



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93106893.2

[51]Int.Cl<sup>5</sup>

C07F 7/21

[43]公开日 1994 年 2 月 2 日

[22]申请日 93.6.8

[30]优先权

[32]92.6.8 [33]US[31]895,315

[71]申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72]发明人 J·V·克里维罗

范明信

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 杨厚昌

C07F 7/18 C08G 77/08

B01J 31/18

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 用于环氧硅氧烷单体和聚合物合成的配向性催化剂

## [57]摘要

本发明提供一种用于制作环氧硅氧烷化合物的方法,该方法通过烯键不饱和环氧化物和含 SiH 的硅化合物之间的氢硅化加成反应产生环氧硅氧烷产物,并受到一种也不促进该烯键不饱和环氧化物起始化合物中或环氧硅氧烷氢硅化反应产物中的环氧乙烷开环聚合反应的配向性氢硅化催化剂催化。本发明也提供一种具有以上催化性质的氢硅化催化剂,以及一种用上述方法制作的环氧硅氧烷组合物。

# 权 利 要 求 书

1. 一种用于制备环氧硅氧烷组合物的方法, 包括如下步骤:

(i) 制备一种含有下列成分的混合物:

(A) 1 重量份的一种烯键不饱和环氧化物;

(B) 与 (A) 的重量相比, 约 0.5 至约 400 重量份的一种有机氢硅氧烷或一种有机氢硅烷; 和

(C) 与 (A) 的重量相比, 约 1 至约 5000ppm (重量) 的一种由磷配体和不含膦过渡金属配合物组成的氢硅化催化剂; 且其中, 所述混合物中所述膦配体与所述不含膦过渡金属配合物的重量比是约 1: 10 至约 250: 1。

(ii) 在能促进链烯环氧化物和硅烷之间的氢硅化加成反应产生环氧硅氧烷产物而不促进 (A) 中或所述环氧硅氧烷产品中的环氧化物开环反应的条件下, 使所述步骤 (i) 的混合物反应。

2. 权利要求 1 中所述的方法, 其中, 步骤 (i) 中的所述不含膦过渡金属配合物是一种铂、钯、铑、铱、铁或钴配合物。

3. 权利要求 2 中所述的方法, 其中, 步骤 (i) 中的所述不含膦过渡金属配合物选自由下列组成的一组:

$\text{RhX}_3(\text{SR}_2)_3$ ;  $\text{RhX}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ;  $[\text{RhX}(\text{降冰片二烯})]_2$ ;  
 $[\text{RhCl}(\text{环辛二烯})]_2$ ;  $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ ;  
 $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ ;  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)]$ ;  $\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ ;

$[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]_2$ ;  $\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ ;  
 $[\text{IrCl}(\text{环辛二烯})]_2$ ;  $[\text{IrCl}(\text{CO})_3]_n$ ;  
 $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ; 顺式- $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ;  
 $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Pt}(\text{吡啶})_2\text{Cl}_2$ ;  
 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{PtBr}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ;  
 $\text{PtCl}_2(\text{环辛二烯})$ ;  $\text{PtBr}_2(\text{环辛二烯})$ ;  
 $\text{PtI}_2(\text{环辛二烯})$ ;  $[\text{PtCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ ; 顺式-  
 $\text{Pt}[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{S}]_2\text{Cl}_2$ ;  $\text{Pd}(\text{吡啶})_2\text{Cl}_2$ ;  
 $[\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)]_2$ ;  $\text{Pd}(\text{吡啶})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ;  
 $\text{PdCl}_2(\text{环辛二烯})$ ;  $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ ;  
 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ; 和  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ,

式中 X 代表卤素原子, x 是 3 或 4, n 是约 2 至约 10 的一个整数。

4. 权利要求 1 中所述的方法, 其中, 步骤 (i) 中的所述膦配体化学式为



式中  $\text{R}^2$  基团各自为取代或无取代的  $\text{C}_{1-8}$  烷基或芳基、芳烷基或烷芳基基团。

5. 权利要求 4 中所述的方法, 其中, 步骤 (i) 中的所述膦配体选自由下列组成的一组: 三苯膦, 二乙基膦, 三正丁基膦, 三甲基膦, 二苯基甲基膦, 和二甲基苯基膦。

6. 权利要求 1 中所述的方法, 其中, 步骤 (i) 中的所述烯键不饱和和环氧化物选自由下列组成的一组: 烯丙基·缩水甘油醚; 甲代烯丙基·缩水甘油醚; 1-甲基-4-异丙烯基氧化环己烯; 2, 6-二甲基-2, 3-环氧-7-辛烯; 1, 4-二甲基-4-乙烯基氧化环己烯; 4-乙烯基氧化环己烯; 乙烯基降冰片烯一氧化物; 二环戊二烯一氧化物; 1, 2-环氧-6-庚烯; 和 1, 2-环氧-3-丁烯。

7. 权利要求 1 中所述的方法, 其中, 步骤 (i) 中的所述有机氢硅

氧烷是一种聚二甲基硅氧烷-聚甲基氢硅氧烷共聚物。

8. 一种氢硅化催化剂混合物, 含有一种膦配体和一种不含膦过渡金属配合物。

9. 一种可固化组合物, 含有一种环氧硅氧烷, 一种不含膦过渡金属配合物, 和一种膦配体。

10. 一种防止在烯键不饱和环氧化物和有机氢硅烷或有机氢硅氧烷之间的氢硅化反应期间环氧乙烷开环的方法, 包括下列步骤:

(i) 制备一种含有下列成分的混合物:

(A) 1 重量份的一种烯键不饱和环氧化物;

(B) 与 (A) 的重量相比, 约 0.5 至约 400 重量份的一种有机氢硅氧烷或有机氢硅烷;

(C) 约 1 至约 5000ppm 的一种含磷过渡金属配合物或膦改性的过渡金属配合物氢硅化催化剂; 和

(ii) 在能促进链烯环氧化物和硅烷之间的氢硅化加成反应产生环氧硅氧烷产物而不促进 (A) 中或所述环氧硅氧烷产物中的环氧化物开环反应的条件下, 使步骤 (i) 的混合物反应。

