



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106471002 B

(45)授权公告日 2019.05.10

(21)申请号 201580036153.4

(22)申请日 2015.06.29

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106471002 A

(43)申请公布日 2017.03.01

(30)优先权数据
102014212698.3 2014.07.01 DE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.12.30

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2015/064719 2015.06.29

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/001154 DE 2016.01.07

(73)专利权人 瓦克化学股份公司
地址 德国慕尼黑

(72)发明人 迈克尔·斯特普 赫伯特·科勒

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240
代理人 张英 宫传芝

(51)Int.Cl.
C07F 7/21(2006.01)

(56)对比文件
US 2005250925 A1,2005.11.10,
EP 1548020 A1,2005.06.29,
Yulia A. Pozdniakova等.“Alkali-Metal-Directed Hydrolytic Condensation of Trifunctional Phenylalkoxysilanes”.
《European Journal of Inorganic Chemistry》.2004,第2004卷(第6期),

审查员 焦娜

权利要求书1页 说明书9页

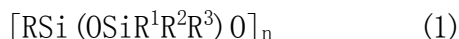
(54)发明名称

用于从硅烷醇的碱性盐生产硅氧烷的方法

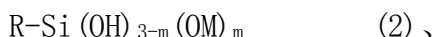
(57)摘要

本发明涉及通过以下过程用于生产通式(1) $[RSi(OSiR^1R^2R^3)O]_n$ (1)的环状硅氧烷的方法:通过使由通式(2) $R-Si(OH)_{3-m}(OM)_m$ (2),其中阳离子M与硅的摩尔比 <1 ,的单元构成的硅烷醇的碱性盐(也称为碱性硅酸盐)与通式(3) $R^1R^2R^3Si-Hal$ (3)的卤代硅烷反应,通过使所述通式(2)的硅烷醇的碱性盐的水解/缩合产物与通式(3)的卤代硅烷反应,或通过使通式(2)的硅烷醇的碱性盐连同其缩合产物与通式(3)的卤代硅烷反应,其中m代表0、1、2或3,平均为从0.1至 <1 的数值,n代表3、4、5、6、7、或8,R代表通过碳键连的有机基团,M代表碱性阳离子,Ha1代表卤素基团,以及 R^1 、 R^2 、和 R^3 各自独立地代表氢基团、卤素基团、或通过碳或氧键连的有机基团。

1. 一种通过以下过程用于制备通式 (1) 的环状硅氧烷的方法:



使由通式 (2) 的单元组成的硅烷醇的碱性金属盐



它们的水解/缩合产物、或通式 (2) 的硅烷醇的碱性金属盐连同它们的缩合产物一起, 其中阳离子M与硅的摩尔比率 <1 ,

与通式 (3) 的卤代硅烷反应



其中

m是0、1、2或3以及平均是从0.1至 <1 的数值,

n是3、4、5、6、7或8,

R是通过碳键连的有机基团,

M是碱性金属阳离子,

Hal是卤素基团,以及

R^1 、 R^2 、和 R^3 选自氢、 C_{1-10} 烷氧基、 C_{1-20} 芳氧基、或具有1至18个碳原子的单价烃基,所述单价烃基是未取代的或被卤素原子或烷氧基取代,所述 C_{1-20} 芳氧基排除 C_{1-5} 芳氧基。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,R是单价、Si-C键连的具有1至30个碳原子的烃基,所述烃基是未取代的或被卤素原子、 C_{1-6} 烷基或 C_{1-6} 烷氧基或甲硅烷基取代,以及其中一个或多个相互不邻近的 $-\text{CH}_2-$ 单元能够被-O-或-S-基团替换。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,M选自钠和钾。

4. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,在通式 (2) 中摩尔比率M:Si是0.4至0.85。

5. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,通式 (3) 的卤代硅烷是氯硅烷。

6. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,在 0°C 至 120°C 下进行反应。

7. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,在不存在辅助碱的情况下进行反应。

用于从硅烷醇的碱性盐生产硅氧烷的方法

[0001] 本发明涉及用于由有机硅烷醇的碱性金属盐(alkali metal salt)(在下文中还称为硅酸盐(siliconate))(其中碱性金属阳离子与硅的摩尔比率 <1)与卤代硅烷(halosilane)来制备硅氧烷的方法。

[0002] 通式(1)的限定的环状硅氧烷

[0003] $[\text{RSi}(\text{OSiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)\text{O}]_n$ (1)

[0004] 具有很大的工业利益,例如,作为用于光学、电子、和高温应用的高反应性交联剂,例如,作为热稳定溶剂,作为络合剂,作为用于化妆品应用的流体,以及作为用于硅氧烷树脂的潜在的结构单元(building block)。到目前为止,它们一直是非常昂贵的并且不方便生产,因而使得它们的生产不经济的和不适用于工业规模。

[0005] US 2567110(Corning Glass,1947)非常一般地描述了通过有机硅烷醇的碱性金属盐与氯硅烷的反应来制备有机硅氧烷的方法。在描述中,的确存在用于有机硅烷醇的盐 $(\text{RSiOAlkali})_n$ 的环状结构,但没有结构 $(\text{RSiOSiR}'_3\text{O})_n$ 的可从其衍生的环状硅氧烷。在单有机硅烷醇的盐中,在每种情况下,碱:Si比是1、2或3。在使用单有机硅烷醇盐的单独的实施例(实施例1:甲基硅酸钠,实施例2:苯基硅酸钠)中,在每种情况下,在溶剂混合物中与三甲基氯硅烷的反应导致高分子量聚硅氧烷。

