



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 112352009 B

(45) 授权公告日 2022. 07. 08

(21) 申请号 201980044333.5	(72) 发明人 M·比罗维希 M·里卡德 V·普什卡廖夫 S·韩 E·欧阳 J·罗伯茨 T·彼得森
(22) 申请日 2019.07.03	
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 112352009 A	(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公 司 31100 专利代理师 郭辉 胡嘉倩
(43) 申请公布日 2021.02.09	
(30) 优先权数据 62/722345 2018.08.24 US	(51) Int.Cl. C08G 77/08 (2006.01) C08G 77/10 (2006.01) C08G 77/16 (2006.01) C08L 83/04 (2006.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2020.12.30	
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/US2019/040441 2019.07.03	(56) 对比文件 CN 101679636 A, 2010.03.24 WO 2013101755 A1, 2013.07.04 GB 0214592 D0, 2002.08.07
(87) PCT国际申请的公布数据 W02020/040885 EN 2020.02.27	审查员 庞明娟
(73) 专利权人 美国陶氏有机硅公司 地址 美国密歇根州 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司	权利要求书2页 说明书12页

(54) 发明名称
用于羟基封端的聚二有机硅氧烷的缩聚的方法

(57) 摘要
一种用于通过缩聚制备具有低环含量的长链羟基封端的聚二有机硅氧烷的方法采用三氟甲烷磺酸盐化合物催化剂。所述三氟甲烷磺酸盐可以与多齿配体络合。

1. 一种用于聚合聚二有机硅氧烷的方法,其包含:

1) 在50℃到200℃的温度下加热通过混合起始物质制备的反应混合物,所述起始物质包含

A) 具有单元式 $[(\text{HO})\text{R}_2\text{SiO}_{1/2}]_2(\text{R}_2\text{SiO}_{2/2})_n$ 的聚二有机硅氧烷,其中下标n是5到2000,并且每个R为独立选择的具有1到18个碳原子的单价烃基;和

B) 以起始物质A)的重量计,10ppm到500ppm的三氟甲烷磺酸盐化合物,其选自由以下组成的组:

B-1) 三氟甲烷磺酸铝(III),

B-2) 三氟甲烷磺酸铋(III),

B-3) 三氟甲烷磺酸镓(III),

B-5) 三氟甲烷磺酸铟(III),

B-6) 三氟甲烷磺酸铊(III),和

B-7) 三氟甲烷磺酸二环己基硼;

2) 淬灭所述反应混合物;和

3) 从所述反应混合物中回收产物,其中所述产物具有单元式 $[(\text{HO})\text{R}_2\text{SiO}_{1/2}]_2(\text{R}_2\text{SiO}_{2/2})_m$,其中 $m>n$ 。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中每个R独立地选自由以下组成的组:烷基、烯基和芳基。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中下标n是10到150。

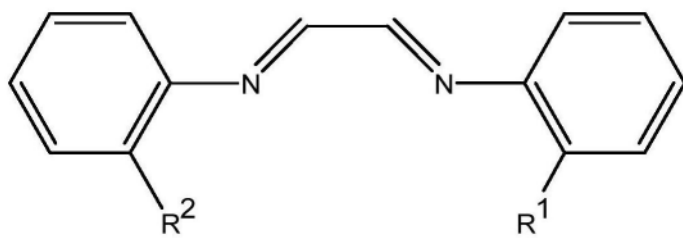
4. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述三氟甲烷磺酸盐化合物以10ppm到50ppm的量存在。

5. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述三氟甲烷磺酸盐化合物选自由以下组成的组:B-2) 三氟甲烷磺酸铋(III)和B-3) 三氟甲烷磺酸镓(III)。

6. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述三氟甲烷磺酸盐化合物选自由以下组成的组:B-1) 三氟甲烷磺酸铝(III)、B-5) 三氟甲烷磺酸铟(III)和B-6) 三氟甲烷磺酸铊(III)。

7. 根据权利要求6所述的方法,还包含:在步骤1)之前,混合B)所述三氟甲烷磺酸盐化合物和C)所述三氟甲烷磺酸金属盐的螯合配体。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中C)具有通式:



其中每个 R^2 和每个 R^1 是独立选择

的具有1到8个碳原子的烷基。

9. 根据权利要求1或2所述的方法,其中存在起始物质D),即溶剂。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述溶剂选自由以下组成的组:非质子溶剂。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述溶剂选自由以下组成的组:四氢呋喃、甲苯和二氯甲烷。