# 说明书

---

## 用于环氧硅氧烷单体和聚合物

### 合成的配向性催化剂

本发明涉及利用一种能有效促进烯键不饱和环氧化物和含 SiH 的硅烷或硅氧烷之间的氢硅化加成反应，但不促进该烯键不饱和环氧化物起始原料或环氧硅氧烷单体或聚合物产物中的环氧化物环氧乙烷开环聚合的催化剂生产环氧硅氧烷的方法。本发明也涉及具有上述性质的催化剂，以及涉及用上述方法制备的可固化环氧硅氧硅氧烷组合物。

在环氧硅氧烷组合物的生产中，早就知道过渡金属催化剂能促进氢硅化反应。例如，参阅 J. L. Speier, "Homogeneous Catalysis of Hydrosilation by Transition Metals", in *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 17, pp. 407 - 447 (1979), F. G. A. Stone and R. West, eds., Academic Press (New York, San Francisco, London); Aylett, *Organometallic Compounds*, Vol. 1, John Wiley, New York 1979, p. 107; 和 Crivello and Lee, "The Synthesis, Characterization, and Photoinitiated Cationic Polymerization of Silicon - Containing Epoxy Resins", *J. Polymer Sci.*, Vol. 28, John Wiley, New York 1990, pp. 479 - 503. 一般来说,所使用的氢硅化催化剂是铂、钯、铑、铱、铁或钴的配合物。具体地说,含铂催化剂已广泛用于这一目的。

然而,已经发现,除催化烯键不饱和环氧化物和硅烷之间的氢硅化反应外,在硅烷存在下,很多过渡金属配合物氢硅化催化剂也促进烯键不饱和环氧化物起始原料和氢硅化反应的环氧硅氧烷产物的环氧乙烷开环聚合。1990年2月2日提交的未审查、共同转让的申请序号07/473,802 (Riding 等人)公开了使用铂或铂基催化剂促进环氧化物的环氧乙烷开环聚合。在环氧硅氧烷生产期间,这种开环聚合反应是所不希望的,因为环氧化物聚合可能造成反应混合物完全凝胶化,导致整批物料损失,也导致损失大量时间去清除不可溶的凝胶化树脂。

此外,在合成期间还会发生由于开环聚合反应而形成的部分凝胶化,从而难以得到环氧硅氧烷产品批与批之间的可重现粘度。这样的粘度重现性在环氧硅氧烷工业中十分重要,因为这类材料典型地用作涂料,例如剥离涂料,而且成功和均匀地把这些涂料涂布到基质上的工艺高度依赖于涂料的粘度。1991年12月5日同时提交的、共同转让给 Eckberg 等人的未审查申请,代理律师备审案件目录号60SI-1466和60SI-1492,公开了在氢硅化合成反应期间使用叔胺稳定剂可以实现粘度控制。然而,在这种稳定剂存在下,只有某些催化剂才有活性。

进而,在贵金属硅氢化催化剂存在下,已发现环氧硅氧烷在室温贮存时因环氧化物开环聚合反应而缓慢凝胶化,从而缩短了环氧硅氧烷产品的贮存期限。虽然这个贮存问题可以通过用其催化活性的抑制剂,例如在铂配合物的情况下用十二烷硫醇或2-巯基苯并噻唑,使过渡金属配合物催化剂失活而得到部分缓解,但较好是不要给环氧硅氧烷组合物和生产工艺加进这种额外成分和额外的工艺步

骤。

为了最大限度减少环氧乙烷开环聚合反应，以前成功地生产环氧硅氧烷流体，一直只依靠在合成期间仔细控制批料温度和烯烃环氧化物进料速度，然后，在氢硅化反应完成后进行上述的催化剂失活。

已经知道一些含有膦配体的氢硅化催化剂。例如，如 de Charentenay, F., Osborn, J. A., 和 Wilkinson, G., J. Chem. Soc. A, 1968, p. 787 所公开的,  $\text{RhCl}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3$  (Wilkinson 催化剂) 有效地催化含 SiH 的硅烷和硅氧烷与乙烯基环氧化物之间的氢硅化反应。然而，以前并不知道  $\text{RhCl}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3$  或其它含膦催化剂是否也催化上述的环氧化物开环反应。

如代理律师备审案件目录 60SI-1374、题为“利用铑催化剂的环氧硅氧烷化合物制备”、Crivello 和 Fan 的共同转让美国专利申请中所公开的，某些铑基氢硅化催化剂选择性地促进氢硅化反应而不促进环氧化物开环聚合反应。用这类催化剂可以合成各种各样的含环氧基的硅氧烷单体和低聚物。然而，传统上用于环氧硅氧烷组合物合成的催化剂，尤其含 Pt 催化剂，多数都促进环氧化物开环聚合反应，因而不能进行环氧硅氧烷的选择性氢硅化合成。

因此，环氧硅氧烷工业中，当采用常用的氢硅化催化剂时，需要一种能消除环氧乙烷开环的方法。也需要一种高效而经济的方法来生产环氧硅氧烷单体和低聚物又不存在环氧化物开环副反应，从而能生产具有可重现粘度的环氧硅氧烷组合物。此外，还需要对于环氧化物开环反应稳定、从而增加了贮存期而在氢硅化加成反应完成后无附加步骤和无催化剂中毒代价的环氧硅氧烷组合物。

因此，本发明的目的正是要提供一种在能有效促进氢硅化反应但不促进烯键不饱和环氧化物起始原料或环氧硅氧烷产物的上述环氧乙烷开环聚合的催化剂存在下，通过烯键不饱和环氧化物和有机氢硅烷或有机氢硅氧烷之间的反应制备环氧硅氧烷组合物的方法。

本发明的另一个目的正是要提供一种用于烯烃环氧化物和含SiH的硅烷或硅氧烷之间的加成反应以生成环氧硅氧烷化合物的氢硅化催化剂，其中，该催化剂能有效促进氢硅化反应，但不促进烯烃环氧化物起始原料中或环氧硅氧烷产物中环氧化物的开环聚合。