[0006] JP 2013-241497(Nat.Univ.Corp.Gunma Univ.,2012)描述了开始自 C_2 - C_8 三烷氧基硅烷和氢氧化钠或氢氧化钾溶液(在溶剂中)的硅酸钠或硅酸钾的制备。通过滤饼的过滤和干燥来获得固体产物。在这里,碱:Si比是1:1。在溶剂和吡啶的存在下,这些硅酸盐随后与氯硅烷(例如,HM2-硅烷)反应以给出相应的环硅氧烷(例如, $[\text{MeSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})\text{O}]_4$)。

[0007] 按照Shchegolikhina,O.I.et al.,European Journal of Inorganic Chemistry,2004,1253-1261,环状的苯基硅氧烷醇(phenylsiloxanolate)钠和环状的苯基硅氧烷醇钾制备自苯基三乙氧基硅烷和氢氧化钠或氢氧化钾水溶液,可选地在醇和有机非极性溶剂的存在下。在每种情况下,碱/Si比是1:1。在吡啶的存在下,反应产物和三甲基氯硅烷反应,以给出相应的环状衍生物(顺式- $[\text{PhSi}(\text{OSiMe}_3)\text{O}]_4$ 或顺式- $[\text{PhSi}(\text{OSiMe}_3)\text{O}]_3$)。

[0008] Shchegolikhina,O.I.et al.,Russian Chemical Bulletin,International Edition,Vol.56,No.1,pp.83-90,Jan.2007描述了碱:Si比为1:1的硅酸盐作为用于目标化合物的原料。在作为在高稀释度下,在作为溶剂的己烷中的碱的吡啶存在下,利用大量过量(>8 当量,相对于硅酸盐)的三甲基氯硅烷,将它们转化成相应的环状硅氧烷。结合在晶体中的醇,以及来自硅酸盐的制备的任何另外的水消耗一部分的氯硅烷,因而降低了操作的经济性。

[0009] 按照Laine,R.M et al.,Comptes Rendus Chimie 13,270-281,2010,利用过量的在丁醇中的NaOH,在24-48小时内,例如,八苯基倍半硅氧烷被切割以给出相应的环状硅氧烷醇钠。使硅氧烷醇盐与在甲醇中的甲基三氯硅烷反应,以给出二甲氧基甲硅烷基衍生物,可以对其进行水解/缩合以形成不对称倍半硅氧烷(“Janus倍半硅氧烷立方体(Janus silsesquioxane cube)”)。

[0010] DE 602004010461 T2(Samsung Electronics Co.,2004)在它的描述中包括多官

能环状硅氧烷化合物如,例如, $[\text{MeSiO}(\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{O}]_4$ 和 $[\text{MeSiO}(\text{SiMe}_2\text{-OMe})\text{O}]_4$ 。

[0011] 按照以上引用的现有技术,通式 (1) 的环状产物



[0013] 可获自通式 (2a) 的相应的碱性金属硅酸盐 (alkali metal silicate)



[0015] 其中M是碱性金属 (alkali metal), R是有机基团, 以及n是3、4、5、6、7或8, 或来自它们的缩合产物, 通过与通式 (3) 的卤代硅烷的反应



[0017] 其中Hal是卤素基团以及 R^1 、 R^2 、和 R^3 彼此独立地是氢基团、卤素基团或有机基团 (其可选地通过氧键连)。在这里, 在通式 (2a) 中, 碱: 硅比 (M:Si) 总是1:1。

[0018] 通过1摩尔当量的通式 (4) 的烷氧基硅烷



[0020] 或它的水解产物与1摩尔当量的含水碱性金属氢氧化物的反应来获得这些硅酸盐。R具有上述定义以及在化学式 (4) 中 R' 是低级烷基。

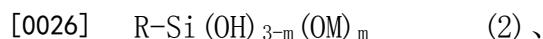
[0021] 由于硅酸盐的高碱性金属含量, 至通式 (1) 的目标产物的完全转化产生1摩尔当量的碱性金属盐/摩尔当量的硅酸盐, 上述盐必须被回收或处理 (dispose of) (其是昂贵的)。产生自高碱性金属含量的另一个缺点是盐的吸湿性 (hygroscopicity), 其随着上升的碱性金属含量而增加, 以及其意味着, 根据现有技术使用的硅酸盐难以摆脱水合的醇或水, 其结合在晶体中, 或是粘附的 (见 Shchegolikhina, O. I. et al., European Journal of Inorganic Chemistry, 2004, 1253-1261)。然而, 出于经济原因, 在与通式 (3) 的卤代硅烷的反应中, 需要采用无水和无醇硅酸盐, 因为否则一部分的卤代硅烷被消耗用于与OH-官能次要组分 (secondary constituent) 的反应, 并且不可用于与硅酸盐的所期望的反应。如果不完全进行干燥, 则为了水润湿 (water-moist) 和醇湿润 (alcohol-moist) 硅酸盐最大转化成通式 (1) 的目标产物, 必要的是使用过量的通式 (3) 的卤代硅烷, 但这是不经济的, 因为它导致需要处置的不需要的副产物 (secondary product)。另一方面是硅酸盐的分解趋势, 当碱性金属含量上升时, 其同样移向较低温度, 并延长干燥时间 (参见 W02012/022544)。到目前为止在技术文献中描述的用于制备根据本发明的通式 (1) 的硅氧烷的方法 (通过通式 (2a) 的干燥硅酸盐与通式 (3) 的卤代硅烷的反应) 始终使用溶剂。然而, 在反应以后, 必须以昂贵和不方便的程序再次从通式 (1) 的目标产物除去这些溶剂。

