要求的方法，其中所述的有机硅化合物的E¹为6，7-环氧-7-甲基辛基。

1 6、如权利要求1所述的方法，其中所述的含SiC键联的有机基团、每一基团至少有一个环氧基的有

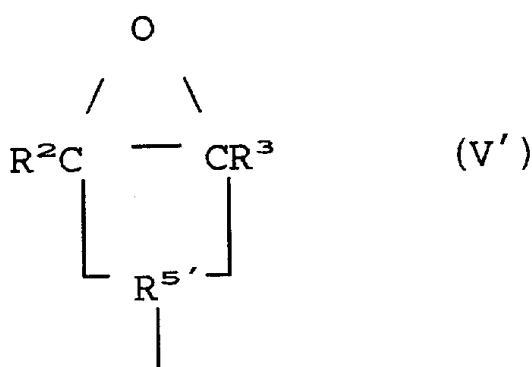
机硅化合物，具有如下通式：



其中，R代表相同的或不同的、每一基团有1~18个碳原子的任选卤化的烃基；

R^1 代表相同的或不同的、每一基团有1~8个碳原子的、可被醚氧原子取代的一价烃基；

E^2 代表下式SiC键联的基团：



其中， R^2' 代表每一基团有1~10个碳原子的、可被至少一个醚氧原子取代的一价烃基；

R^3 代表每一基团有1~10个碳原子的、可被至少一个醚氧原子取代的一价烃基；

$R^{5'}$ 代表每一基团有4~12个碳原子的三价单环或双环烃基，但须硅原子直接键联到环体系上；

a为0或1，平均为0.01~1.0；

b为0、1、2或3，平均为0.0~3.0；

c为0、1、2或3，平均为0.0~3.0；

$a+b+c \leq 4$ ，平均为1.0~4.0。

17、如权利要求16所要求的方法，其中所述的有机硅化合物是具有如下通式的二硅氧烷：



其中， E^2 代表5,6-环氧降冰片烷-2-基或3,4-环氧三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-8(9)-基；

R代表相同的或不同的、每一基团有1~18个碳原子的任选卤化的烃基。

制备含环氧基的有机硅化合物的方法

本发明涉及一种制备含SiC键联的有机基团、每一该基团至少有一个环氧基的有机硅化合物的方法。

由德国专利DE-A2835940已知道一种通过不饱和萜烯烃类与过乙酸/乙酸混合物(还含有少量硫酸)在氯化烃类和以过乙酸混合物中的每摩尔酸计, 0.3~0.7摩尔碱金属碳酸盐或0.6~1.4摩尔碱金属碳酸氢盐存在下, 环氧化制备双环萜烯环氧乙烷的方法。按照其实施例1, α -蒎烯环氧化合物通过 α -蒎烯与乙酸在氯仿和碳酸钠存在下制备, 产率为理论值的93%。

欧洲专利EP-B55387(对应于美国专利US-A 4, 882, 442)公开了一种通过烯烃与含有强酸的过乙酸在溶剂(如氯代烃类)存在下环氧化制备环氧化合物(如 α -蒎烯环氧化合物)的方法。该方法中, 在过乙酸加到反应混合物以前, 强酸(如硫酸)与无机碱结合, 该反应混合物除含有相应的烯烃外, 以过乙酸和乙酸总酸中的每摩尔酸计还含有0.50~0.74当量酸结合剂, 如碳酸钠或碳酸氢钠。按照其实施例1, 通过在环氧化过程中使用缓冲的平衡过乙酸和缓冲乙酸的方法可得到产率为理论值的95%的 α -蒎烯环氧化合物。而按照其对比实施例1, 它按德国专利DE-A 2835940的方法进行, 即在环氧化过程中缓冲乙酸, 但未使用缓冲的平衡过乙酸, 得到 α -蒎烯环氧化合物的产率为理论值的71%。

由德国专利DE-AS1061321(对应于美国专利US-A3, 455, 877)已知道一种通过在一个分子中至少有一个通过Si-C键键联到Si原子上的C=C基的有机硅化合物与过酸

(如过乙酸)反应制备有机硅化合物方法,有机硅化合物中环氧基或含环氧基的基团借助Si-C键键联到硅原子上。按照其实例3~6,用过乙酸在酸结合剂(如乙酸钠)存在下进行环氧化反应,并得到含环氧基的有SiC键联的基团的相应有机(聚)硅氧烷,其产率为理论值的18~55%。