本发明的又一个目的是要提供一种环氧硅氧烷组合物，它具有批与批之间可重现的粘度，延长了贮存期，而且在室温下对环氧乙烷开环聚合是稳定的。

本发明提供一种用于制备含环氧基的有机硅化合物的方法，包括如下步骤：

(i) 制备一种含下列成分的混合物：

(A) 1重量份的一种烯键不饱和环氧化物；

(B) 与(A)的重量相比，约0.5～约400重量份的一种有机氢硅氧烷或一种有机氢硅烷；和

(C) 与(A)的重量相比，约1～约5000ppm的一种由磷配体和不含磷过渡金属配合物组成的氢硅化催化剂；且其中，所述混合物中的所述磷配体与所述不含磷过渡金属配合物的重量比是约1: 10至约250: 1。

(ii) 使所述步骤(i)的混合物在温度约25℃至约120℃，在能促进烯烃环氧化物和硅烷之间的氢硅化加成反应而产生环氧硅氧烷产物但不促进(A)中或所述环氧硅氧烷产物中的环氧化物开环反应的

条件下进行反应。

本发明也提供一种含有在上述方法中使用的成分 (A)、(B) 和 (C) 的可固化组合物。本发明的可固化组合物具有批与批之间的粘度重现性和室温下延长贮存期等理想质量。

本发明进一步提供一种用于生产环氧硅氧烷单体和低聚物的含磷或磷改性过渡金属配合物氢硅化催化剂, 其中, 该催化剂能有效促进烯键不饱和环氧化物和有机氢硅烷或有机氢硅氧烷之间的氢硅化反应, 但不促进烯键不饱和环氧起始原料中或环氧硅氧烷产物中的环氧乙烷开环聚合反应。

本发明基于如下的意外发现: 采用磷配体或者就在磷配体存在下, 过渡金属配合物能有效地促进烯键不饱和环氧化物对硅烷的加成, 但不促进环氧化物起始原料或环氧硅氧烷最终产物的环氧乙烷开环聚合反应。

本发明提供一种用于制备含环氧基的有机硅化合物的方法, 包括如下步骤:

(i) 制备一种含下列成分的混合物:

(A) 1 重量份的一种烯键不饱和环氧化物;

(B) 与 (A) 的重量相比, 约 0.5~约 400 重量份的一种有机氢硅氧烷或一种有机氢硅烷; 和

(C) 与 (A) 的重量相比, 约 1~约 5000ppm 的一种由磷配体和不含磷过渡金属配合物组成的氢硅化催化剂; 且其中, 所述混合物中的所述磷配体与所述不含磷过渡金属配合物的重量比是约 1: 10 至约 250: 1。

(ii) 使所述步骤 (i) 的混合物在温度约 25°C 至约 120°C, 在能促

进烯烃环氧化物和硅烷之间的氢硅化加成反应而产生环氧硅氧烷产物但不促进 (A) 中或所述环氧硅氧烷产物中的环氧化物开环反应的条件下进行反应。

本发明也提供一种含有在上述方法中使用的成分 (A)、(B) 和 (C) 的可固化组合物。

本发明进一步提供一种用于生产环氧硅氧烷单体和低聚物的含膦改性过渡金属配合物氢硅化催化剂, 其中, 该催化剂能有效促进烯键不饱和环氧化物和有机氢硅烷或有机氢硅氧烷之间的氢硅化反应, 但不促进烯键不饱和环氧起始原料中或环氧硅氧烷产物中的环氧乙烷开环聚合反应。

由于不促进环氧乙烷开环聚合反应, 本发明的氢硅化催化剂使得能合成高度活泼的可固化环氧硅氧烷, 改善了粘度控制, 在合成期间或之后无凝胶化危险, 且可用于生产(例如)硅氧烷纸剥离剂、装饰性和保护性涂料、油墨、胶粘剂、电子包封剂和绝缘及其它的环氧硅氧烷用途。

本发明的方法和组合物中所使用的成分 (A) 是一种烯键不饱和的、即乙烯基或烯丙基官能的环氧化物。可用于成分 (A) 中的烯键不饱和环氧化物一般包括任何一种脂族(缩水甘油基)或环脂族的、具有易于对成分 (B) 的有机氢硅化合物发生氢硅化加成反应的链烯部分的环氧化合物。市售的、可用于实施本发明的这类烯键不饱和环氧化物实例包括: 烯丙基缩水甘油醚; 甲代烯丙基缩水甘油醚; 1-甲基-4-异丙烯基氧化环己烯; 2,6-二甲基-2,3-环氧-7-辛烯; 1,4-二甲基-4-乙烯基氧化环己烯; 4-乙烯基氧化环己烯; 乙烯基降冰片烯一氧化物; 二环戊二烯一氧化物。可用烯键不饱和环氧化

物的其它适用实例包括: 1, 2-环氧-6-庚烯, 1, 2-环氧-3-丁烯, 及化学上类似的不饱和脂族、环脂族和烷基芳族环氧化物。

较好的烯键不饱和环氧化物是 4-乙烯基氧化环己烯。

成分 (B) 是一种有机氢硅氧烷或有机氢硅烷。适用的含硅氢的起始原料一般包括从硅烷或至少两个有末端和/或侧链 SiH 基团的有机硅氧烷单元衍生的任何一种硅化合物。可用于实施本发明的含 SiH 的硅化合物, 是那些能通过氢硅化加成反应与上述成分 (A) 的环氧化物的烯键不饱和部分发生反应的化合物。

成分 (B) 既可以是一种线型氢取代的聚硅氧烷或硅烷, 也可以是一种环状氢取代的聚硅氧烷或硅烷, 还可以是两者的组合。线型氢取代的聚硅氧烷或硅烷既可以是支化的, 也可以是无支化的。