[0022] 因此, 本发明的目的是找到用于制备通式 (1) 的化合物的方法, 其并不具有针对现有技术所描述的缺点。

[0023] 本发明的主题是通过以下过程用于制备通式 (1) 的环状硅氧烷的方法:

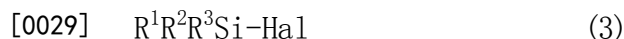


[0025] 使由通式 (2) 的单元组成的硅烷醇的碱性金属盐 (称为碱性金属硅酸盐)



[0027] 它们的水解/缩合产物、或通式 (2) 的硅烷醇的碱性金属盐连同它们的缩合产物一起, 其中阳离子M与硅的摩尔比率是 <1 ,

[0028] 与通式 (3) 的卤代硅烷反应



[0030] 其中

[0031] m是0、1、2或3并且平均是从0.1至<1的数值，

[0032] n是3、4、5、6、7或8，

[0033] R是通过碳键连的有机基团，

[0034] M是碱性金属阳离子，

[0035] Hal是卤素基团，以及

[0036] R^1 、 R^2 、和 R^3 彼此独立地是氢基团、卤素基团或有机基团(通过碳或通过氧键连的)。

[0037] 令人惊讶的是，已经发现，通式(2)的碱性金属硅酸盐或它们的缩合产物，对于其，碱性金属:硅比率是<1，在与通式(3)的卤代硅烷的反应中，产生和具有等摩尔比率的那些可比的通式(1)的环状硅氧烷的产率。还已经发现，在按照W02012/022544产生的碱性金属硅酸盐的情况下，在碱性金属:硅比率<1下，形成的通式(1)的环状硅氧烷结构的部分实际上高于等摩尔情况(见实施例1)。

[0038] 由于在通式(2)的硅酸盐中较低碱性金属含量，导致本发明方法的优点。可以更容易和更可靠地干燥这些较低碱性硅酸盐(lower-alkali silicate)。此外，它们结合较少水和醇，因而并不消耗另外量的通式(3)的卤代硅烷。

[0039] 在该方法中使用的由通式(2)的单元组成的硅烷醇的碱性金属盐，以及它们的缩合产物，以下统称为硅酸盐A。

[0040] 在本文中基团R优选是单价、Si-C键连的具有1至30个碳原子的烃基，其是未取代的或被卤素原子、 C_{1-6} 烷基或 C_{1-6} 烷氧基或甲硅烷基取代的，以及其中一个或多个相互不邻近的 $-CH_2-$ 单元可能已被-O-或-S-基团替换。基团R可以是直链、支链、环状、芳族、饱和或不饱和的。

[0041] 优选地，R是具有1至18个碳原子的单价烃基，其是未取代的或被卤素原子、烷氧基或甲硅烷基取代的。特别优选的是未取代的烷基、环烷基、烷基芳基、芳烷基、和苯基。烃基R优选具有1至6个碳原子。特别优选的是甲基、乙基、丙基、3,3,3-三氟丙基、乙烯基、正己基、和苯基，非常优选甲基和乙烯基，更优选甲基。

[0042] R的进一步的实例是：

[0043] 正丙基、2-丙基、氯甲基、甲氧基甲基、3-氯丙基、2-(三甲基甲硅烷基)乙基、正丁基、2-丁基、2-甲基丙基、叔丁基、正戊基、环戊基、正己基、环己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基、正十一烷基、10-十一碳烯基、正十二烷基、异十三烷基、正十四烷基、正十六烷基、乙烯基、烯丙基、苄基、对氯苯基、邻(苯基)苯基、间(苯基)苯基、对(苯基)苯基、1-萘基、2-萘基、2-苯基乙基、1-苯基乙基、3-苯基丙基。R的进一步的实例是基团 $-(CH_2O)_o-R^8$ 、 $-(CH_2CH_2O)_p-R^9$ 、和 $CH_2CH(CH_3)O)_q-R^{10}$ ，其中o、p和q具有1至10的值，更特别地1、2、3。优选地， R^8 、 R^9 、和 R^{10} 是具有1至6个碳原子的烷基，其是未取代的或被卤素原子取代的。基团 R^8 、 R^9 、和 R^{10} 的实例是甲基、乙基、丙基、烯丙基、和丁基，甲基是特别优选的。

[0044] M具有定义锂、钠、钾或铯，其中钠和钾是优选的以及钾是特别优选的。

[0045] 在通式(2)中的摩尔比率M:Si，由m的平均值表示，优选至少0.1，更优选至少0.4，更具体地至少0.5，以及至多0.95，优选至多0.85，更具体地至多0.75。

