(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102352040 B
(45)授权公告日 2015.07.15

(21)申请号 201110159424.9

(22)申请日 2011.06.07

(30)优先权数据
102010029723.2 2010.06.07 DE

(73)专利权人 赢创德固赛有限公司
地址 德国埃森

(72)发明人 W·克诺特 K-D·克莱因

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司 72002
代理人 于辉

(51)Int.Cl.
C08G 77/08(2006.01)
C08G 77/38(2006.01)
C08G 77/12(2006.01)
C08G 77/388(2006.01)
C08G 77/46(2006.01)
C08G 59/40(2006.01)
D06M 15/643(2006.01)
D06M 15/647(2006.01)
D06M 15/65(2006.01)
C11D 1/82(2006.01)
A61K 8/89(2006.01)
A61K 8/891(2006.01)
A61K 8/892(2006.01)
A61K 8/894(2006.01)
A61K 8/898(2006.01)
A61K 47/34(2006.01)
A61L 9/01(2006.01)
A61Q 19/00(2006.01)
A61Q 19/10(2006.01)
B01F 17/54(2006.01)
C09D 11/102(2014.01)
C09D 183/04(2006.01)
C09D 183/08(2006.01)
C09D 183/12(2006.01)
C08L 75/04(2006.01)
C08J 9/00(2006.01)
C08G 63/695(2006.01)
C08G 18/61(2006.01)
A61L 101/46(2006.01)

(56)对比文件
US 6211322 B1,2001.04.03, 说明书第 4 栏第 16 行至第 5 栏第 25 行, 实施例 1-5.

审查员 冯刚

权利要求书1页 说明书10页

(54)发明名称

有机硅化合物的制备方法

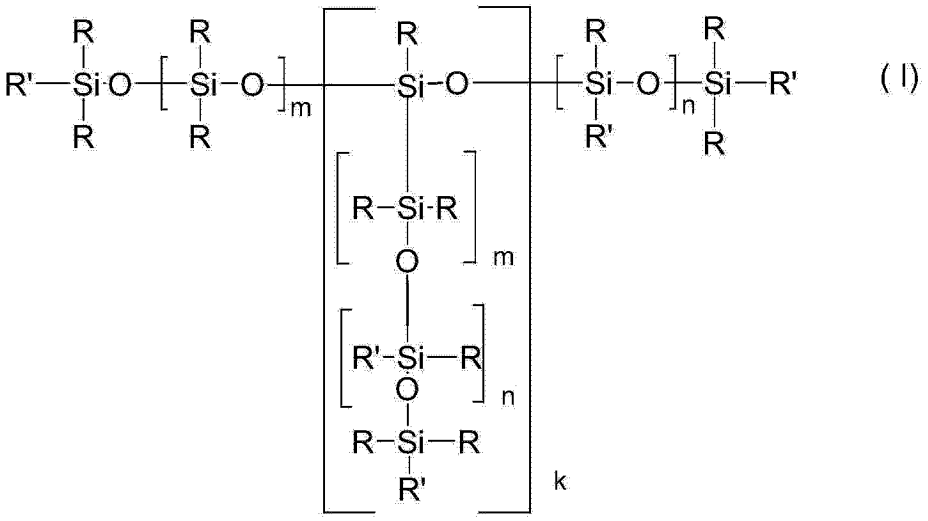
(57)摘要

本发明提供了有机硅化合物的制备方法。具体而言,本发明提供了有机改性的硅氧烷的制备方法,包括具有至少一个 SiH 基团的硅氧烷与具有双键的化合物的催化反应。

CN 102352040 B

1. 由具有 SiH 基团的硅氧烷和具有烯属双键的有机化合物制备反应产物的方法，特征在于，使用二 - μ - 氯双 (1,2- η) 环己烯氯化铂 (II) 作为催化剂；并且反应在没有溶剂且没有兼容或溶解所述催化剂的辅助相的条件下进行。

2. 如权利要求 1 所述的方法，特征在于，所用的具有 Si-H 基团的硅氧烷是式 (I) 的硅氧烷



(I)

其中

R 是具有 1-20 个碳原子的取代或未取代的烃基，

R' 是氢和 / 或 R，

m 是 0-500，

n 是 0-60，

k 是 0-10，

条件是至少一个 R' 是氢。

3. 如权利要求 2 所述的方法，特征在于，式 (I) 中的 R 基团选自如下的一个或多个相同或不同的基团：具有 1-8 个碳原子的烷基、具有 1-8 个碳原子的取代烷基、芳基、具有 7-20 个碳原子的芳烷基、烷氧基或烷氧基烷基。

4. 如权利要求 3 所述的方法，其中，所述具有 1-8 个碳原子的取代烷基包括 3- 氯丙基、1- 氯甲基和 3- 氰基丙基。

5. 如权利要求 3 所述的方法，其中，所述芳基是苯基。

6. 如权利要求 3 所述的方法，其中，所述具有 7-20 个碳原子的芳烷基是苯甲基。

7. 如权利要求 3 所述的方法，其中，所述烷氧基是乙氧基。

8. 如权利要求 3 所述的方法，其中，所述烷氧基烷基是乙氧基丙基。

9. 如权利要求 1-8 任一项所述的方法，特征在于，所述具有烯属双键的有机化合物选自 α - 烯烃、应变环烯烃、α，ω - 烯醇、末端烯属不饱和聚醚、氨基官能化的 α - 烯烃或带有 α - 烯烃基团的环氧乙烷、或者在 ω 位烯属不饱和的羧酸酯，其中所述烯烃可以单独使用或以彼此任意所需混合物使用。