此外, 可用于本发明的成分 (B) 有机氢硅氧烷可以是共聚物、三元共聚物等。例如, 聚二甲基硅氧烷-聚甲基氢硅氧烷聚合物可用于实施本发明。此外, 聚醚有机氢硅氧烷线型嵌段共聚物, 例如, Eckberg 等人共同转让的美国未审查专利申请 (1991 年 12 月 5 日提交、代理律师备审案件目录 60SI-1466) 中所述的那些共聚物, 也可用作本发明的可固化组合物中的成分 (B), 此时较好结合使用铂盐催化剂进行紫外固化。

适用的线型含 SiH 的化合物的代表性实例包括 1, 1, 3, 3-四烷基二硅氧烷, 二烷基氢硅氧基封端的聚二烷基硅氧烷, 含有至少两个烷基氢硅氧基基团 (例如,  $(\text{CH}_3)_2(\text{H})\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x[(\text{CH}_3)_2(\text{H})\text{SiO}]_y\text{Si}(\text{H})(\text{CH}_3)_2$ , 式中 x 和 y 大于或等于 1) 的共聚物。可用于本发明的含 SiH 的硅化合物的其它实例包括: 1, 1, 3, 3-四甲基二硅氧烷, 2, 4, 6, 8-四甲基环四硅氧烷, 甲基二甲氧基硅烷, 三乙基硅烷,

和甲基二乙氧基硅烷。用于本发明中成分 (B) 的较好线型含 SiH 的硅化合物是 1, 1, 3, 3-四甲基二硅氧烷。较好的环状氢取代的聚硅氧烷是 2, 4, 6, 8-四甲基环四硅氧烷。

本发明中较好的成分 (B) 是上述的 1, 1, 3, 3-四甲基二硅氧烷。

在本发明的方法和组合物中, 与成分 (A) 的重量相比较, 成分 (B) 的用量范围是约 0.5 至约 400, 较好是约 0.5 至约 100, 最好是约 0.75 至约 5 重量份。

本发明的成分 (C) 包括一种过渡金属配合物氢硅化催化剂, 它既可含有一种膦配体, 也可以通过在添加至成分 (A)、(B) 或两者中之前与膦配体预混进行改性, 还可以通过在氢硅化反应混合物中就地添加膦配体进行改性。这样的催化剂中, 第一种在此称为“含膦过渡金属配合物”, 而后两种催化剂则称为“膦改性的过渡金属配合物”。已发现在此所描述的催化剂对本发明方法中的选择性氢硅化反应是有效的, 而且也不促进环氧乙烷开环聚合反应。适合用于实施本发明的选择性氢硅化催化剂包括含膦或膦改性的铑、铱、铂、钯、镍、钴和钌过渡金属配合物。

下列实例旨在说明可用于实施本发明的适用膦过渡金属配合物氢硅化催化剂:

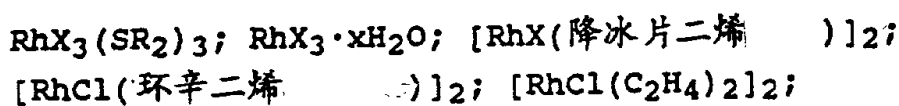
$\text{RhX}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2$ ;  $\text{RhH}(\text{CO})[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3$ ;  
 $[(\text{Rh}(\text{C}_7\text{H}_8)((\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_3]^+\text{PF}_6^-$ ;  $\text{IrCl}(\text{CO})[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$ ;  
 $\text{IrI}(\text{CO})[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$ ;  $\text{IrH}(\text{CO})[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3$ ;  
 $\text{Pt}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4$ ; 反式- $\text{Pt}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Cl}_2$ ; 顺式-  
 $\text{Pt}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Cl}_2$ ;  $\text{Pt}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ ;  
 $\text{Pt}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{O}_2$ ; 反式- $\text{PtHCl}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$ ; 顺式-  
 $\text{PtHCl}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$ ;  $\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$ ;  $\text{Pd}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Cl}_2$ ;  
 $\text{Pd}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4$ ;  $\text{Pd}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ;  $\text{Ni}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4$ ;  
 $\text{Ni}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Cl}_2$ ;  $\text{Co}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Cl}_2$ ; 和  
 $\text{Ru}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{Cl}_2$ .

在上述实例中, X 代表一个卤原子, 较好是氯, 且在任何一种给定配合物中 R 取代基可以相同也可以不同, 而且可以是有 1 至 8 (包括 1 和 8) 个碳原子的烷基, 或芳基、芳烷基或烷芳基, 例如甲基、乙基、正丁基、己基、苯基、甲苯基和苄基。这些 R 基团既可以是无取代的也可以是有取代的。所谓“有取代”, 系指一个有氯、溴、碘、氰基、羧基、巯基、羟基、硫代、氨基、硝基、二氧磷基或本技术中已知的其它基团的有机基团。此外, 杂环的和芳族杂环的有机基团, 如吡啶基、硫代苯基、吡喃基及本技术中已知的类似基团, 也应包括在“有取代”的有机基团的定义之中。这些 R 取代基也可以代表  $R^1_3SiQ-$  基团, 其中 Q 代表一个有 1 至 6 (包括 1 至 6) 个碳原子的二价脂族烃基, 例如,  $-CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2-$ , 和  $-CH_2CHCH_3CH_2-$ , 且每个  $R^1$  代表一个如以上对 R 所定义和举例说明的烷基、芳基、芳烷基或烷芳基基团, 或者一个  $R^1$  取代基可以代表一个三甲基甲硅烷基。

较好的含膦过渡金属配合物氢硅化催化剂是  $Pt[(C_6H_5)_3P]_4$ 。

在本发明的方法、组合物和催化剂中, 以成分 (A) 的重量为基准计时, 含膦催化剂在约 1 至 5000ppm、较好约 1 至约 500、最好约 10 至约 50ppm (重量) 的范围内是最有用和最经济的。

既可以用膦配体就地改性也可以在与成分 (A) 和 (B) 或两者合并之前与改性膦配体混合的成分 (C) 不含膦过渡金属配合物实例包括:



$[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ ;  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)]$ ;  $\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ ;  
 $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]_2$ ;  $\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ ;  
 $[\text{IrCl}(\text{环辛二烯})]_2$ ;  $[\text{IrCl}(\text{CO})_3]_n$ ;  
 $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ; 顺式- $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ;  
 $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Pt}(\text{吡啶})_2\text{Cl}_2$ ;  
 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{PtBr}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ;  
  
 $\text{PtCl}_2(\text{环辛二烯})$ ;  $\text{PtBr}_2(\text{环辛二烯})$ ;  
 $\text{PtI}_2(\text{环辛二烯})$ ;  $[\text{PtCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$   $[\text{PtCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ ;  
顺式- $\text{Pt}[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{S}]_2\text{Cl}_2$ ;  $\text{Pd}(\text{吡啶})_2\text{Cl}_2$ ;  
 $[\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)]_2$ ;  $\text{Pd}(\text{吡啶})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ;  
 $\text{PdCl}_2(\text{环辛二烯})$ ;  $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ ;  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ;  
和  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ,

式中 X 代表一个卤原子, 较好是氯, x 是 3 或 4, 且 n 是一个约 2 至约 10 的整数。所谓“不含膦过渡金属配合物”, 系指一种不含有化学式  $\text{PR}_3^2$  的膦衍生物作为配体的过渡金属配合物, 其中  $\text{R}^2$  基团是如以上对 R 所定义的各种有机基团。

较好的不含膦过渡金属配合物是上述的  $\text{PtCl}_2(\text{环辛二烯})$ 。

在本发明的方法、组合物和催化剂中, 不含膦过渡金属配合物, 当与成分 (A) 的重量比较在约 1 至约 5000ppm、较好是约 1 至 500、最好是约 10 至约 50ppm (重量) 的范围内使用时, 是最有用和最经济的。

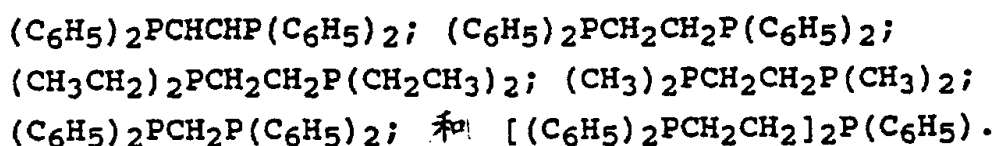
在实施本发明时, 使上述不含膦过渡金属配合物改性的膦配体, 一般可以是一、二或三配位基配体。

可用于实施本发明的一配位基膦配体的通式为  $\text{R}_3^2\text{P}$ , 其中  $\text{R}^2$  基团可以是如以上对 R 基团所定义和举例说明的各个烷基、芳基、烷芳基或芳烷基。较好的一配位基膦配体包括三苯膦、三乙膦、三正丁

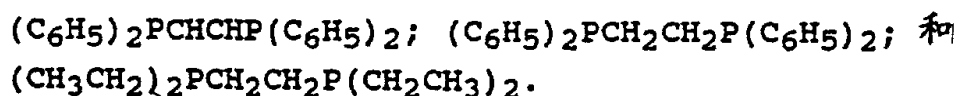
膦、三甲膦、二苯基甲膦, 和二甲基苯膦。

最好的一配位基膦是上述的三苯膦。

可用于本发明的较好二配位基和三配位基膦配体实例包括:



本发明的方法和组合物中最好的多配位基膦配体是



可用于本发明的方法、组合物和催化剂中的改性膦配体的数量将因不含膦过渡金属配合物的用量而异。一般地说, 较好是大约所用配体的最低有效水平。对于一特定催化剂浓度, 通过用于测定一给定过渡金属配合物是否促进以下实例中所述的环氧化物开环聚合反应的方法, 就可方便地确定这一水平。对于与上述范围的不含膦催化剂一起使用, 膦配体可以膦配体与不含膦过渡金属配合物的重量比为约1:10 至约250:1 这样来使用。

在本发明的方法、组合物和催化剂中, 不含膦过渡金属配合物和改性膦配体既可以在添加到成分(A) 和(B) 中之前按适当比例混合在一起, 也可以是在反应容器中, 在成分(A) 或成分(B) 或两者一起存在下, 简单地把这些化合物同时或按顺序添加到该容器中, 产生膦改性的过渡金属配合物。在就地产生膦改性的过渡金属配合物的情况下, 在氢硅化反应引发之前可能有一段短的诱导时间, 而在预混成分(C) 的情况下, 一般观察不到这种诱导时间。

此外, 由于在本发明的方法、组合物和催化剂中使用的不含膦过

渡金属配合物本身可能促进环氧化物开环反应和氢硅化加成反应，所以在实施本发明时较好是，这些化合物和改性膦配体在添加到含有(A)和(B)这两种成分的批料中之前先进行预混，从而使成分(C)作为单一混合物添加到反应容器中。否则，存在着在氢硅化反应初期阶段期间会发生某种开环聚合的可能性，伴随着对粘度控制的有害影响。

如果希望按顺序把不含膦过渡金属配合物和改性膦配体添加到反应容器中，则较好是在添加不含膦过渡金属配合物之前先把改性配体添加到成分(A)、(B)或两者中。

为了实施本发明的方法和制作本发明的组合物，把成分(A)、(B)和(C)一起置于一个具有适用于该批料量的尺寸的反应容器中。这些成分的添加较好伴随着搅拌。为了促进这些成分的混合过程分散，也可以向该反应混合物中添加一种挥发性溶剂，较好是甲苯、二甲苯或己烷。

然后，通过在约25°C至约120°C、较好在约25°C至约110°C、最好在约50°C至约100°C范围内的温度使成分(A)、(B)和(C)的混合物反应，来制备本发明的环氧硅氧烷组合物。

在本发明的一个实施方案中，本发明的组合物可容易地通过先在一个反应容器中或以其它方式混合成分(A)和(B)来制备。然后，成分(C)较好以不含膦过渡金属配合物和改性膦配体的混合物(即膦改性的过渡金属配合物)形式添加。也较好的是，成分(C)边搅拌边添加到该反应容器中。