E.P.Plueddemann等在美国化学学会杂志第81卷2632页(1959)描述了乙烯基硅氧烷和烯丙基硅烷与过乙酸在酸结合剂(如乙酸钠)存在下环氧化。在前一情况中得到凝胶颗粒,而在后一情况中未得到环氧硅烷,因为在酸的影响下所有的烯丙基都从硅原子上分裂出来了。

所以有这样一个目的:提供一种制备含SiC键联的有机基团、每一该基团至少有一个环氧基的有机硅化合物的方法,其中有机硅化合物获得高产率。通过本发明可达到这一目的。

本发明涉及一种通过含SiC键联的有机基团、每一该基团至少有一个碳碳双键的有机硅化合物与含乙酸和催化数量强酸的过乙酸在有机溶剂和酸结合剂存在下环氧化制备含SiC键联的有机基团、每一该基团至少有一个环氧基的有机硅化合物的方法。在与过乙酸环氧化以前强酸与至少等当量碱结合,在环氧化过程中,每摩尔含过乙酸和乙酸的总酸使用0.4~0.8当量酸结合剂。

含催化数量强酸的过乙酸的乙酸溶液(如工业过乙酸)优选用于环氧化。过乙酸由乙酸与过氧化氢在催化数量强酸存在下反应制备。所以工业过乙酸是过乙酸、乙酸、过氧化氢、水和强酸的混合物。硫酸优选用作强酸,其量优选为0.5~1%(重量)。工业过乙酸优选是含大约40%(重量)过乙酸和大约45%(重量)乙酸,例如由工业上可获得的浓起始化合物(Precursors)配制而得。

用于环氧化前中和强酸的碱的例子是碱金属和碱土金属乙酸盐、碱金属和碱土金属碳酸盐、碱金属和碱土金属碳酸氢盐和碱金属和碱土金属氢氧化物。乙酸钠优选用于本发明的方法。碱最好以固体形式加入。但是，也可使用碱的水溶液或浓缩的水溶液。最好加1~2% (重量) 乙酸钠。

缓冲的过乙酸优选用于本发明的方法，其量为每当量要环氧化的双键用1.1~1.5当量过乙酸。

用于在环氧化过程中中和乙酸的酸结合剂最好是碱金属或碱土金属碳酸盐，或碱金属或碱土金属碳酸氢盐。优选使用碳酸钠或碳酸氢钠。酸结合剂优选以固体形式加入。

酸结合剂优选以这样的数量加入，以致在环氧化过程中反应混合物的pH值为4~7。酸结合剂最好以这样的数量加入，以致每摩尔含过乙酸和乙酸的总酸有0.6~0.7当量的酸结合剂存在。

用于本发明的方法的有机溶剂优选是芳烃(如甲苯、二甲苯或苯)、或氯代烃类(如二氯甲烷、氯仿、三氯乙烯或1, 1, 1-三氯乙烷)。有机溶剂的用量，按用于环氧化的有机硅化合物的总重量计优选为80~160%。

在本发明的方法中，要反应的有机硅化合物优选一开始就作为有机溶剂中的溶液送入反应容器，再加入酸结合剂，强力搅拌该混合物，并计量加入缓冲的过乙酸。

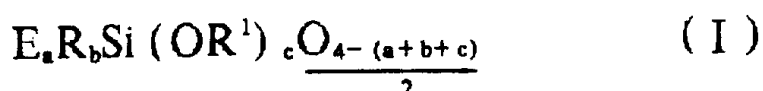
本发明优选在0~70°C，更优选是20~50°C，常压(即大约102KPa(绝对))下进行。但是，更高或更低的压力也可用于本发明的方法。

本发明的方法的反应时间优选为2~24小时。

为了形成反应混合物，优选按溶解无机盐的数量加入水。盐，还有乙酸因此优选以水溶液的形式洗出，并用析相的

方法除去。然后，混合物优选用无机碱（如碳酸氢钠）的水溶液洗涤，除去最后微量的酸。有机溶剂优选用蒸馏的方法除去。在这一步骤中，含水的溶液便于在相同的工艺阶段共沸干燥。如果合适的话，无机盐产生的混浊物可用过滤方法除去。