12. 根据权利要求1或2所述的方法,其中步骤1)通过在80℃到105℃的温度下加热30秒到2小时来进行。

13. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述方法还包含在步骤1)期间和/或之后去除水。

14. 根据权利要求1或2所述的方法,其中步骤2)通过添加胺并将所述反应混合物冷却至小于50℃的温度来进行。

15. 根据权利要求1或2所述的方法,其中步骤3)通过包含过滤、汽提和/或蒸馏所述反应混合物的方法来进行。

用于羟基封端的聚二有机硅氧烷的缩聚的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2018年8月24日在35 U.S.C. §119(e) 下提交的美国临时专利申请第62/722345号的权益。美国临时专利申请第62/722345号以引用的方式并入本文中。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种用于羟基封端的聚二有机硅氧烷的缩聚的方法。所述方法采用三氟甲烷磺酸盐(三氟甲磺酸盐)化合物作为使环状聚二有机硅氧烷副产物的产生最小化的催化剂。

背景技术

[0004] 具有羟基的有机硅氧烷低聚物和短链聚合物可以通过在合适的缩合反应催化剂存在下聚合经由缩合反应聚合成高分子量、高聚合度(DP)聚合物。羟基官能的有机硅氧烷的缩聚伴随着作为副产物的水的消除而发生。先前的方法采用布朗斯台德酸(Brønsted acids)、布朗斯台德碱(Brønsted bases)或磷腈作为催化剂。尽管这些催化剂可具有高度活性(以生产具有高DP的产物),但它们往往会在所得的羟基官能的聚二有机硅氧烷产物中生产大量(>1000ppm)的环状副产物八甲基环四硅氧烷(D4)。

[0005] 待解决的问题

[0006] 工业上需要生产高分子量、高聚合度的聚有机硅氧烷,其具有比用上文所描述的先前方法实现的更低的D4含量。

发明内容

[0007] 一种用于聚合聚二有机硅氧烷的方法,其包含:

[0008] 1) 在50°C到200°C的温度下加热通过混合起始物质制备的反应混合物,所述起始物质包含

[0009] A) 具有单元式 $[(\text{HO})\text{R}_2\text{SiO}_{1/2}]_2(\text{R}_2\text{SiO}_{2/2})_n$ 的聚二有机硅氧烷,其中下标n是0到2000,并且每个R为独立选择的具有1到18个碳原子的单价烷基;和

[0010] B) 以起始物质A)的重量计,10ppm到500ppm的三氟甲烷磺酸盐化合物,其选自由以下组成的组:

[0011] B-1) 三氟甲烷磺酸铝(III),

[0012] B-2) 三氟甲烷磺酸铋(III),

[0013] B-3) 三氟甲烷磺酸镓(III),

[0014] B-4) 三氟甲烷磺酸铁(III),

[0015] B-5) 三氟甲烷磺酸铟(III),

[0016] B-6) 三氟甲烷磺酸铈(III),和

[0017] B-7) 三氟甲烷磺酸二环己基硼;

[0018] 2) 淬灭反应混合物;和

[0019] 3) 从反应混合物中回收产物,其中产物具有单元式 $[(\text{HO})\text{R}_2\text{SiO}_{1/2}]_2(\text{R}_2\text{SiO}_{2/2})_m$,其中 $m>n$ 。

具体实施方式

[0020] 一种用于聚合聚二有机硅氧烷,以产生具有比起始物质更高的DP和低D4含量的羟基封端的聚二有机硅氧烷产物的方法,其包含:

[0021] 任选地,预-1) 在步骤1) 之前,混合B) 三氟甲烷磺酸盐化合物和C) 三氟甲烷磺酸盐化合物的螯合配体;

[0022] 1) 在50℃到200℃的温度下加热通过混合起始物质制备的反应混合物,所述起始物质包含

[0023] A) 具有单元式 $[(\text{HO})\text{R}_2\text{SiO}_{1/2}]_2(\text{R}_2\text{SiO}_{2/2})_n$ 的聚二有机硅氧烷,其中下标n是0到2000,并且每个R为独立选择的具有1到18个碳原子的单价烃基;和

[0024] B) 以起始物质A) 的重量计,10ppm到500ppm的三氟甲烷磺酸盐化合物,其选自由以下组成的组:

[0025] B-1) 三氟甲烷磺酸铝(III),

[0026] B-2) 三氟甲烷磺酸铋(III),

[0027] B-3) 三氟甲烷磺酸镓(III),

[0028] B-4) 三氟甲烷磺酸铁(III),

[0029] B-5) 三氟甲烷磺酸铟(III),

[0030] B-6) 三氟甲烷磺酸铈(III),和

[0031] B-7) 三氟甲烷磺酸二环己基硼;

[0032] 任选地C) 螯合配体;和

[0033] 任选地D) 溶剂;

[0034] 2) 淬灭反应混合物;和

[0035] 3) 从反应混合物中回收产物,其中产物具有单元式 $[(\text{HO})\text{R}_2\text{SiO}_{1/2}]_2(\text{R}_2\text{SiO}_{2/2})_m$,其中 $m>n$ 。在步骤1) 中,可以将B) 三氟甲烷磺酸盐化合物和(当存在时)C) 螯合配体组合。或者,当存在步骤预-1) 时,可以在步骤1) 之前将B) 三氟甲烷磺酸盐化合物和C) 螯合配体组合以形成螯合物。

[0036] 所述方法可以使用间歇式反应器或连续式反应器(如气液反应器)来进行。滞留时间取决于包括所选择的温度和反应器类型的各种因素。然而,步骤1) 可以通过在80℃到105℃的温度下加热30秒到2小时来进行。所述方法可以在环境压力下进行且不需要惰性气氛。然而,能够去除副产物水的条件可以有助于增加产物的DP或提高选择性(使产物中的D4降至最低),或两者兼而有之。因此,所述方法可以进一步包含在步骤1) 期间和/或之后去除水。当添加起始物质C),即配体时,还可以提高选择性。或者,所述方法可以在步骤1) 期间在未去除水的条件下进行。步骤2) 可以通过添加E) 胺并且将反应混合物冷却到小于50℃的温度来进行。步骤3) 可以通过包含过滤、汽提和/或蒸馏反应混合物的方法来进行。

[0037] 上文所描述的方法可生产具有比起始物质A) 更高的DP和低D4含量的羟基封端的聚二有机硅氧烷。例如,产物中的D4含量可以 $<400\text{ppm}$,或者 $<300\text{ppm}$ 。D4的最小量可以是0,或者100ppm。并且,当起始物质A) 的 $\text{DP}<50$ 时,产物的DP可以 >300 ,或者 >400 ,或者 $>$

500,或者>1000,或者>1500,并且或者>2000。或者,当起始物质A)的DP<50时,产物的DP可以是300到3000,或者400到2500,或者500到2000。

[0038] 起始物质A) 聚二有机硅氧烷

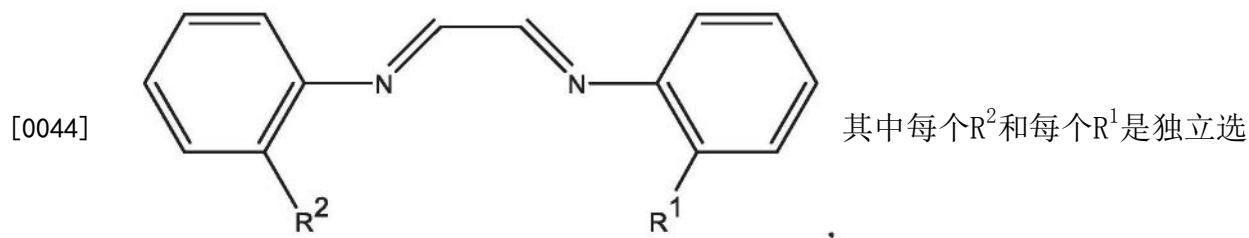
[0039] 起始物质A) 是包含单元式 $[(\text{HO})\text{R}_2\text{SiO}_{1/2}]_2(\text{R}_2\text{SiO}_{2/2})_n$ 的聚二有机硅氧烷,其中下标n是0到2000,并且每个R为独立选择的具有1到18个碳原子的单价烃基。R的合适的单价烃基可以选自由以下组成的组:烷基、烯基和芳基。示例性的烷基包括甲基、乙基、丙基(包括正丙基和异丙基)、丁基(包括正丁基、叔丁基、异丁基和仲丁基)和己基(包括其分支链和直链异构体)。示例性的烯基包括乙烯基、烯丙基和己烯基(包括其分支链和直链异构体)。示例性的芳基包括苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基和苄基。或者,每个烷基可以是甲基,每个烯基可以选自由以下组成的组:乙烯基、烯丙基和己烯基,并且每个芳基可以是苯基。或者,R的所有实例的50%到100%,或者80%到100%,并且或者90%到100%是烷基,如甲基。或者,起始物质A)上的R基团可以是甲基和苯基。或者,起始物质A)上的R基团可以是甲基和乙烯基。在起始物质A)中,下标n是0到2000。或者,下标n可以是5到2000,或者5到200,或者10到150,或者15到100,或者20到50,并且或者25到35。所属领域的技术人员将认识到,起始物质A)可以基本上是线性的,或者起始物质A)是线性的。此外,起始物质A)可以含有少量额外的硅氧烷单元,如式 $(\text{HORSiO}_{2/2})$ 、 $(\text{RSiO}_{3/2})$ 和/或 $(\text{SiO}_{4/2})$ 的那些硅氧烷单元,其条件是起始物质A)基本上是线性的。起始物质A)的实例包括双羟基封端的聚二甲基硅氧烷。起始物质(A)的合适的聚二有机硅氧烷可以通过所属领域已知的方法制备,如将二有机二氯硅烷添加到水/溶剂混合物中以产生低分子量的羟基封端的聚二有机硅氧烷和环状硅氧烷在溶剂中的混合物。可以将混合物纯化以分离羟基封端的聚二有机硅氧烷和环状聚硅氧烷。或者,合适的双羟基封端的聚二甲基硅氧烷可商购自美国密歇根州米德兰的陶氏有机硅公司(Dow Silicones Corporation of Midland, Michigan, USA.)。