在本发明的另一个实施方案中，本发明组合物的制备是：在一适用反应容器中混合成分(A)或(B)或两者，然后添加对本发明方法的

成分(C)所定义的适量膦配体,此后添加对本发明方法的成分(C)所定义的适量膦配体,此后添加所需数量的不含膦过渡金属配合物。

在本发明的另一个实施方案中,以上所定义的成分(A)、(B)或(C)中的任何两种都可以预混,然后在晚些时候添加第三种成分,按本方法产生本发明的组合物。

在本发明的另一个实施方案中,成分(A)、成分(B)、成分(C)的膦配体或不含膦过渡金属配合物中的任何两种,都可以先混合在一起。然后,追加的成分可以在此后添加,既可以混合物形式也可单独添加,然后完成本发明的反应过程。本实施方案和以上实施方案中的这样一些混合物说明,本发明的这些成分可以预混,从而提供了在实施本发明中基本上成为用于制备可固化环氧硅氧烷的双组分系统的东西。

在氢硅化反应完成之后,挥发性溶剂可以通过蒸发、较好是在提高温度和减压的情况下蒸发,从本发明的组合物中脱除。

脱挥发分的温度是大约 50°C~大约 130°C,较好是约 50°C~大约 100°C,最好是约 80°C~约 100°C。如果用一种叔胺稳定剂来实施本发明,则脱挥发分的温度是约 100°C~约 250°C,较好是约 125°C~约 225°C,最好是约 150°C~200°C。

这个汽提步骤的压力,一般来说较好低于大气压,因为这样的减压有助于挥发性分子从本发明的组合物中释放出来。较好是,汽提步骤在低于 25 毛最好在低于 10 毛的压力下进行。

挥发性分子、包括未反应的挥发性成分和氢硅化反应的低分子量副产物的汽提,通过使用旋转蒸发器、薄膜蒸发器、转膜蒸发器等就可方便地实现。

本发明的可固化组合物可涂布于纤维素及其它基质, 包括纸、金属、箔、涂聚乙烯的牛皮纸 (PEK)、高度研光的牛皮纸、聚乙烯薄膜、聚丙烯薄膜和聚酯薄膜。一般来说, 涂料可以在这些基质上涂布成预期厚度。例如, 本发明的组合物可容易地用手术刀涂布。对于作为剥离涂料的用途, 本发明组合物的涂布厚度为约 0.1 密耳~约 10 密耳; 也可以方便地用涂层重量来表述这样的涂料, 即典型地是约 1 克/米<sup>2</sup>。

如果组合物以一种能使环氧硅氧烷组合物溶解的挥发性液体载体的溶液或分散体形式添加, 则有利于本发明可固化组合物对基质的涂布和分散。当可固化组合物是一种聚二甲基硅氧烷时, 较好的挥发性液体载体包括(例如)己烷、二甲苯或甲苯。然而, 应当认识到, 当本发明的可固化组合物是一种共聚物、三元共聚物等时, 挥发性溶剂必须选择得使聚合物能溶于该溶剂中, 如同技术上所认识到的, 这可能取决于该聚合物的特定理化性质。掺入组合物中的挥发性液体载体的数量不应超过可固化组合物总重量的约 3% (重量), 否则, 使用相对无溶剂的组合物的优点就得不到体现。

本发明组合物的固化既可以用热法进行, 在适当光催化剂和可能的固化促进剂存在下, 也可以用紫外辐射法进行。

热法聚合涉及把环氧硅氧烷加热到约 120°C 或更高的温度的简单步骤, 这使得环氧乙烷环打开, 从而发生反应。这一方面请参阅 Pleudemann 和 Fanger, "Epoxyorganosiloxanes", Journal of the american Chemical Society, Vol. 81, pp. 2632 - 2635, 1959。

紫外辐射法聚合涉及使用一种当用紫外光照射时会生成酸的光催化剂, 这种酸能催化环氧硅氧烷单体通过环氧化物开环反应发生

交联。这样的反应详见(例如)美国专利 No. 4, 279, 717 (Eckberg) 和美国专利 No. 4, 617, 238。可用于环氧硅氧烷聚合的光引发剂的制备详见(例如) Crivello 和 Lee, "Alkoxy - Substituted Diaryliodonium Salt Cationic Photoinitiators", Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, Vol. 27, John Wiley, New York, 1989, pp. 3951 - 3968。

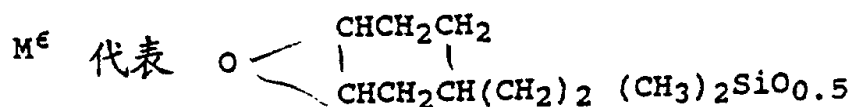
本发明组合物的固化性能和环氧硅氧烷产品的粘合力, 可以通过在氢硅化反应完成之后向本发明组合物中添加环氧化物单体得到提高。例如, 每 10 份环氧硅氧烷添加多达 10 份脂族环氧化物单体所形成的组合物, 比没有这些“活泼稀释剂”的类似组合物, 可能显示出优异的紫外固化并固着于多孔纤维素纸上。

为了使熟悉本门技术的人员能更好地理解本发明的实施, 以说明方式而不是以限制方式提供了下列实例。对于高水平实施可能有用的进一步信息可参阅本文中提到的每一篇参考文献和专利, 因此, 它们也列为本文参考文献。

### 实验

除非另有说明, 否则所有树脂和催化剂均可购自通用电气硅氧烷公司 (纽约州沃特福德)。1, 1, 3, 3 - 四甲基二硅氧烷购自 Silar Laboratories。这里所用的膦配体是以纯化合物形式购买的, 可购自 Aldrich 化学公司。对于实例 19 和对比实例 19A, 正丁基硅烷购自 Silar 化学公司。<sup>1</sup>H NMR 谱是在一台 Varian XL 200 - MHz 谱仪上记录的, 用 Hewlett - Packard 5840A 气相色谱仪进行气相色谱分析。

为了简化对以下聚合物结构的表述, 采用如下符号:



此外, 用(金属催化剂/膦配体)这个符号来指出那些使用不含膦过渡金属配合物和改性膦配体的混合物作为本发明方法中的催化剂的体系。除非另有说明, 否则, 以下实例中成分 (C) 的膦改性过渡金属配合物均在该催化剂添加到成分 (A) 和 (B) 中之前进行预混。

### 实例 1

向 1.0 克氧化环己烯中添加 1.0 克 1, 1, 3, 3-四甲基二硅氧烷和大约 5 毫克  $\text{Pt}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4$ 。将混合物升至约  $55^\circ\text{C}$  的温度, 并在该温度保持约 20 小时。未观察到发生反应, 表明这种催化剂不促进环氧化物开环聚合反应。

### 对比实例 1A

向 1.0 克氧化环己烯中添加 1.0 克 1, 1, 3, 3-四甲基二硅氧烷和大约 5 毫克溶于辛醇中的  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  ("Lamoreaux 催化剂", 3.5% Pt) 并把温度升至约  $100^\circ\text{C}$ 。立即发生快速、放热的聚合反应, 表明这种催化剂高效率地促进环氧化物开环聚合反应。

### 对比实例 1B

重复实例 1 的步骤, 所不同的是, 用大约 3 滴含 1.75% Pt 的 Ashby 催化剂乙醇溶液代替 Lamoreaux 催化剂。再次观察到快速、放热的开环聚合反应, 表明这种催化剂也高效率地促进环氧化物的聚合。

### 对比实例 1C

再次遵循实例 1 的步骤, 所不同的是, 用大约 3 滴含 5% Pt 的

Karstedt 催化剂 (Karstedt 催化剂) 代替 Lamoreaux 催化剂。再次观察到快速、放热的聚合反应。

#### 实例 2

重复实例 1 中所述的步骤, 所不同的是, 用大约 5 毫克  $\text{RhCl}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3$  催化剂代替铂催化剂。同在实例 1 中一样, 未观察到反应, 表明三 (三苯膦) 氯化铑配合物催化剂在类似于氢硅化加成反应的条件下也不促进环氧化物开环聚合反应。

#### 实例 3

重复实例 1 中所述的步骤, 所不同的是, 使用一种含约 2 毫克  $[\text{RhCl}(\text{环辛二烯})]_2$  和 4 毫克  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  的混合物。未观察到开环聚合反应。

#### 对比实例 3A

重复实例 3 中所述的步骤, 所不同的是, 催化剂是 2 毫克  $[\text{RhCl}[(\text{环辛二烯})]_2]$ , 没有改性的三苯膦配体。立即发生快速的放热反应, 表明  $[\text{RhCl}(\text{环辛二烯})]_2$  催化剂在改性膦配体不存在时对氢硅化反应是非选择性的。

#### 实例 4

再次重复实例 1 中所述的步骤, 所不同的是, 氢硅化催化剂是像在实例 3 中那样用 4 毫克三苯膦改性的 2 毫克  $[\text{IrCl}(\text{环辛二烯})]$ 。没有观察到氧化环己烯聚合反应。

#### 对比实例 4A

重复实例 4 的步骤, 所不同的是, 催化剂是大约 2 毫克  $[\text{IrCl}(\text{环辛二烯})]$ , 没有改性的三苯膦配体。观察到快速的聚合反应, 表明这种催化剂在类似于氢硅化加成反应的条件下也能有效地促进环氧化

物开环聚合反应。

### 实例 5

再次执行实例 1 的步骤, 所不同的是, 催化剂是一种有 2 毫克  $[\text{IrCl}(\text{环辛二烯})]_2$  和 4 毫克三苯膦改性剂的混合物。没有观察到反应, 表明这种改性的催化剂在这种条件下不促进环氧化物开环反应。

### 对比实例 5A

重复实例 5 的步骤, 所不同的是, 催化剂是 2 毫克未改性的  $[\text{IrCl}(\text{环辛二烯})]_2$ 。如同在上述其它对比实例中一样, 不含膦的催化剂促进了氧化环己烯的快速聚合反应。

### 实例 6

向装有磁力搅拌器和回流冷凝器的 100 毫升圆底烧瓶中添加 10.0 克 4-乙烯基氧化环己烯 (VCHO) 和 5.6 克 1, 1, 3, 3-四甲基二硅氧烷。然后, 向这一混合物中添加约 5 毫克三(三苯膦)氯化铑配合物和 30 毫升甲苯。把混合物加热至约  $100^\circ\text{C}$  并在这一温度保持约 2 天, 同时进行搅拌。用旋转蒸发器脱除溶剂, 以定量产率分离出环氧硅氧烷产品。 $^1\text{H}$  NMR 证实反应产物的结构是预期的 1, 2-二(2-(4-氧化环己烯)乙基)-1, 1, 3, 3-四甲基二硅氧烷, 即  $\text{M}^e\text{M}^e$ 。气相色谱法分析证实在氢硅化反应产物中不存在任何较高分子量的聚合物, 表明三(三苯膦)氯化铑配合物催化剂对氢硅化反应相对于环氧化物开环反应而言是高度选择性的。

### 实例 7

按照实例 6 的步骤, 把 4.0 克 4-乙烯基氧化环己烯、2.0 克 1, 1, 3, 3-四甲基二硅氧烷、15 毫升甲苯和 5 毫克  $\text{Pt}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4$  合并在一起, 在大约  $50^\circ\text{C}$  至  $60^\circ\text{C}$  加热约 20 小时。得到定量产率的预期

$M^{\epsilon} M^{\epsilon}$  产品。

#### 实例 8

使用同实例 7 中一样的步骤和成分, 所不同的是, 催化剂是由 2 毫克  $[RhCl(\text{环辛二烯})]_2$  和 4 毫克  $(C_6H_5)_3P$  组成的混合物。发生快速的氢硅化加成反应, 给出与在实例 7 中用三苯膦铂催化剂得到的相同结果。