有机硅化合物的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在二－μ－氯双（1,2-η）环己烯氯化铂（II）作为催化剂的情况下将具有SiH基团的硅氧烷加到具有烯属双键的有机化合物上的方法。特别地，本发明涉及将具有SiH基团的硅氧烷加到具有烯属双键的化合物，例如选自酯、胺、酰胺、醇、醚和烃的烯属不饱和化合物上的方法。

背景技术

[0002] SiC-键接的有机改性的硅氧烷，特别是聚醚硅氧烷，因其广泛可调节的表面活性剂性能而成为工业上非常重要的物质。这些物质的已经建立的制备方法在于将具有SiH基团的硅氧烷和硅烷在铂金属催化下加成到烯属官能化化合物，例如加成到烯丙基聚醚上。

[0003] 使用铂催化剂将具有SiH基团的硅烷或硅氧烷加成到具有一个或多个烯属双键的化合物上为已知的（氢化硅烷化）并描述在例如John Wiley & Sons、Inc.，New York 2000出版的Michael.A.Brook写的书籍″ Silicon in Organic，Organometallic，and Polymer Chemistry″第403页后、和专利文献如DE-A-2646726、EP-A-0075703和US-A-3775452中。在目前工业实际中，已确认主要是六氯铂酸和顺式－二氨合氯化铂(II)。

[0004] 描述该反应原理的容易度经常与在工业规模上可再现地进行它的复杂度相匹配。

[0005] 首先，该加成反应仅当具有烯属双键的化合物没有与加成反应相竞争的、可以与SiH基团反应的基团时才不明显形成副产物。其中一个具体实例是与碳相连的羟基。

[0006] 其次，达到有用结果所需的铂金属的量（每种情况下以每百万重量份所述的氢化硅烷化混合物中重量份的形式计），经常太高，以致这些方法不再经济。

[0007] 然而，更特别地，不充分的SiH转化使得由于形成新的SiOSi键导致不希望的分子量增加。作为该交联的结果，例如，这些产物的粘度不能保持在规定的范围内，甚至其所需的表面活性作用可能遭受相当大的损失。

[0008] 即使活性催化剂体系，例如Karstedt类的那些(US 3814730)，当制备有机改性的硅氧烷，特别是制备烯丙基聚醚硅氧烷时，倾向于失活和关闭(shutdown)现象，经常需要进一步催化和/或甚至在加成反应中使温度显著升高。

[0009] 也已发现在许多情况下，当以高于催化剂的正常重量比和/或在高温下使用已知铂催化剂时，对氢化硅烷化产物有害。这些较强的反应条件迫使形成重排的副产物并促进催化剂的活化，例如贵金属从反应基质中不可逆地沉淀出。

[0010] 具有SiH基团的硅氧烷在铂金属催化下加成反应到具有烯属双键的化合物上产生的产物的实际应用特别是直接与氢化硅烷化中实现的转化有关，即残余SiH官能团的最小值。残余SiH，特别是在有普遍存在的痕量水（例如空气湿度）的情况下导致不可控制的水解和交联过程，特别是当为高分子量加成化合物的情况下，这种交联过程不可避免地导致胶凝并使产物不能使用。

[0011] 特别是在被用作乳化剂并以多级加成反应制备的烷基硅氧烷－聚醚硅氧烷共聚物时，实际上不缺少尝试通过用过量乙烯作为SiH键接辅助烯烃补充反应基质来清除残余

SiH 官能团。然而，该方法没有所期望的效率，并因此保留约 2-3％未转化的硅－氢（基于起始硅氧烷）。实践显示这种产物贮藏不稳定并且发生胶凝。

[0012] 在本文中，还发现了对偏离质量水平特别敏感的指示剂，例如，是那些在制备柔性 PU 泡沫时用作泡沫稳定剂的聚醚硅氧烷。获得该工业重要类型的化合物的主要路径是经贵金属－催化加成烯丙醇－起始的聚氧化烯化合物（烯丙基聚醚）到聚（甲基氢）-聚二甲基硅氧烷共聚物上。作为实际参数，活性和孔细度都是评价稳定剂质量的标准。稳定剂制备中方法改变，例如 SiC 键形成反应期间催化条件的改变，对泡沫质量具有直接影响。

[0013] 由于含 SiH 基团的硅烷或硅氧烷与烯属不饱和化合物之间的多种可能组合，贵金属－催化的氢化硅烷化反应适用于宽范围的改性的硅烷或硅氧烷。

[0014] EP 1382630 中描述了二－μ－氯双（1,2-η）环己烯氯化铂（II）在制备溶解在离子液体中的有机改性的聚硅氧烷的适应性。在引证的该文献的实施例 9 中，将链长 N ＝ 20 的短链、高反应性 α，ω-SiH- 聚二甲基硅氧烷与 1.3 当量的平均摩尔量 400g/mol 和乙二醇含量 100％的不饱和聚醚一起加热至 90℃。将溶解在 1,2,3- 三甲基咪唑鎓甲基硫酸盐中的 20ppm 的二－μ－氯双（1,2-η）环己烯氯化铂（II）加入到该反应混合物中，并将整个反应批料在 90℃下搅拌 5 小时。将反应批料冷却之后，进行相分离从含铂络合物的 1,2,3- 三甲基咪唑鎓甲基硫酸盐中除去 ABA- 结构的聚醚硅氧烷。EP 1382630 未显示二－μ－氯双（1,2-η）环己烯氯化铂（II）在不使用离子液体作为辅助相下适宜作为制备有机改性的聚硅氧烷用的催化剂。在现有制备有机改性的硅氧烷的工厂中，通常没有提供相分离和辅助相循环用的工艺设备，因此这里讨论的该技术教导仅在相当不方便和资金投资下才能实施。