含SiC键联的有机基团、每一该基团至少有一个环氧基并优选接本发明的方法制备的有机硅化合物是通式如下的有机硅化合物：



其中，R代表相同的或不同的、每一基团有1~8个碳原子的任意卤化的烃基团；

R¹代表相同的或不同的、每一基团有1~8个碳原子的、可被醚氧原子取代的一价烃基团；

E代表相同的或不同的、每一基团有至少一个环氧基的SiC键联的一价有机基团；

a为0或1，平均为0.01~1.0；

b为0、1、2或3，平均为0.0~3.0；

c为0、1、2或3，平均为0.0~3.0；

和a+b+c≤4，平均为1.0~4.0。

按本发明的方法制备的有机硅化合物优选是硅烷或有机(聚)硅氧烷。

含SiC键联的有机基团、每一该基团至少有一个环氧基的、并优选是按本发明的方法制备的有机硅化合物是通式如下的硅烷：



其中，R、R¹和E为具有上述含义的基团；d为0、1或2；

或为通式如下的有机(聚)硅氧烷：



其中，R和E为具有上述相同含义的基团；

e为0或1；

m为0或从1到1000中的一个整数；

n为0或从1到200中的一个整数。

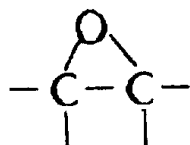
按本发明的方法制备的有机硅化合物的粘度优选为4~10000mm²/s (25℃)，特别优选是4~2000mm²/s (25℃)。

R基团的例子是烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、1-正丁基、2-正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基和叔戊基，己基，如正己基，庚基，如正庚基，辛基，如正辛基和异辛基，如2, 2, 4-三甲基戊基，壬基，如正壬基，癸基，如正癸基，十二烷基，如正十二烷基；和十八烷基，如正十八烷基；环烷基，如环戊基、环己基、环庚基和甲基环己基；芳基，如苯基、萘基、蒽基和菲基；烷芳基，如邻、间和对甲苯基、二甲苯基和乙基苯基；和芳烷基，如苄基和α和β苯乙基。优选是甲基。

卤化的R基团的例子是卤代烷基，如3, 3, 3-三氟正丙基、2, 2, 2, 2', 2', 2'-六氟异丙基和七氟异丙基；卤代芳基，如邻、间和对氯苯基。

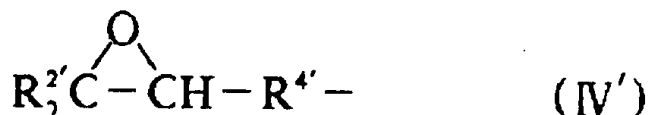
R¹烷基的例子是甲基、乙基、正丙基、异丙基、1-正丁基、2-正丁基、异丁基和叔丁基。优选是甲基和乙基。用醚氧原子取代的R¹烷基例子是甲氧乙基和乙氧乙基。

至少有一个环氧基的E基团，即下式的环氧基



亚甲基基。

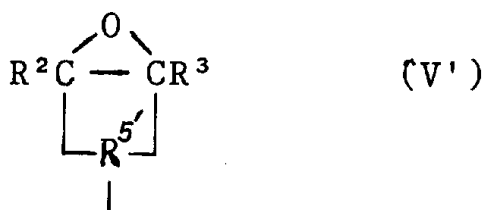
化学式IV中的E基团的例子是2, 3-环氧-3-甲基丁基、6, 7-环氧-7-甲基辛基、3, 4-环氧戊基、4, 5-环氧己基、3, 4-环氧-2, 3-二甲基丁基、6, 7-环氧辛基和4, 5-环氧-4, 5-二甲基己基, 优选的例子是下式的三烷基取代的环氧基E¹



其中, R^{2'}代表每一基团有1~10个碳原子的一价烃基, 优选是每一基团有1~10个碳原子的烷基; R^{4'}代表每一基团有1~12个碳原子的二价烃基, 优选是每一基团含有1~12个碳原子的直链或支链亚烷基。

环氧基E¹的例子是2, 3-环氧-3-甲基丁基和6, 7-环氧-7-甲基辛基, 优选是6, 7-环氧-7-甲基辛基。含6, 7-环氧-7-甲基辛基的二硅氧烷是特别优选的。

化学式V的E基团优选是有3~12个碳原子并含有环氧基的单环、双环或三环烃基。优选的基团是下式含有环氧基的双环或三环烃基E²:



其中， R^2 和 R^1 为具有上述相同含义的基团；

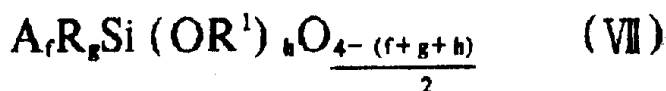
R^3 代表每一基团有4~12个碳原子的三价单环或双环烷基，但须硅原子直接键联到环体系上。