#### 实例 9

使用如实例 7 中所提到的步骤和成分, 所不同的是, 催化剂由如实例 5 中的  $[IrCl(\text{环辛二烯})] / (C_6H_5)_3P$  改性剂组成的混合物。得到与实例 7 中一样的选择性氢硅化作用。

#### 实例 10

步骤与成分同实例 7, 所不同的是, 由  $[RhCl(\text{环辛二烯})]_2 / (C_6H_5)_3P$  组成的催化剂是在反应混合物中产生的, 而不是使用预混的膦改性过渡金属配合物作为催化剂。膦改性催化剂的就地产生是通过向 4-乙烯基氧化环己烯, 1, 1, 4, 4-四甲基二硅氧烷和甲苯的混合物中添加 5 毫克三苯膦和 2 毫克  $[RhCl(\text{环辛二烯})]_2$  实现的。如同在实例 7-9 中一样, 得到高度选择性的氢硅化反应。本实例表明, 本发明的选择性氢硅化催化剂可以方便地就地产生。

#### 实例 11

使用同实例 7 中一样的步骤与成分, 所不同的是, 催化剂是大约 5 毫克顺式  $Pt[(C_6H_5)_3P]_2Cl_2$ 。得到选择性的氢硅化反应, 未发现 4-乙烯基氧化环己烯起始原料或  $M^{\epsilon} M^{\epsilon}$  产品发生环氧乙烷开环聚合的证据。

### 实例 12

使用同实例 7 中一样的步骤与成分, 所不同的是, 催化剂是大约 5 毫克反式  $\text{H}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Cl}_2$ 。这种含磷催化剂也能高效率地促进氢硅化反应, 无任何促进环氧乙烷开环反应的证据。

### 实例 13

使用同实例 7 一样的步骤与成分, 所不同的是, 催化剂是大约 5 毫克  $\text{HCl}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$ 。只检测到选择性的氢硅化反应。

### 实例 14

使用同实例 7 一样的步骤与成分, 所不同的是, 催化剂是大约 5 毫克  $\text{BHCl}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$ 。这种含磷催化剂也只促进氢硅化反应。

### 实例 15

使用同实例 8 一样的步骤与成分产生一种  $\text{M}^{\epsilon}\text{M}^{\epsilon}$  环氧硅氧烷, 所不同的是, 用 3 毫克  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCHCHP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  代替三苯膦改性剂作为催化剂改性剂。再次只检测到选择性氢硅化反应。这个反应的结果表明, 本发明催化剂中的磷配体不一定呈三苯膦形式。

### 实例 16

使用同实例 8 一样的步骤和成分产生一种  $\text{M}^{\epsilon}\text{M}^{\epsilon}$  环氧硅氧烷, 所不同的是, 用 3 毫克  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  代替三苯膦改性剂作为催化剂改性剂。只检测到选择性氢硅化反应。这个反应是使用二配位基磷改性剂实施本发明的另一个实例。

### 实例 17

使用同实例 8 一样的步骤与成分产生一种  $\text{M}^{\epsilon}\text{M}^{\epsilon}$  环氧硅氧烷, 所不同的是, 用 3 毫克  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  代替三苯膦

改性剂作为催化剂改性剂。再次只检测到选择性氢硅化反应。

#### 实例 18

使用同实例 8 中一样的步骤与成分产生一种  $M^e M^e$  环氧硅氧烷, 所不同的是, 用 3 毫克三正丁基膦代替三苯膦改性剂作为催化剂改性剂。再次只检测到氢硅化反应。

以上实例说明, 本发明的含膦催化剂和膦改性催化剂能高度有效地促进烯键不饱和环氧化物和含 SiH 硅化合物之间的氢硅化加成反应, 而不促进环氧化物起始原料或环氧硅氧烷产品的环氧乙烷开环反应。

#### 实例 19

确定一种特定氢硅化催化剂是否有效地促进环氧化物开环聚合反应的方便步骤, 是确定该催化剂在正丁基硅烷存在下, 在类似于氢硅化反应的反应条件下, 是否促进饱和环氧化物的聚合。这样一个测试方案的优点在于, 可望把聚合全部局限于开环类型, 因为该环氧化物中不存在不饱和, 因此, 能以很大的确定性程度预测初级反应产物。这样, 反应产物的分析不会受到竞争性氢硅化反应或可预测的副产物妨碍。这一种测试步骤的实例是, 2 毫克氢硅化催化剂  $[RhCl(\text{环辛二烯})]_2$  在室温, 在 20 毫克正丁基硅烷存在下, 与 2 克氧化环己烯接触。此时发生快速的放热聚合反应, 生成线型聚(氧化环己烯)。这样的结果使人们能断言该特定催化剂确定促进环氧乙烷开环聚合。这些结论被  $^1H$  NMR 和气相色谱法所证实。

#### 对比实例 19A

重复实例 19 的步骤, 所不同的是, 3 毫克三苯膦先添加到铑催化剂中, 然后再把催化剂添加到正丁基硅烷/氧化环己烯混合物中。

由于三苯膦存在,未观察到反应。

为了测试其它氢硅化催化剂促进本发明方法中环氧乙烷开环聚合的能力,人们只需用对促进氢硅化反应有效数量的测试催化剂代替以上实例 19 中的  $[\text{RhCl}(\text{环辛二烯})]_2$ 。然后,人们也可以通过像在本文所列举的实例和浓度范围那样,把(例如)三苯膦掺入反应混合物中,确定膦改性是否消除了对环氧乙烷开环反应的促进。此外,利用对比实例 19A 中所述步骤,人们也可以容易地确定使该过渡金属氢硅化催化剂具有氢硅化专一性所需要的膦配体与过渡金属催化剂的最低有效重量比。

要理解的是,在不违背本发明的范围和精神的情况下,各种其它改变对于熟悉本门技术的人员都是显而易见,而且他们可以容易地进行这种改变。因此,我们无意把以下所附权利要求的范围局限于以上所做的说明,而是要把这些权利要求解释成包罗寓于本发明中的可要求获得专利的新颖性的一切特征,包括熟悉本门技术的人员会视之为本发明所属对等物的一切特征。