[0040] 起始物质B) 三氟甲烷磺酸盐化合物

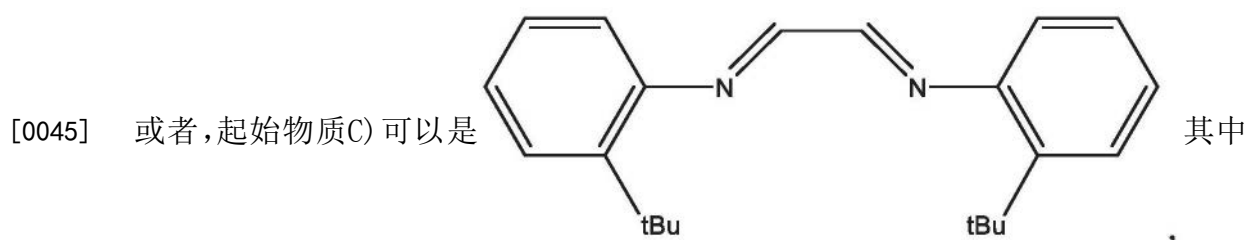
[0041] 起始物质B) 是三氟甲烷磺酸盐化合物(三氟甲磺酸盐化合物)。以起始物质A)的重量计,所述方法中起始物质B)的用量为10ppm到500ppm。起始物质B)选自由以下组成的组:B-1)三氟甲烷磺酸铝(III)、B-2)三氟甲烷磺酸铋(III)、B-3)三氟甲烷磺酸镓(III)、B-4)三氟甲烷磺酸铁(III)、B-5)三氟甲烷磺酸铟(III)、B-6)三氟甲烷磺酸铊(III),和B-7)三氟甲烷磺酸二环己基硼。或者,起始物质B)可以选自由以下组成的组:B-1)三氟甲烷磺酸铝(III)、B-2)三氟甲烷磺酸铋(III)、B-3)三氟甲烷磺酸镓(III)、B-4)三氟甲烷磺酸铁(III)和B-5)三氟甲烷磺酸铟(III)。或者,起始物质B)可以是三氟甲烷磺酸金属盐,即起始物质B)可以是B1)、B2)、B3)、B4)、B5)和B6)中的任何一种。或者,起始物质B)可以选自由以下组成的组:B-2)三氟甲烷磺酸铋(III)、B-3)三氟甲烷磺酸镓(III)和B-4)三氟甲烷磺酸铁(III)。或者,起始物质B)可以选自由以下组成的组:B-1)三氟甲烷磺酸铝(III)、B-5)三氟甲烷磺酸铟(III)和B-6)三氟甲烷磺酸铊(III)。或者,起始物质B)可以选自由以下组成的组:B-1)三氟甲烷磺酸铝(III)和B-5)三氟甲烷磺酸铟(III)。在一个实施例中,在本文所描述的方法的步骤1)之前,可以将起始物质B)与起始物质C),即配体组合。合适的三氟甲烷磺酸盐化合物可商购,例如购自西格玛-奥德里奇(Sigma-Aldrich)、飞世尔科技(Fischer Scientific)或阿法埃莎(Alfa Aesar)。