[0015] 在 EP 0073556 中，将二－μ－氯双（1,2-η）环己烯氯化铂（II）与脂族不饱和有机硅氧烷化合物和烷醇铝混合得到引发 SiC 键形成的催化剂体系，该专利申请的目的是加速基于乙烯基硅氧烷 /SiH 硅氧烷体系的脱模涂层（release coatings）的固化。键形成反应是在纯硅氧烷相中进行的。这里的任务不是经 SiC 键形成制备有机改性的硅氧烷（并且特别地不是属于聚醚硅氧烷类的那些）。为了制备具有表面活性剂性能的硅氧烷衍生物，其中基本上非极性的硅氧烷和明显更亲水的加成伴侣（partner）之间的极性差经常需要与反应开始的最初双相型相背离的反应机理，因此 EP 0073556 的教导未指出解决方法。

[0016] DE-A 1793494 强调由铂组成的用于氢化硅烷化反应的催化剂组合物，其中铂的烯烃氯络合物与环烷基乙烯基聚硅氧烷反应取代最初与铂相连的烯烃。将由此获得的烯基硅氧烷卤化铂络合物用于将具有 SiH 基团的有机聚硅氧烷加到另一具有脂族不饱和基团的有机聚硅氧烷上，根据这里解释的该发明的教导，因为它们相对用作催化剂反应物的铂的烯烃氯络合物而言增加的系统溶解性。

[0017] 至于 US 3,159,601，Ashby 已经要求保护将铂的纯烯烃氯络合物用于将具有 SiH 基团的有机聚硅氧烷加成到另一具有脂族不饱和基团的有机聚硅氧烷上。DE-A 1793494 和 US 3,159,601 都未显示烯烃铂氯络合物对有机改性的硅氧烷的 SiC 键形成制备的适用性。

[0018] DE 1210844 要求保护将硅烷加成到不饱和烃上形成含硅的烃。将催化剂二－μ－氯双（1,2-η）环己烯氯化铂（II）命名为对比化合物，它在将甲基二氯硅烷加成到乙酸烯丙酯时获得黑色产物，这显示了催化剂本身的分解。

发明内容

[0019] 本发明的目的是提供将含有 SiH 基团的硅氧烷加成到烯属双键上的可供选择的催化剂体系。

[0020] 出人意料地现已发现，除了这里详述的现有技术之外，使用二 - μ - 氯双 (1,2- η) 环己烯氯化铂 (II) 作为催化剂成功地将具有 SiH 基团的硅氧烷加成到具有烯属双键的有机化合物上。

[0021] 特别出人意料地，并且对本领域技术人员而言完全不能预料地，使用二 - μ - 氯双 (1,2- η) 环己烯氯化铂 (II) 作为催化剂引起的 SiC 键形成反应甚至仅由反应伴侣定义的基质进行，即，不使用额外溶剂或可兼容 (compatibilize) 或溶解催化剂的进一步的辅助相。

[0022] 在本文中，兼容性 (compatibilization) 是指在不需要使用用于催化剂的额外溶剂和 / 或分散剂的情况下，催化剂在反应基质中均匀分散的可能性。催化剂可以出人意料地显示其作用，即使在没有添加溶解催化剂或者具有悬浮 / 乳化作用的辅助相的情况下也如此。

[0023] 本发明因此提供了使用二 - μ - 氯双 (1,2- η) 环己烯氯化铂 (II) 作为催化剂由具有 SiH 基团的硅氧烷和具有烯属双键的有机化合物制备反应产物的方法。

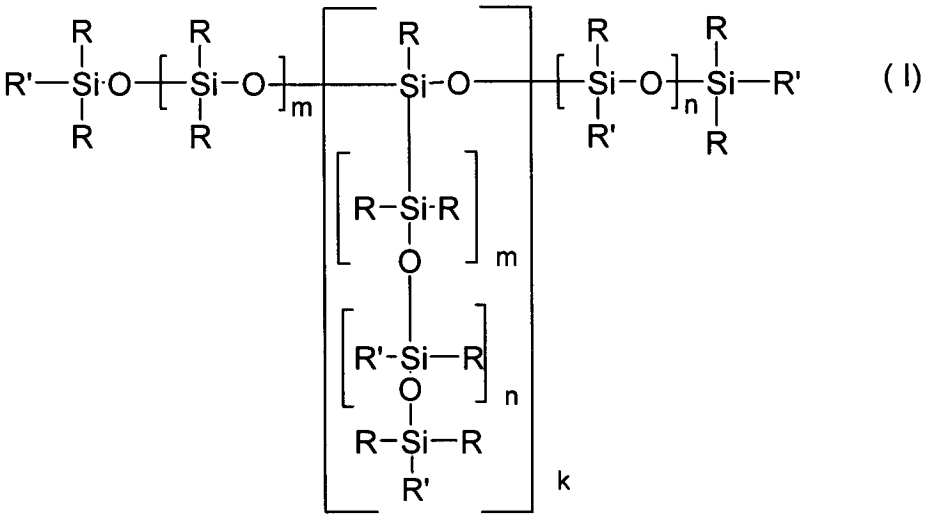
[0024] 二 - μ - 氯双 (1,2- η) 环己烯氯化铂 (II) 催化剂主要以悬浮形式存在于反应组分中。因此反应本体 (in bulk) 进行。