[0046] 如果M具有钠和钾的定义，那么在使用的硅酸盐A中K:Na的摩尔比率优选0.8:0.2至0.4:0.6，更具体地0.7:0.3至0.5:0.5。

[0047] 优选地, n具有值4、5或6。

[0048] 优选通过在W02013/041385、W02012/022544、和W02013/075969中描述的方法来制备本发明的硅酸盐。

[0049] 在通式(3)的卤代硅烷中的基团 R^1 、 R^2 、和 R^3 优选是氢基团或卤素、 C_{1-10} 烷氧基、或 C_{1-20} 芳氧基、或具有1至18个碳原子的单价烃基, 其是未取代的或被卤素原子、烷氧基或甲硅烷基取代的。特别优选的是氢、氟、氯、溴、碘、 C_{1-6} 烷氧基、 C_{1-10} 芳氧基, 以及未取代的 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 环烷基、 C_{1-20} 烷基芳基、 C_{1-20} 芳烷基、和苯基。尤其优选的是氢、甲基、乙基、丙基、3,3,3-三氟丙基、乙烯基、正己基、和苯基, 尤其是甲基和乙烯基, 更具体地甲基。

[0050] 基团 R^1 、 R^2 、和 R^3 的进一步的实例如下: 正丙基、2-丙基、氯甲基、甲氧基甲基、3-氯丙基、2-(三甲基甲硅烷基)乙基、2-(三甲氧基甲硅烷基)乙基、2-(三乙氧基甲硅烷基)乙基、2-(二甲氧基甲基甲硅烷基)乙基、2-(二乙氧基甲基甲硅烷基)乙基、正丁基、2-丁基、2-甲基丙基、叔丁基、正戊基、环戊基、正己基、环己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基、正十一烷基、10-十一碳烯基、正十二烷基、异十三烷基、正十四烷基、正十六烷基、乙炔基、烯丙基、苄基、对氯苯基、邻(苯基)苯基、间(苯基)苯基、对(苯基)苯基、1-萘基、2-萘基、2-苯基乙基、1-苯基乙基、3-苯基丙基。

[0051] 通式(3)的卤代硅烷优选是氯硅烷。

[0052] 通式(3)的氯硅烷的实例是 $SiCl_4$ 、 $HSiCl_3$ 、 $MeSiCl_3$ 、 $ViSiCl_3$ 、烯丙基- $SiCl_3$ 、 $PhSiCl_3$ 、 $HSiMeCl_2$ 、 H_2SiCl_2 、 Me_2SiCl_2 、 $ViSiMeCl_2$ 、 $PhSiMeCl_2$ 、 H_3SiCl 、 Me_3SiCl 、 $HSiMe_2Cl$ 、 $ViSiMe_2Cl$ 、 $PhSiMe_2Cl$ 、烯丙基- $SiMe_2Cl$ 、 $F_3C-CH_2CH_2-SiMe_2Cl$ 、 $(EtO)_3SiCl$ 、 $(MeO)_3SiCl$ 、 $(EtO)_2SiMeCl$ 、 $(MeO)_2SiMeCl$ 、 $EtOSiMe_2Cl$ 、 $MeOSiMe_2Cl$ 、 $Cl-CH_2-SiMe_2Cl$ 、 $Cl-CH_2-SiMeCl_2$ 、 $Cl-CH_2-SiCl_3$ 。

[0053] 特别优选的是 Me_3SiCl 、 $HSiMe_2Cl$ 、 $ViSiMe_2Cl$ 、 $PhSiMe_2Cl$ 、 $Cl-CH_2-SiMe_2Cl$ 、和烯丙基- $SiMe_2Cl$, 更具体地 Me_3SiCl 、 $HSiMe_2Cl$ 、和 $ViSiMe_2Cl$ 。

[0054] 卤代硅烷是优选按照Müller-Rochow过程在甲基氯硅烷合成中制备, 或可以通过按照已知的方法(例如, 氢化硅烷化、亲核取代、自由基取代)的化学反应, 制备为后续产物(follow-on product), 并且通常是市售的。

[0055] 按照本发明的方法, 通过硅酸盐A与通式(3)的卤代硅烷的反应, 来获得通式(1)的化合物。这可以通过将硅酸盐A加入卤代硅烷或反过来通过将卤代硅烷加入硅酸盐A来完成。有利地, 在这里, 至少一种成分是液体形式, 如, 例如悬浮液或溶液。在大气压下以及在室温下, 大部分的卤代硅烷是液体, 硅酸盐A是固体。因此适当的是, 将硅酸盐A溶解或悬浮于惰性溶剂以及以纯形式或以在惰性溶剂中的溶液来计量液体卤代硅烷, 以借助于充分混合来确保非常迅速的反应。采用的溶剂优选是非质子极性和非极性有机溶剂, 实例是直链、支链或环状烷烃如正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、异己烷、异辛烷、环己烷, 芳族化合物如苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯, 醚如乙醚、二丙醚、二丁醚、甲基叔丁基醚、苯基甲基醚、二苯醚、四氢呋喃、二氧杂环己烷、四氢吡喃、4-甲基四氢吡喃、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、乙二醇二丁醚, 或硅氧烷, 如六甲基二硅氧烷、八甲基三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷、甲基三三甲基硅氧基硅烷(methyltristrimethylsiloxysilane), 或不同溶剂的混合物。