[0042] 起始物质C) 配体

[0043] 在本文所描述的方法中可以任选地添加起始物质C)。在此实施例中,在步骤1)之前可以将起始物质C)和起始物质B)通过任何方便的方式(如混合)组合。在一个实施例中,起始物质C)可以是双亚胺配体。起始物质C)可以具有通式:



择的具有1到8个碳原子,或者1到6个碳原子,并且或者2到5个碳原子的烷基。或者,R¹和R²可以各自为丁基,如叔丁基。合适的双亚胺配体,如1,2-双-(2-二-异丙基苯基)亚氨基)乙烷或1,2-双(2-二-叔丁基苯基)亚氨基)乙烷为可商购的,例如购自西格玛-奥德里奇。



tBu表示叔丁基。添加的配体的量取决于各种因素,包括选择哪种三氟甲磺酸盐化合物作为起始物质B)和产物中所需的DP,然而,以起始物质B)的量计,配体的量可以为1摩尔当量到2摩尔当量。

[0046] 起始物质D) 溶剂

[0047] 起始物质D),即溶剂,可以任选地在本文所描述的方法中使用。溶剂可以用于传递一种或多种其它起始物质。例如,可以在将配体和金属三氟甲磺酸盐组合之前将配体溶解在溶剂中。或者,可以在与上文所描述的步骤预-1)中的金属三氟甲磺酸盐组合之前,或在与步骤1)中的起始物质A)组合之前,将金属三氟甲磺酸盐溶解于溶剂中。溶剂可以是非质子溶剂,如四氢呋喃、甲苯或二氯甲烷。或者,溶剂可以是低分子量的三甲基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷,如OS Fluid,其可以从美国密歇根州米德兰的陶氏有机硅公司商购获得。所述溶剂可以用于传递一种或多种起始物质(即,可以在步骤1)之前将一种或多种起始物质溶解于溶剂中),可以在溶剂中进行反应,或同时进行这两种反应。溶剂的量取决于各种因素,包括所选择的起始物质A)、B)和C)的类型和量,以及一种或多种起始物质是否在溶剂中传递,或反应是否将在溶剂中进行。例如,当存在时,所述量可以足以形成浓度为0.1M-0.5M的起始物质A)的反应混合物。

[0048] 起始物质E) 胺

[0049] 起始物质E)胺用于淬灭本文所描述的方法的步骤2)中的反应混合物。胺可以是烷基胺,如三甲胺、三乙胺或N,N-二甲基环己胺。以所述方法中使用的所有起始物质的总重量计,胺的量可以是100ppm到100,000ppm的胺。或者,以所述方法中使用的所有起始物质的总重量计,胺的量可以是100ppm到1000ppm。合适的胺是可商购的,例如购自西格玛-奥德里奇或飞世尔科技。

[0050] 产物

[0051] 本文所描述的方法的产物是具有单元式 $[(\text{HO})\text{R}_2\text{SiO}_{1/2}]_2(\text{R}_2\text{SiO}_{2/2})_m$ 的双羟基封端的聚二有机硅氧烷, 其中R如上文对起始物质A) 所描述, 并且下标m具有大于起始物质A) 中的下标n的值。例如, 在上文所描述的产物中, 下标m的值可以在 (n+250) 到 (n+2500), 或者 (n+300) 到 (n+2400), 或者 (n+350) 到 (n+2300), 或者 (n+400) 到 (n+2000), 或者 (n+450) 到 (n+1500)。

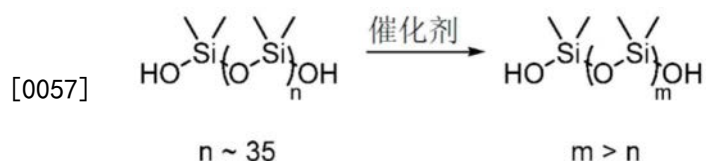
[0052] 实例

[0053] 这些实例旨在说明本发明的一些实施例, 并且不应被解释为限制权利要求书中阐述的本发明的范围。

[0054] 比较实例1-双羟基封端的聚二甲基硅氧烷与三氟甲烷磺酸的聚合(表1中的条目12)。

[0055] 向40mL的玻璃小瓶中装入10g平均DP为35的双羟基封端的聚(二甲基硅氧烷), 并且配备有搅拌棒。双羟基封端的聚(二甲基硅氧烷) 获自美国密歇根州米德兰的陶氏有机硅公司。将小瓶加热至80℃, 并且将71μL的三氟甲烷磺酸(作为0.01M的无水二氯甲烷溶液) 添加到双羟基封端的聚(二甲基硅氧烷) 中以引发聚合。在开盖的情况下在80℃下持续搅拌2小时, 然后通过添加2滴N,N-二甲基环己胺(作为甲苯中的1%溶液) 将溶液淬灭, 并且冷却至室温。通过GPC对粗反应混合物的分析指示, 最终聚合度为1117, 而顶空GC测量的残余D4为3,678ppm。