化学式V的E基团的例子是含有环氧基的环烷基，如2-(3,4-环氧环己基)乙基和5,6-; 9,10-二环环氧十二烷基；含有环氧基的双环或三环烷基，如2-(5,6-环氧降冰片烷-2-基)乙基、5,6-环氧降冰片烷-2-基和3,4-环氧三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-8(9)-基(在这里环体系可通过C₉原子或C₁₀原子键联到硅原子上)。

化学式V的E基团优选的例子是5,6-环氧降冰片烷-2-基和3,4-环氧三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-8(9)-基。带有5,6-环氧降冰片烷-2-基或3,4-环氧三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-8(9)-基的二硅氧烷是特别优选的。

化学式VI的E基团的例子是1,2-环氧-2-丙基、1,2-环氧丁基、1,2-环氧-2-甲基-丙基和2,3-环氧-3-甲基-2-丁基。

含SiC键联的有机基团、每一该基团至少有一个碳碳双键的有机硅化合物，它们优选用于本发明的方法，是具有如下通式的有机硅化合物：



其中， R 和 R^1 为具有上述相同含义的基团；

A 代表至少有一个碳碳双键的相同或不同的SiC键联的一价有机基团；

f 为0或1，平均为0.01~1.0；

g 为1、2或3，平均为0~3；

h 为0、1、2或3，平均为0~3；

团，如3-甲基-2-丁烯基和7-甲基-6-辛烯基；含二烷基取代的双键的基团，如3-戊烯基和2,3-二甲基-3-丁烯基；含末端双键的基团，如5-己烯基和9-癸烯基。

化学式为XI的A基团的例子是含双键的单环、双环和三环烃基，如环己烯基乙基和降冰片烯基。

化学式为XII的A基团的例子是丙烯-2-基、1-丁烯基和2-甲基-1-丙烯基。

关于采用本发明的方法在环氧化过程中的反应速度，业已发现，三烷基取代的双键比二烷基取代的双键环氧化更快，而二烷基取代的双键比末端双键环氧化更快。此外还发现，若用相同的烯属A基团，硅烷或二硅烷比有机(聚)硅氧烷反应更快，但含环氧基的有机(聚)硅氧烷仍然可得到高的产率。

通过在氢化硅烷化催化剂(如铂化合物或铂络合物)存在下将双烯加到含Si键联的氢原子的有机硅化合物的方法制备含SiC键联的有机基团、每一基团至少有一个碳碳双键的有机硅化合物。因为在氢化硅烷化中 α -烯烃比环烯烃或二烷基或三烷基取代的烯烃更容易反应，氢化硅烷化按所希望的选择性进行。如乙烯基环己烯在环外双键氢化硅烷化，而其余的环双键容易与过乙酸反应。在7-甲基-1,6-辛二烯的情况下，可达到末端双键(1-位)平稳地氢化硅烷化和三烷基取代的双键(6-位)的很迅速地环氧化。

含有环氧基和烷氧基的，并按本发明的方法制备的有机硅化合物通过缩合可制备更高级聚合物。

含有环氧基，并按本发明的方法制备的有机(聚)硅氧烷可以与有机聚硅氧烷平衡。

可与含环氧基的有机聚硅氧烷平衡的有机聚硅氧烷优选选自含末端三有机硅氧基的直链有机聚硅氧烷，其化学式如

下:



其中, R为具有上述相同含义的基团; r为0或从1到1500中的一个整数;

选自含末端羟基的直链有机聚硅氧烷, 其化学式如下:



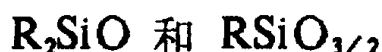
其中, R为具有上述相同含义的基团; s为从1到1500中的一个整数;

选自下式的环状有机聚硅氧烷:



其中, R为具有上述相同含义的基团; t为从3到12中的一个整数;

和选自下式单元的共聚物:



其中, R为具有上述相同含义的基团。

用于平衡(任选进行)的有机聚硅氧烷和含有环氧基的有机(聚)硅氧烷的数量比例仅由任选进行的平衡生产的有机聚硅氧烷中所希望的环氧基含量和所希望的平均链长决定。

促进平衡的碱性催化剂优选用于任选进行的平衡中。这样的催化剂的例子是碱金属氢氧化物, 如氢氧化钠和氢氧化钾、三甲基苄基氧化铵和四甲基氢氧化铵。四甲基氢氧化铵是优选的。碱性催化剂的用量在每一情况下以所用的有机聚硅氧烷的总重量计为50~10000ppm, 优选是200~1000ppm。