[0056] 为了清除在反应中形成的卤化氢, 可以添加辅助碱。可以使用的辅助碱是碱性盐

或含氮化合物如胺、脲、亚胺、胍、和/或酰胺。碱性盐的实例是碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸钙、碳酸氢钙、氧化钙、碳酸镁、和氧化镁。含氮化合物的实例是氨、乙胺、丁胺、三甲胺、三乙胺、三丁胺、脲、四甲基脲、胍、四甲基胍、N-甲基咪唑、N-乙基咪唑、哌啶、吡啶、和甲基吡啶(甲基吡啶)。采用的氮化合物优选是其中氮原子不携带氢的那些。

[0057] 优选以相对于硅酸盐A的至少等摩尔比例来使用辅助碱。对于每摩尔当量的在硅酸盐A中的硅,优选使用至少0.5碱当量的辅助碱,更优选至少1.0,更具体地至少2.0。虽然,还可以使用更大量的添加的辅助碱,但这样的量一般不带来任何优势,而是减小空/时产率(space/time yield)并从而降低了过程的盈利能力。辅助碱优选包括在含有硅酸盐A的初始进料(initial charge)中,并计量加入通式(3)的卤代硅烷。可替换地,可以并行于包括在初始进料中的辅助碱来计量两种反应物。还可以使用不同辅助碱的混合物。

[0058] 在本发明方法的一种优选实施方式中,在无辅助碱和无溶剂的情况下,硅酸盐A直接与通式(3)的卤代硅烷反应。在这种情况下,显示出本发明方法的另一个优点:由于相对较低的碱性金属分数,硅酸盐A含有游离SiOH基团,其在通式(3)的卤代硅烷的反应中放出气态卤化氢。这种卤化氢可以容易地返回到生产操作,例如,在组合氯化氢系统中,并因此廉价地再利用。如果不存在辅助碱,优选将硅酸盐A计量加入卤代硅烷。优选地,在此过程中形成的卤化氢气体是通过惰性气体流股而携带出去,或一旦形成以后,通过减压,从反应混合物除去,以防止在硅酸盐A和卤化氢之间的不希望了的二次反应。

[0059] 优选地,相对于硅酸盐A,以至少等摩尔比例,来使用通式(3)的卤代硅烷。对于每摩尔当量的硅酸盐硅(siliconate silicon),优选存在至少0.5摩尔当量的使用的通式(3)的卤代硅烷,更优选至少1.0,以及更具体地至少1.5。

[0060] 优选使用不多于30摩尔当量的卤代硅烷/摩尔当量的硅酸盐A,更优选10摩尔当量,更具体地不多于6摩尔当量。在通式(3)的硅烷中,硅键连的卤素的比例越大,则所选过量的通式(3)的卤代硅烷就越高,从而防止分子间和分子内缩合反应,其以不受控制的形式能够导致交联结构。

[0061] 还可以使用通式(3)的不同的卤代硅烷和硅酸盐A的混合物。还可能的是,尤其是当使用辅助碱时,硅酸盐A连续地与以下各项反应:首先与亚化学计量比例的通式(3)的卤代硅烷,然后与通式(3)的第二卤代硅烷。通过这种途径,还可能获得通式(1)的具有不同单元 $\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ 的硅氧烷。

[0062] 优选在至少 -20°C 的温度下,进行硅酸盐A与通式(3)的卤代硅烷的反应,更优选至少 0°C ,更具体地至少 10°C 。最高可达温度另外取决于最低沸点组分的沸点。为了防止硅酸盐A的分解,反应温度优选不超过 200°C ,以及更优选地反应温度不高于 120°C ,更具体地不高于 70°C 。

[0063] 在这方面,可以冷却和加热反应混合物,并且还可以在它们彼此接触以前将单组分带到特定温度,以允许例如利用反应热。

[0064] 可以分批地,例如在搅拌机构中,或连续地,例如在回路反应器(loop reactor)或管式反应器中或在流化床反应器中或在桨式干燥机中,进行上述过程。如果将硅酸盐A计量为固体或悬浮液,则可以通过固体锁(solid lock)(例如,送机螺杆(conveyor screw)或星轮锁(starwheel lock))来进行这种计量。

[0065] 硅酸盐A与通式(3)的卤代硅烷的反应通常产生通式(1)的不同的硅氧烷的混合

物,其可能在环尺寸(指数n)和/或在立体构型方面不同。可选地,在较小程度上另外形成的是硅氧烷二级产物(secondary product),其具有线性分支结构而不是环状结构。在许多情况下,在已除去存在的形成的盐和任何溶剂或其它助剂以后,可直接使用这些混合物。然而,如果期望在反应混合物中分离或积累特定物质,则优选在从反应混合物除去得到的盐以后借助于分馏或结晶来进行。

[0066] 可以在蒸馏或结晶以前或以后,使在反应中形成自碱性金属硅酸盐和形成自可选使用的辅助碱的卤化物盐经受过滤去除或在水中的溶解和以水溶液形式的去除。对于水性后处理(aqueous workup),可以另外添加在水中具有极低溶解度的溶剂,更具体地在25°C下不大于5wt%。在水性后处理之前,优选通过蒸馏来除去存在的通式(3)的任何过量的卤代硅烷。然而,当通式(1)的硅氧烷携带特别地湿气敏感的基团,如,例如卤素基团或烷氧基,或具有在水中的高溶解度时,在本发明的通式(1)的硅氧烷的除去以前,水性后处理是不利的。在这种情况下,优选通过过滤和随后的蒸馏或结晶来除去碱性金属盐。如果滤液的纯度足以使用本发明的通式(1)的硅氧烷,或如果次要产物(secondary product)对反应混合物的使用没有不利影响,则可能不必要进行纯化。