[0025] 反应伴侣，即具有 SiH 基团的硅氧烷和具有烯属双键的有机化合物，及其制备过程是已知的。具有 SiH 基团的硅氧烷的典型例如详细描述在标准手册 " Chemie und Technologie der Silicone" [Chemistry and Technology of the Silicones], Walter Noll 撰写, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstrasse(1960)。

[0026] 硅氧烷中的 SiH 基团可以是末端和 / 或非末端的。

[0027] 根据本发明可以使用的硅氧烷是通式 (I) 的化合物

[0028]



(I)

[0029] 其中

[0030] R 可以是具有 1-20 个碳原子的取代或未取代的烃基，优选甲基，

[0031] R' 可以是氢和 / 或 R，

[0032] m 是 0-500，优选 10-200，特别是 15-100，

[0033] n 是 0-60，优选 0-30，特别是 0.1-25，

[0034] k 是 0-10，优选 0-4，

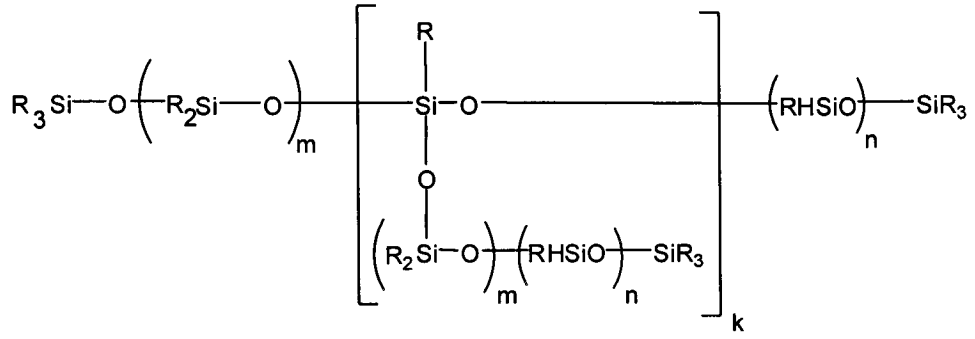
[0035] 条件是至少一个 R' 是氢。

[0036] 硅氧烷是其中通式 (I) 的括号中显示的各部分的各个成分可以无规或嵌段分布存在的工业产物；通过制备，它们也可以含有相当高比例的支链。本发明优选的化合物主要是直链的。以 50％重量，优选＞ 90％重量的比例，R 基团是短链烷基，特别是甲基。

[0037] 优选的 R 基团是一个或多个相同或不同的不阻碍加成反应的基团，例如具有 1-8 个碳原子的烷基；具有 1-8 个碳原子的取代的烷基，例如 3- 氯丙基、1- 氯甲基、3- 氰基丙基；芳基例如苯基；具有 7-20 个碳原子的芳烷基，例如苯甲基；烷氧基或烷氧基烷基，例如乙氧基或乙氧基丙基。在式 (I) 的一个分子内，R 基团也可以具有不同含义。然而，优选其中所有 R 基团或其主要数量定义为甲基的化合物。

[0038] 合适的优选的具有 SiH 基团的硅氧烷的实例是式 (II) 或 (III) 的化合物：

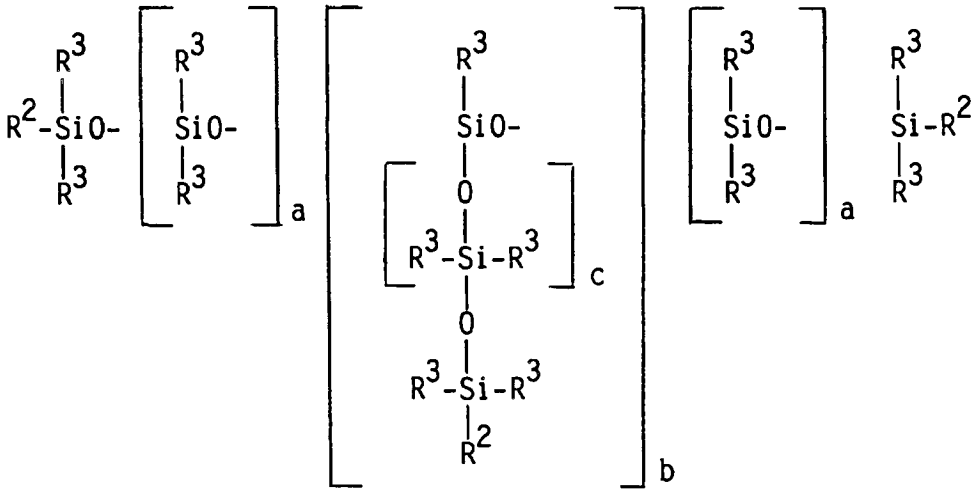
[0039]