任选进行的平衡优选在100~150°C、常压(即102KPa(绝对))下进行。但是如果希望的话, 也可用更高或更低的压力。平衡任选地在以所用的有机聚硅氧烷的总重量计为5~20%水不混溶的溶剂(如甲苯)中进行, 在平衡中得到的混合

物逐渐增多前可使催化剂变得无活性。

本发明的方法可间歇地、半连续地或完全连续地进行。

含有环氧基，并按本发明的方法制备的有机(聚)硅氧烷可用于浸渍纤维，即用于织物整理，也可进行阳离子聚合。

实施例1

1摩尔1, 1, 3, 3-四甲基二硅氧烷和2摩尔4-乙烯基环己烯、1, 3-双[2-(3-环己烯基)乙基]-1, 1, 3, 3-四甲基二硅氧烷的加成产物175g (0.50摩尔)溶于450g三氯乙烯中，并加入168g碳酸钠。240g工业过乙酸(对应于19.2g活性氧)，在滴加前立刻溶入4g乙酸钠，在一个小时内滴加到该混合物中，同时冷却，然后反应混合物在35~40°C下再加热6小时。不溶解的盐溶于300ml水中，分出水相。环氧化合物溶液被洗涤两次，每次用100ml碳酸氢钠稀溶液(浓度约2%)，然后在100°C、102KPa(绝对)下浓缩，再在100°C、0.5KPa(绝对)下浓缩。得到187g无色油(理论值的98%)，其粘度为38mm²/s(25°C)。产物1, 3-双[2-(3, 4-环氧环己烯基)-乙基]-1, 1, 3, 3-四甲基二硅氧烷的¹H-NMR谱表明，按所用的烯属双键计，环氧化合物含量大于96%。产物的环氧化合物当量重为197。

实施例2

122g含1.67%(重量)乙酸钠的工业过乙酸(对应于9.6g活性氧)在25~30°C下1小时内滴加到95.5g(0.25摩尔)1, 3-双(7-甲基-6-辛烯基)-1, 1, 3, 3-四甲基二硅氧烷

(由7-甲基-1,6-辛二烯加成到1,1,3,3-四甲基二硅氧烷上制得)、200g甲苯和84g碳酸氢钠的混合物中,同时搅拌和冷却。该混合物在相同的温度下再搅拌4小时。不溶的盐溶解在150ml水中,分出水相,将甲苯溶液洗涤两次,每次用50ml碳酸氢钠稀溶液(浓度约2%)。蒸出甲苯;并在80°C、0.5KPa(绝对)下,从残留物中除去残留溶剂。得到103g清亮的无色液体(理论值的99%),其粘度为13mm²/s(25°C)。根据¹H-NMR谱的结果,该产物(1,3-双(6,7-环氧-7-甲基辛基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷)含有所用双键量的1%以下。产物的环氧化合物当量重为209。

实施例3

272g碘值为127、粘度为133mm²/s(25°C)的三甲基硅氧烷和2-(3-环己烯基)乙基甲基硅氧烷的烯属不饱和共聚物一开始就与600g甲苯和252g碳酸氢钠一起注入反应容器。360g过乙酸在35~40°C下1小时内滴加到该混合物中,同时充分搅拌。该过乙酸含29g活性氧,并预先与6g乙酸钠混合。在相同温度下再搅拌18小时后,生成的NaOAc溶于350ml水中,并用150ml浓度为7%的碳酸氢钠溶液洗涤有机相。仍含在混合物中的水在45°C、较低真空度下除去,并在80°C、0.5KPa(绝对)下除去甲苯。得到236g清亮的无色硅油,其粘度为840mm²/s(25°C)。¹H-NMR谱图中,残留的-CH=CH-

质子在5.6ppm处以及生成的-CH-CH-质子在3.1ppm处的信号强度的比较表明,转化率为理论值的90%。产物(三甲

基硅氧烷和2-(3,4-环氧环己基)-乙基-甲基硅氧烷单元的有机聚硅氧烷的环氧化合物当量重为238。羟基数为0.15表明,生成的所有环氧基中,只有不到0.1% (摩尔)被水解开环。

实施例4

重复实施例2的步骤。改变之处为,使用70.0g (0.25mol) 含有烯丙基C=C双键的纯度为96.5% (3.5%立体异构体)的1,3-双(3-甲基-2-丁烯基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷代替95.5g (0.25mol) 1,3-双(7-甲基-6-辛烯基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷。得到74.5g 1,3-双(2,3-环氧-3-甲基丁基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷清亮的无色液体,其粘度为 $4.2\text{mm}^2/\text{s}$ (25°C)。根据 $^1\text{H-NMR}$ 谱的结果,94%的烯属双键反应生成环氧化合物。未发现对应于烯丙基侧链的酸水解开环或分裂的产物。产物的环氧化合物当量重为162。