[0067] 可以优选由反应容器直接通过短路径(short path)或在常规蒸馏装置中如,例如,在配备有鼓泡塔盘(bubble tray)、固定阀塔板、或无规或结构化包装的精馏塔中,或在降膜或薄膜蒸发器中,以及还在短程蒸馏装置(short-path distillation unit)中,分批地或(半)连续地,进行目标产物的蒸馏(由可选地过滤的反应混合物或由非水相,以及可选地,由水性后处理的提取物)。还可能的是,连续使用不同蒸馏装置,例如,可以通过蒸馏从反应容器除去大量的低沸物(low boiler)如过量卤代硅烷或溶剂,其后,可以在蒸馏装置中对残余物进行分级纯化(fractional purification)。本发明的通式(1)的硅氧烷的结晶或可选的升华是用于分离或纯化的另一种可能性。

[0068] 鉴于卤代硅烷对水解的敏感性,优选在没有水分的情况下,即,在干燥气氛中或在减压下,更优选在惰性气体下,如氮气、CO₂、氩气或贫空气,优选在900至1100hPa下,进行硅酸盐A与通式(3)的卤代硅烷的反应。

[0069] 优选地,通过本发明的方法来制备通式(1)的以下硅氧烷:

[0070] [Vi-Si(OSiMe₃)O]₄、[Me-Si(OSiMe₃)O]₄、[Ph-Si(OSiMe₃)O]₄、[Ph-Si(OSiMe₂Ph)O]₄、[Ph-Si(OSiMe₃)O]₃、[Ph-Si(OSiMe₂Ph)O]₃、[Vi-Si(OSiMe₂H)O]₄、[Me-Si(OSiMe₂H)O]₄、[Ph-Si(OSiMe₂H)O]₄、[Ph-Si(OSiMe₂H)O]₃、[Vi-Si(OSiMe₂Vi)O]₄、[Me-Si(OSiMe₂Vi)O]₄、[Ph-Si(OSiMe₂Vi)O]₄、[Ph-Si(OSiMe₂Vi)O]₃、[Vi-Si(OSiMe₂Cl)O]₄、[Me-Si(OSiMe₂Cl)O]₄、[Ph-Si(OSiMe₂Cl)O]₄。

[0071] 在每种情况下,在上式中的所有上述符号有它们彼此独立的定义。在所有化学式中,硅原子是四价的。

[0072] 在下面的本发明和比较实施例中,除非另有规定,在每种情况下,所有数量数字和百分比数字是按重量计,以及在1000hPa(绝对)的压力下进行所有反应。

[0073] 在每种情况下,在160°C下,利用来自Mettler Toledo的HR73 Halogen Moisture Analyzer,来确定固体含量。

[0074] 实施例系列1:说明在硅酸盐A中碱性金属/Si比和形成的环状硅氧烷(未分离目标产物)的比例之间的关系。

[0075] a) 硅酸盐粉末的制备

[0076] 首先,依据在W02012/022544 (PCT/EP2011/061766) 中的制备实施例1,硅酸盐粉末制备自甲基三甲氧基硅烷、不同比例的KOH和/或NaOH、和水。在每种情况下,固体含量是至少99.5%。

[0077] b) 与氯硅烷的反应

[0078] 在20°C下,将10ml的Isopar E (异链烷烃混合物,沸程为113-143°C,可商购自ExxonMobil) 与4g (0.04摩尔) 的三乙胺 (Aldrich) 混合,接着谨慎添加1g (在每种情况下) 的磨细硅酸盐粉末 (0.008-0.0096摩尔,根据K/Na含量)。在10分钟过程中并在搅拌下,计量加入4g (0.036摩尔) 的三甲基氯硅烷。混合物会增加温度并形成白色沉淀物。在20°C下进行搅拌6小时,添加7g (0.388摩尔) 的水,然后持续剧烈搅拌30分钟。溶解氯化铵沉淀物,通过过滤来除去未溶解成分并称量;借助于²⁹Si-NMR来确定清晰的两相混合物的上部有机相的组成。结果汇编在表1中。

[0079] 表1:

[0080]

实施例	1.1*)	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6 ¹⁾	1.7
碱性金属 /Si(摩尔比率)	1.05 K	0.75 K	0.65 K	0.65 K/Na 0.9/0.1	0.65 K/Na 0.7/0.3	0.65 K/Na 0.6/0.4	0.65 K/Na 0.5/0.5
²⁾ (MT) ₄	0	57.3	62	69	82	78	74
³⁾ (M ₂ T) ₂	83	32	34	24	11.5	2.9	3.8
⁴⁾ 不溶部分	8	13	17	17	12	11	14