(II)

[0040] 其中系数和基团各自如式 (I) 中所定义；

[0041]



(III)

[0042] 其中

[0043] 平均分子中的 R^3 是具有 1-18 个碳原子的烷基或是芳基，但是至少 90％的 R 基团

是甲基，

[0044] R^2如R^3基团所定义的或者是氢基团，其中平均分子中至少2个R^2基团必需是氢基团，

[0045] a的值为0.5-100，

[0046] b的值为0-5，和

[0047] c的值为0-100。

[0048] 特别优选如下的氢聚硅氧烷，其中R^2是氢基团并且R^3是甲基，a的值为0.5-5、b的值为0和c的值为1-10。

[0049] 烯属不饱和有机化合物优选选自α-烯烃、应变环(strained ring)烯烃、α，ω-烯醇(alkenol)、末端烯属不饱和聚醚、氨基官能化的α-烯烃或带有α-烯烃基团的环氧乙烷、和选自在ω位烯属不饱和的羧酸酯、或者选自这里所列物质种类的混合体系。

[0050] α-烯烃是支化或非支化的、具有2-18个碳原子的、单不饱和或多不饱和的α-烯烃，优选乙烯、1-丙烯、1-丁烯、异丁烯，并且特别优选己烯、辛烯、癸烯、十一碳烯、十六碳烯、十八碳烯和碳数范围为C_{20}-C_{40}的α-烯烃、以及通常可以从石油化学工业获得的C_{22}-C_{24}-烯烃馏分。

[0051] 烯属不饱和化合物各自可以单独使用或者可以与另外烯属不饱和化合物的任意所需混合物使用。当使用混合物时，根据不饱和化合物是否同时或在不同时间或者交替计量加入到SiH硅氧烷中，反应形成嵌段或无规结构的共聚物。本领域技术人员知道为了获得特定益处的产物性能的烯烃的选择标准。特别是当为不同烯烃的混合物时，本领域技术人员能够估计混合物组分的不同官能团的副反应并且在一些情况下抑制它们。例如，氨基官能化的烯烃与带有烯烃基团的环氧乙烷的混合物将导致氨基和开环的环氧乙烷环的不可避免的副反应。

[0052] 应被具体命名的应变环烯烃是降冰片烯的衍生物和降冰片二烯的衍生物、二环戊二烯的衍生物，及它们未取代的基本结构。

[0053] α，ω-烯醇是具有2-18个碳原子的支化或非支化的α，ω-烯醇，它为单不饱和的。就α，ω-烯醇的类型而言，优选5-已烯-1-醇和9-癸烯-1-醇。

[0054] 末端烯属不饱和聚醚应理解为是指其不饱和末端由乙烯基、烯丙基或甲代烯丙基所限定的那些聚氧化烯化合物。其实例是下式的聚氧化烯化合物

[0055] $CH_2=CH-CH_2-O-(CH_2-CH_2O-)_x-CH_2-CH(R')O-)_y(SO)_z-R''$ (IV)

[0056] $CH_2=CH-O-(CH_2-CH_2O-)_x-CH_2-CH(R')O-)_y-R''$ (V)

[0057] $CH_2=CH-CH_2-R^{IV}$(VI)

[0058] $CH_2=CH-(O)_{x'}-R^{IV}$(VII)

[0059] 其中

[0060] x＝0-100，

[0061] x′＝0或1，

[0062] y＝0-100，

[0063] z＝0-100，

[0064] R′是具有1-4个碳原子的任选被取代的烷基，并且

[0065] R″是氢基团或具有1-4个碳原子的烷基；-C(O)-R′″基团，其中R′″＝烷

基；$-CH_2-O-R'$ 基团；烷基芳基，例如苯甲基；$-C(O)NH-R'$ 基团，

[0066] R^{IV}是具有 7-47 个碳原子并优选 13-37 个碳原子的任选被取代的烃基，

[0067] SO 是 $C_6H_5-CH(-)-CH_2-O-$ 基团。

[0068] 氨基官能化的 α－烯烃这里尤其应理解为烯丙胺和 N- 乙基甲代烯丙胺。

[0069] 在 US 4,892,918 的教导下，Ryang 证实六氯铂酸是最适合制备仲氨基官能化的硅氧烷的氢化硅烷化催化剂。然而，出人意料地，该合成也用本文提出的二－μ－氯双（1,2-η）环己烯氯化铂（II）催化剂进行。US 4,892,918 的反应同样本体进行，即，没有溶剂或其它辅助相的存在，但是氨基官能化的硅氧烷的反应，用本文提出的本发明观点的知识，暗示六氯铂酸是通过氨基官能团转变成部分溶解的形式，然后该溶解的形式以与二－μ－氯双（1,2-η）环己烯氯化铂（II）相类似的方式产生活性催化剂体系。

[0070] 然而，US 4,892,918 的实施例显示必需接受长的反有时间。

[0071] 出人意料地，这种反应在使用作为本发明主题的方法并使用二－μ－氯双（1,2-η）环己烯氯化铂（II）催化剂以及使用胺－官能化的反应物和没有在分子结构中固有并起辅助相介质作用的基团下进行。即使在高的反应温度下同时保证在高转化率下相对短的反有时间，在为本发明主题的方法中获得几乎无色的反应产物（参见实施例 5 和 7 对氨基官能化的底物和其它的本发明实施例）。