实施例5

64g (0.20mol) 1,3-双(5-降冰片烯-2-基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(由降冰片二烯加成到1,1,3,3-四甲基二硅氧烷中制备)与150g甲苯和84g碳酸钠混合。122g工业过乙酸(对应于9.6g活性氧,它含有1.67% (重量)乙酸钠)在30°C下1小时内滴加到该混合物中,同时搅拌。该混合物在30°C下再搅拌6小时。不溶的盐溶解在150ml水中,分出水相。将甲苯溶液洗涤两次,每次用50ml碳酸氢钠稀溶

液(浓度约2%)。在80°C、0.5KPa(绝对)蒸馏除去甲苯。得到66g 1,3-双(5,6-环氧降冰片烷-2-基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷无色油,其粘度为104mm²/s(25°C)。¹H-NMR谱表明无烯属质子(测定限大约为1%)。该产物环氧化合物当量重为176。

实施例6

重复实施例2的步骤。改变之处为,使用144g(0.50mol)7-甲基-6-辛烯基-三乙氧基硅烷代替95.5g(0.25mol)1,3-双(7-甲基-6-辛烯基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷。得到125g 6,7-环氧-7-甲基辛基三乙氧基硅烷,其粘度为4mm²/s(25°C)。¹H-NMR谱表明转化率大于95%,硅烷上的乙氧基保留。该硅烷的环氧化合物当量重为316。

实施例7

99g(0.25mol)环氧化合物当量重为197的1,3-双[2-(3,4-环氧环己基)乙基]-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷与962g(2.6mol)十甲基环戊硅氧烷一起在80°C、氮气氛下加热,同时搅拌。前者的制备方法在实施例1中描述。然后把3.9ml25%浓度的四甲基氢氧化铵的甲醇溶液加到该混合物中。该混合物在80°C下搅拌3小时,然后在150°C下搅拌1小时使催化剂失活。在150°C、0.5KPa(绝对)下蒸馏,基本上除去挥发性组分,然后过滤残留物。得到清亮的无色油,其粘度为120mm²/s(25°C),环氧化合物当量重为2000。

实施例8

69g三甲基硅氧烷、二甲基硅氧烷和2-(3,4-环氧环己基)-乙基-甲基硅氧烷单元的有机聚硅氧烷与500g(1.35mol)十甲基环戊硅氧烷混合。前者的环氧化合物当量重为580,它的制备方法在实施例3中描述。该混合物在氮气氛中加热到80°C,同时搅拌。在80°C下将2.1ml25%浓度的四甲基氢氧化铵甲醇溶液加到该混合物中。该混合物在110°C下搅拌3小时。然后再加入1.0ml25%浓度的四甲基氢氧化铵甲醇溶液,然后该混合物在110°C下搅拌3小时。接着该反应混合物在150°C下搅拌1小时使催化剂失活。在150°C、0.5KPa(绝对)下蒸馏,基本上除去挥发性组分,然后过滤残留物。得到一种清亮的无色油,其粘度为5100mm²/s(25°C),环氧化合物当量重为3840。

实施例9

402g三甲基硅氧烷、二甲基硅氧烷和(7-甲基-6-辛烯基)-甲基硅氧烷单元的烯属不饱和共聚物与420g甲苯和176g碳酸氢钠充分混合。前者的碘值为59.8,粘度为117mm²/s(25°C)。混有4.2g乙酸钠的252g工业过乙酸(对应于20g活性氧)在35~40°C下1.5小时内计量加入。使该混合物反应过夜,然后加245g水。相分离后,甲苯相用105g7%浓度的NaHCO₃溶液洗涤。在45°C、稍真空下除去其中仍含有的水。在80°C、0.5KPa下浓缩和过滤后,得到363g清亮的无色油,其粘度为175mm²/s(25°C)。从¹H-NMR谱

中，借助于原料烯属质子的积分和产物环氧化合物键联质子积分的可以看出转化率为理论值的91%。生成的三甲基硅氧烷、二甲基硅氧烷和(7-甲基-6,7-环氧辛基)-甲基硅氧烷单元的有机聚硅氧烷的环氧化合物当量重在水解开环率小于0.2% (摩尔) 时为483。