[0081] *) 不是本发明的

[0082] ¹⁾ 使用的硅酸盐粉末,来自在W02012/022544中的实施例7

[0083] ²⁾ 依据 (在+8.4ppm、-67ppm处的峰) 的²⁹Si-NMR,在含有MeSiO_{3/2}的硅化合物中[MeSi(OSiMe₃)₄]的摩尔分数

[0084] ³⁾ 依据²⁹Si-NMR (在+7.3ppm、-66.1ppm处的峰),在含有MeSiO_{3/2}的硅化合物中,[MeSi(OSiMe₃)₂O_{1/2}]₂的摩尔分数

[0085] ⁴⁾ wt%,相对于硅酸盐粉末的初始质量

[0086] 由此可以看出,在反应混合物中环状目标产物的比例随着碱性金属含量下降而增加,以及限定的钠部分提高了选择性。

[0087] 实施例2:[MeSi(OSiMe₂Vi)O]₄

[0088] 在利用氮气而呈惰性的并配备有桨式搅拌器、温度计、固体锁(solid lock)、和20cm Vigreux柱(具有顶部安装的柱附件(冷凝器))的0.5l的5颈烧瓶中装入181g (1.5摩尔) 的乙烯基二甲基氯硅烷(WACKER CHEMIE AG)。通过固体锁,在搅拌下,在一定速率下,计量加入56.5g (0.5摩尔,0.325摩尔钾) 的SILRES BS Powder S (WACKER CHEMIE AG,甲基硅酸钾粉末,K:Si摩尔比率为0.65),使得反应混合物的温度不超过25°C (~3:45小时)。随后在回流下加热反应混合物直到不再能确定气体放出(~1小时)。在搅拌下,添加160g完全软化水(fully demineralized water)。排出底部相并在减压下分级蒸馏上相(upper phase)。在120-128°C的沸程和2hPa下,目标产物进入接收器。

[0089] 分离的产物是31.2g透明、无色液体(=理论的40%),按照 ^1H -和 ^{29}Si -NMR和GC-MS,其是环硅氧烷 $[\text{MeSi}(\text{OSiMe}_2\text{Vi})\text{O}]_4$ 的异构体混合物,纯度为98.5%。

[0090] 实施例3: $[\text{MeSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})\text{O}]_4$

[0091] 在使用氮气而呈惰性的并且配备有桨式搅拌器、温度计、固体锁、和20cm Vigreux柱(具有顶部安装的柱附件(冷凝器))的0.5l的5颈烧瓶中装入113.1g(1.19摩尔)的二甲基氯硅烷(WACKER CHEMIE AG)。通过固体锁,在搅拌下,在一定速率下,计量加入45g(0.4摩尔,0.26摩尔钾)的SILRES BS Powder S(WACKER CHEMIE AG,甲基硅酸钾粉末,具有K:Si摩尔比率为0.65),使得反应混合物的温度不超过25°C(~2小时)。随后在回流下加热反应混合物,直到不再能确定气体放出(~1小时)。在搅拌下,添加68g完全软化水。排出底部相(bottom phase)并在减压下分级蒸馏上相。在100-105°C的沸程和2h Pa下,目标产物进入接收器。

[0092] 分离的产物是34.1g透明、无色液体(=理论的64%),按照 ^1H -和 ^{29}Si -NMR以及GC-MS,其是环硅氧烷 $[\text{MeSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})\text{O}]_4$ 的异构体混合物,纯度为98%。

[0093] 实施例4: $[\text{ViSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})\text{O}]_4$

[0094] a) 乙烯基硅酸钾(K:Si=0.65)的制备

[0095] 在借助于氮气而呈惰性的并且配备有桨式搅拌器、温度计、两个滴液漏斗、和水分离器(具有顶部安装的柱附件(冷凝器))的2l的4颈烧瓶中,在搅拌下以及在与两个滴液漏斗平行下,在10分钟的过程中,并在已将装置调节至22°C的情况下,装入422g(2.83摩尔)的乙烯基三甲氧基硅烷(**Geniosil®XL 10**,来自WACKER CHEMIE AG)和282g的36.6%强度氢氧化钾溶液(1.84摩尔的KOH)。释放的反应热引起混合物经历温度的增加。在回流下加热清澈的反应混合物30分钟(约72°C),其后取出142.9g馏出物。然后,添加800g的Isopar E(异链烷烃混合物,沸程为113-143°C,可商购自ExxonMobil)。在回流下在水分离器(water separator)中加热混合物。分离出馏出物,作为在水分离器中的底部相。直到118°C的沸腾温度,收集228.8g澄清、无色馏出物,并与第一馏出物合并(unit)。通过气相色谱法的合并馏出物的分析给出73.2%的甲醇含量、26.6%的含水量、以及0.2%的Isopar E含量。在乙烯基三甲氧基硅烷中的甲氧基的水解因此是定量的。在蒸馏期间,在反应混合物中分离出糊状白色固体,并且越来越多地分解成细颗粒。从而形成悬浮液。在共沸干燥以后,通过在120°C下的蒸馏来除去溶剂,然后在120°C和10hPa下干燥固体残余物一小时。这给出326.5g的固体含量为99.5%的精细、白色、自由流动的粉末(在160°C下,利用来自Mettler Toledo的HR73 Halogen Moisture Analyzer确定)。从这可以计算乙烯基硅酸钾的115g/摩尔的平均摩尔质量。

[0096] b) 硅氧烷 $[\text{ViSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})\text{O}]_4$ 的制备