[0072] 这里应提及的提供有能够加成的烯烃官能团的环氧乙烷的这种物质基团的完全非限制性的代表是烯丙基缩水甘油醚和乙烯基环己烯氧化物。

[0073] 在 ω 位烯属不饱和的羧酸酯是例如工业上容易获得的十一碳烯酸甲酯的那些。

[0074] 氢化硅烷化反应优选基于一个 SiH 基团以至少约 15mol％烯烃的一定过量下进行。当不饱和聚醚，特别是烯丙基聚醚，作为反应物时，工业上通常选择过量约 30-40mol％。不需要使用溶剂，但是如果它们相对反应为惰性的也没有破坏。反应温度通常并优选约 140℃ -160℃。反应时间是 1-8 小时和优选 1-3 小时。

[0075] 可以任选使用的合适溶剂是在反应条件下为惰性的所有有机溶剂，特别是烃类，例如脂族、脂环族和任选被取代的芳族烃，例如戊烷、己烷、庚烷、环己烷、甲基环己烷、萘烷、甲苯、二甲苯等。所用溶剂也可以是反应体系固有的反应物，并且也可以是反应产物本身。将催化剂以氢化硅烷化反应典型的体系依赖性浓度使用。

[0076] 铂催化剂二－μ－氯双（1,2-η）环己烯氯化铂（II）的用量主要由反应物的反应性和分子量指导。一般说来，对于硅氧烷中每 1mol 的 SiH 基团，使用 10^{-2}-10^{-8}mol 并优选 10^{-3}-10^{-6}mol 的催化剂。

[0077] 本发明的催化剂可以在宽的温度范围内使用。为了避免现有技术中详述的破坏产物的副反应，温度范围优选在低的水平下选择，使得在所需产物纯度和生产性能之间形成可接受的折衷。为了实现较高产率，也可以大大提高反应温度（至约 150℃），而没有失活和关闭现象。

[0078] 具有氨基并根据本发明获得的线性聚二甲基硅氧烷可用于处理纺织品以赋予柔软手感和一些抗静电性能。

[0079] 此外，具有氨基并通过本发明方法获得的线性聚二甲基硅氧烷，通过其与例如带有 α，ω－环氧基官能团的聚氧化丙烯、和二胺例如哌嗪，进一步反应，能够形成改善柔软手感的洗液添加剂，如专利申请 DE 102010001350.1 中详述的，它在本申请的优先权日期

将要公布。

[0080] 然而，根据本发明获得的化合物尤其可用作制备聚合物的反应组分：

[0081] 一种可能的用途是使用它们作为环氧树脂中的交联组分用以改善环氧树脂的韧性，特别是低温下的韧性。

[0082] 另一最终用途是其与具有末端环氧基的硅氧烷反应以获得用于涂布纺织品的聚合物。这些涂料赋予纺织品柔软手感。

[0083] 典型地，本发明所述的反应是在大气压下进行的，但是任选地也可以在升高的压力下进行。

[0084] 优选地，根据本发明，所述方法在标准压力下进行，但是偏离其的压力范围同样是可以的－如果需要的话。

[0085] 根据本发明制得的有机硅氧烷可用于替代有机改性的有机硅氧烷和基于其的含水体系，所述含水体系是商业化生产的用于家庭和工业的所有相关领域，并且可用在皮肤和皮肤附器的清洗和护理组合物中，以及用在药物、家用和工业用的清洁和护理制品中。由于极其有益的流变性能，它们另外还可用于迄今难以进入的应用领域。

[0086] 非排它性实例有颜料湿润剂或分散添加剂以制备均匀、贮藏稳定的糊剂、油墨、漆、覆盖料 (covers)、涂料、颜料；用于抗蒸腾剂 / 除臭剂，和用于药物制剂。

[0087] 本发明还提供了根据本发明制备的有机硅氧烷在硬质表面清洁和护理用的组合物、和纺织品改性、清洁和护理用的组合物中的用途。

[0088] 本发明还提供了通过该方法制得的有机改性的有机硅氧烷在纺织品的处理和后处理，例如作为清洁和护理组合物、作为浸渍剂、抛光助剂和手感改进剂和纺织品柔化剂的用途。

[0089] 本发明还提供了根据本发明制备的有机硅氧烷，特别是聚硅氧烷聚醚共聚物，在制备聚氨酯泡沫中，例如作为泡沫稳定剂、泡孔扩张剂、分离剂等的用途。所述方法通常这样进行：SiH 化合物 a) 至少部分，即基本上，但是优选基本上完全，与组分 b) 的双键反应。

[0090] 本发明还提供了有机改性硅氧烷在制备聚酯和聚氨酯中的用途。更具体地说，含氨基官能团的有机改性的硅氧烷在制备聚酯和聚氨酯中可以起分子的柔性链段 (soft segment) 的作用。

[0091] 本发明的其它主题描述在权利要求书中，其全部公开内容是说明书的一部分。

具体实施方式

[0092] 在下面举出的实施例中，本发明是示例性地描述了本发明，不打算将本发明限制在这些实施例所述的实施方式中，本发明的申请范围由整个说明书和权利要求书是显而易见的。当本说明书和实施例定义范围、通式或化合物类型时，它们应不仅包括明确提及的相应范围或化合物组，而且包括通过选择单个值（范围）或化合物可以获得的子范围和化合物的子组。当本说明书上下文引证文献时，其整个内容形成本发明公开内容的一部分。当在本发明内容中描述可以多于一次地具有不同单体单元的化合物时，例如有机改性的硅氧烷，这些不同的单体单元可以无规分布存在（无规低聚物）或者以有序形式（嵌段低聚物）存在于这些化合物中。这些化合物中单元数量的数值应理解为统计平均值，相对于所有相应化合物进行平均。

[0093] 试验部分：

[0094] 下面举出的实施例用于示例性说明本发明所述的方法。

[0095] 所用含氢硅氧烷的SiH值，以及反应基质的SiH值，每种情况下都是通过气体体积方式，通过在气体量管中丁醇钠诱导的称重样品等分的分解进行测定。插入一般气体方程，测定的氢气体积能够确定反应物中以及反应混合物中活性SiH官能团的含量，并因此能够监测转化率。

[0096] 所用的烯丙醇起始的聚醚（实施例1和6），以及工业级α-烯烃（实施例2）的分子量，是根据汉诺斯(Hanus)，参见" DGF-Einheitsmethoden[Standard methods of the German Society for Fat Science]（参见Fat Sci.Technol.1991，No.1，pages 13-19和DGF C-V 11a(53)和Ph.Eur.2.5.4(Method A)）的C-V节的长组成部分之后，通过碘值滴定确定的。

[0097] 本发明所用的催化剂可以从W.C.Heraeus，Hanau，Germany商购获得。

[0098] 记载的粘度是根据DIN 53921通过在Haake粘度仪中以动态切变粘度测定确定的。

[0099] 实施例1：

[0100] 聚硅氧烷聚醚共聚物的制备：

[0101] 在配备有内部温度计、精确玻璃搅拌器和回流冷凝器的1L多颈圆底烧瓶中，将410g的平均分子量约1840g/mol和氧化丙烯含量约80％和碘值13.8的烯丙醇起始的聚醚与130g的平均分子量5100g/mol和SiH值1.27mol/kg的聚二甲基硅氧烷-聚甲基含氢硅氧烷共聚物一起搅拌加热至100℃。加入24mg的二-μ-氯双（1,2-η）环己烯氯化铂(II)，并将该反应混合物在100℃下再保持3小时。

[0102] 取出样品用于通过气体体积的方式测定SiH（在气体量管中借助丁醇钠溶液测定等分分解放出的氢气）以证实定量SiH转化。冷却之后，获得粘度为920mPas的几乎无色的聚硅氧烷聚醚共聚物。

[0103] 出人意料地，在比较高的温度下反应进行得非常快，特别是没有形成（有色）副产物。因此能够免除对产物进行复杂的纯化。

[0104] 实施例2：

[0105] 聚硅氧烷蜡(silicone wax)的制备：

[0106] 在配备有内部温度计、附加的滴液漏斗、精确玻璃搅拌器和回流冷凝器的1L多颈圆底烧瓶中，在搅拌下将316g的平均分子量约350g/mol的α-烯烃加热至130℃，并加入17mg的二-μ-氯双（1,2-η）环己烯氯化铂(II)。在1.5小时时间内从滴液漏斗加入50g的SiH含量为15.7mol/kg的聚甲基含氢硅氧烷。特征在于放热剧烈的反应在2小时之后结束。通过气体体积方式确定的SiH（在气体量管中借助丁醇钠溶液测定等分分解放出的氢气）显示完全转化。冷却之后，获得熔点为68℃的无色聚硅氧烷蜡。

[0107] 实施例3：

[0108] 烯醇-聚硅氧烷加成产物的制备：

[0109] 在配备有内部温度计、附加的滴液漏斗、精确玻璃搅拌器和回流冷凝器的500ml多颈圆底烧瓶中，在剧烈搅拌下将164.5g的5-己烯-1-醇加热至85℃，并加入18mg的二-μ-氯双（1,2-η）环己烯氯化铂(II)。从滴液漏斗加入230g的SiH含量为5.5mol/kg

的 α，ω- 二氢聚二甲基硅氧烷 - 聚甲基含氢硅氧烷共聚物，加入速度使得反应温度不超过 120℃。剧烈的放热反应在 3 小时之后结束。通过气体体积方式确定 SiH（在气体量管中借助丁醇钠溶液测定等分分解放出的氢气）显示完全转化。冷却之后，分离粘度为 2100mPas 的无色烯醇 - 聚硅氧烷加成产物。

[0110] 实施例 4：

[0111] 十一碳烯酸甲酯 - 改性的聚硅氧烷蜡的制备：

[0112] 在配备有内部温度计、附加的滴液漏斗、精确玻璃搅拌器和回流冷凝器的 500ml 多颈圆底烧瓶中，搅拌下将 190.0g 的 SiH 含量为 3.54mol/kg 的聚二甲基硅氧烷 - 聚甲基含氢硅氧烷共聚物加热至 110℃，并加入 21mg 的二 - μ - 氯双（1,2-η）环己烯氯化铂（II）。从滴液漏斗中加入由 107g 的十一碳烯酸甲酯和 174g 的十六碳烯组成的混合物，加入速度使得反应温度不超过 120℃。强烈的放热反应在 3.5 小时之后结束。通过气体体积方式确定 SiH（在气体量管中借助丁醇钠溶液测定等分分解放出的氢气）显示完全转化。冷却之后，分离粘度为 410mPas 的无色聚合物。