[0097] 在-15°C下,在使用氮气而呈惰性的以及配备有桨式搅拌器、温度计、固体锁、和20cm Vigreux柱(具有顶部安装的柱附件(冷凝器))的0.5l的5颈烧瓶中装入114.6g(1.2摩尔)的二甲基氯硅烷(WACKER CHEMIE AG)。通过固体锁,在搅拌下,在一定速率下,计量加入50g(0.43摩尔,0.28摩尔钾)的来自a)的乙烯基硅酸钾,使得反应混合物的温度不超过25°C(45分钟)。随后在回流下加热反应混合物直到不再能确定气体放出(~1小时)。在搅拌下,添加37.5g乙醇在112.5g完全软化水中的溶液。排出底部相并在减压下分级蒸馏上相。在135-137°C的沸程和4hPa下目标产物进入接收器。

[0098] 分离的产物是21.6g透明、无色液体(=理论的34%),按照 ^1H -和 ^{29}Si -NMR,其是环硅氧烷[乙烯基Si(OSiMe₂H)O]₄的异构体混合物,纯度为94%。

[0099] 实施例5:[ViSi(OSiMe₂Vi)O]₄

[0100] 在20℃下,在使用氮气而呈惰性的以及配备有桨式搅拌器、温度计、固体锁、和20cm Vigreux柱(具有顶部安装的柱附件(冷凝器))的0.5l和5颈烧瓶中装入147.6g(1.2摩尔)的乙烯基二甲基氯硅烷(WACKER CHEMIE AG)。通过固体锁,在搅拌下,在一定速率下,计量加入50g(0.43摩尔,0.28摩尔钾)的来自实施例4a)的乙烯基硅酸钾,使得反应混合物的温度不超过25℃(85分钟)。随后在回流下加热反应混合物直到不再能确定气体放出(~1小时)。在搅拌下,添加20g乙醇在150g完全软化水中的溶液。排出底部相并在减压下分级蒸馏上相。在120-166℃的沸程和4hPa下,目标产物进入接收器。

[0101] 分离的产物是20.3g透明、无色液体(=理论的28%),按照 ^1H -和 ^{29}Si -NMR,其是环硅氧烷[乙烯基Si(OSiMe₂乙烯基)O]₄的异构体混合物,纯度为93%。

[0102] 实施例6:[ViSi(OSiMe₃)O]₄

[0103] 在21℃下,在使用氮气而呈惰性的以及配备有桨式搅拌器、温度计、固体锁、和20cm Vigreux柱(具有顶部安装的柱附件(冷凝器))的0.5l的5颈烧瓶中装入132.9g(1.2摩尔)的三甲基氯硅烷(WACKER CHEMIE AG)。通过固体锁,在搅拌下,在一定速率下,计量加入50g(0.43摩尔,0.28摩尔钾)的来自实施例4a)的乙烯基硅酸钾,使得反应混合物的温度不超过25℃(120分钟)。随后在回流下加热反应混合物直到不再能确定气体放出(~1小时)。在搅拌下,添加50g乙醇在150g完全软化水中的溶液。排出底部相并在减压下分级蒸馏上相。在120-130℃的沸程和5hPa下,目标产物进入接收器。

[0104] 分离的产物是24.8g透明、无色液体(=理论的37%),按照 ^1H -和 ^{29}Si -NMR,其是环硅氧烷[乙烯基Si(OSiMe₃)O]₄的异构体混合物,纯度为97%。

[0105] 比较实施例C1:

[0106] a) 乙烯基硅酸钾(K:Si=1)的制备

[0107] 以类似于实施例4a)的程序,使300g(2摩尔)乙烯基三甲氧基硅烷(Geniosil®XL 10,来自WACKER CHEMIE AG)与251.4g的45%强度氢氧化钾溶液(2摩尔的KOH)反应。随后连同1200g的Isopar E(异链烷烃混合物,沸程为113-143℃,可商购自ExxonMobil)一起,共沸干燥澄清的反应混合物。这给出260g的精细、白色、自由流动的粉末,固体含量为98.5%(在160℃下利用来自Mettler Toledo的HR73 Halogen Moisture Analyzer确定)。从这可以计算乙烯基硅酸钾的128g/摩尔的平均摩尔质量。

[0108] b) 乙烯基硅酸钾6a)与三甲基氯硅烷的反应

[0109] 在22℃下,在使用氮气而呈惰性的以及配备有桨式搅拌器、温度计、固体锁、和20cm Vigreux柱(具有顶部安装的柱附件(冷凝器))的0.5l的5颈烧瓶中装入156.4g(1.44摩尔)的三甲基氯硅烷(WACKER CHEMIE AG)。通过固体锁,在搅拌下,在一定速率下,计量加入50g(0.39摩尔,0.39摩尔钾)的来自比较实施例C1a)的乙烯基硅酸钾,使得反应混合物的温度不超过25℃(120分钟)。随后在回流下加热反应混合物直到不再能确定气体放出(~1小时)。在搅拌下,添加125g乙醇在125g完全软化水中的溶液。为了改善相分离,添加13.3g氯化钠。排出含水的底部相。在试图在减压下蒸馏上部有机相时,形成固体残余物,其不能被蒸馏并且其具有>300℃的熔点。