[0113] 实施例 5：

[0114] 氨基官能化的聚二甲基硅氧烷的制备：

[0115] 在配备有内部温度计、附加的滴液漏斗、精确玻璃搅拌器和回流冷凝器的 500ml 多颈圆底烧瓶中，剧烈搅拌下将 160.3g 的 SiH 含量为 3.00mol/kg 的 α，ω- 二氢聚二甲基硅氧烷加热至 145℃，并加入 10mg 的二 - μ - 氯双（1,2-η）环己烯氯化铂（II）。使用滴液漏斗计量加入 62g 的 N- 乙基甲基烯丙胺，加入速度使得反应温度保持低于 160℃。最早在计量加入结束之后 1 小时，通过气体体积方式对取出的样品确定 SiH 证实完全转化。将回流冷凝器替换为蒸馏系统之后，混合物在底部温度 150℃和压力 10mbar 下去除挥发性组分。冷却之后，分离几乎无色的氨基官能化的聚二甲基硅氧烷，其粘度为 10mPas。

[0116] 出人意料地，反应在比较高的温度下进行得非常快，并且特别是没有形成（有色）副产物。具体地说，没有获得在氨基官能化的硅氧烷时经常发生的胶凝化的高度有色的产物。因此可以对产物不进行复杂的纯化。

[0117] 实施例 6：

[0118] 环氧基 - 改性的聚硅氧烷聚醚的制备：

[0119] 在配备有内部温度计、附加的滴液漏斗、精确玻璃搅拌器和回流冷凝器的 500ml 多颈圆底烧瓶中，在剧烈搅拌并加入 0.05％碳酸钠以及 125.0g 的平均分子量约 500g/mol 和氧化丙烯含量约 50％和碘值 49 的聚烯醇下将 200.0g 的 SiH 含量为 1.55mol/kg 的聚二甲基硅氧烷 - 聚甲基含氢硅氧烷共聚物加热至 100℃，然后加入 15mg 的二 - μ - 氯双（1,2-η）环己烯氯化铂（II）。SiC 键形成之后，特征为放热的反应停止，慢慢滴加 13.8g 的烯丙基缩水甘油醚。早在滴加结束之后 1 小时，通过气体体积方式测定的反应转化率是定量的。将回流冷凝器替换为蒸馏系统之后，混合物在 130℃和压力 10mbar 下去除挥发物。过滤并冷却之后，获得粘度为 740mPas 的几乎无色的共聚物。

[0120] 实施例 7：

[0121] 带有 α，ω- 氨基丙基的聚二甲基硅氧烷的制备（本发明）：

[0122] 在配备有内部温度计、附加的滴液漏斗、精确玻璃搅拌器和回流冷凝器的 500ml 多颈圆底烧瓶中，剧烈搅拌下将 160.3g 的 SiH 含量为 3.00mol/kg 的 α，ω- 二氢聚二甲

基硅氧烷加热至 145℃，并加入 30ppm 的二 - μ - 氯双 (1,2- η) 环己烯氯化铂 (II)。使用滴液漏斗计量加入 148.2g 的烯丙胺，加入速度使得反应温度保持低于 160℃。早在计量加入开始之后 4 小时，对取出的样品通过气体体积方式测定 SiH 证实完全转化。将回流冷凝器替换为蒸馏系统之后，混合物在底部温度 150℃和压力 10mbar 下去除挥发性组分。冷却之后，分离几乎无色的氨基官能化的聚二甲基硅氧烷，其粘度为 14mPas，并根据 ^{29}Si NMR 分析，包含含量为约 75％的 α - 加成产物和含量为约 25％的 β - 加成产物。

[0123] 实施例 8 ：

[0124] 带有 α，ω - 氨基丙基的聚二甲基硅氧烷的制备（不是本发明）：

[0125] 与实施例 7 类似，在配备有内部温度计、附加的滴液漏斗、精确玻璃搅拌器和回流冷凝器的 500ml 多颈圆底烧瓶中，剧烈搅拌下将 160.3g 的 SiH 含量为 3.00mol/kg 的 α，ω - 二氢聚二甲基硅氧烷加热至 145℃，并加入 30ppm 的铂 - 吡啶催化剂 (Pt(吡啶)(乙烯) Cl_2)。使用滴液漏斗计量加入 148.2g 的烯丙胺，加入速度使得反应温度保持低于 160℃。通过对取出的样品进行气体体积方式测定 SiH 可以证实，直到计量加入开始之后的 32 小时才完全转化。将回流冷凝器替换为蒸馏系统之后，混合物在底部温度 150℃和压力 10mbar 下去除挥发性组分。冷却之后，分离黑黄色 - 棕色、氨基官能化的聚二甲基硅氧烷，其粘度为 18mPas。相应的 ^{29}Si NMR 光谱显示 SiC 键形成的选择性与实施例 7 中相同，即约 75％的 α - 加成产物和约 25％的 β - 加成产物。

[0126] 与本发明的实施例 7 相比，在该实施例中质量明显不同。产物中异构体分布与与实施例 7 相当类似，但是观察到反应时间明显更长。