[0056] 参考实例2-通用程序



[0058] 如下制备样品。向40mL的玻璃小瓶中装入10g平均DP为35的双羟基封端的聚(二甲基硅氧烷), 并且配备有夹层式稀土磁体搅拌棒。将小瓶加热至80℃或105℃, 并且将三氟甲烷磺酸盐化合物(作为无水THF中的0.01M溶液) 添加到双羟基封端的聚(二甲基硅氧烷) 中以引发聚合。在开盖的情况下在80℃或105℃下持续搅拌2小时, 然后通过添加2滴N,N-二甲基环己胺(作为甲苯中的1%溶液) 将所得溶液淬灭, 并且冷却至室温。通过GPC对所得粗反应混合物的分析指示最终的聚合度, 而顶空GC测量残余八甲基环四硅氧烷。三氟甲烷磺酸盐化合物、温度、金属三氟甲磺酸盐的浓度、通过所述方法制备的双羟基封端的聚二甲基硅氧烷的聚合度, 通过所述方法制备的双羟基封端的聚二甲基硅氧烷中的残余D4和DP/D4比如下表1所示。测试的其它催化剂是九氟丁烷-1-磺酸、三氟甲烷磺酸二环己基硼, 并且使用氯化磷腈催化剂来代替金属三氟甲磺酸盐催化剂。

[0059] 表1-金属三氟甲磺酸盐和其它催化剂的比较

[0060]

条目	催化剂	温度 (°C)	催化剂浓度 (mol/L)	聚合度 (DP)	残余 D4 (ppm)	DP/D4
1	三氟甲磺酸铋(III)	80	1.44×10^{-5}	1004	140	7.17
2	三氟甲磺酸镓(III)	80	1.44×10^{-5}	1054	229	4.60
3	三氟甲磺酸铟(III)	80	1.44×10^{-5}	677	147	4.61
4	三氟甲磺酸铁(III)	80	1.44×10^{-5}	1132	173	6.54
5	三氟甲磺酸铊(III)	80	1.44×10^{-5}	224	103	2.17
6	三氟甲磺酸铝(III)	80	1.44×10^{-5}	598	151	3.96
7	三氟甲磺酸二环己基硼	80	1.44×10^{-5}	476	164	2.90
8 (比较)	三氟甲磺酸铜 (II)	80	7.19×10^{-5}	118	55	2.15
9 (比较)	三氟甲磺酸铈(III)	80	7.19×10^{-5}	54	73	0.74
10 (比较)	三氟甲磺酸铈 (IV)	80	7.19×10^{-5}	226	132	1.71
11 (比较)	九氟丁烷-1-磺酸	80	7.19×10^{-5}	1948	4844	0.40
12 (比较)	三氟甲磺酸	80	7.19×10^{-5}	1117	3678	0.30
13	三氟甲磺酸铋(III)	105	1.44×10^{-5}	746	152	4.91
14	三氟甲磺酸镓(III)	105	1.44×10^{-5}	818	193	4.24
15	三氟甲磺酸铟(III)	105	1.44×10^{-5}	445	110	4.05
16	三氟甲磺酸铁(III)	105	1.44×10^{-5}	673	155	4.34
17	三氟甲磺酸铊(III)	105	1.44×10^{-5}	187	62	3.02
18	三氟甲磺酸铝(III)	105	1.44×10^{-5}	481	108	4.45
19	三氟甲磺酸二环己基硼	105	1.44×10^{-5}	372	99	3.76
20 (比较)	氯化磷腈催化剂*	105	7.19×10^{-6}	1189	670	1.77
20 (比较)	氯化磷腈催化剂*	105	2.88×10^{-5}	3585	14346	0.25

[0061] *氯化磷腈催化剂是 $[Cl_3P=N-PCl_2=N-PCl_3]+[P_xCl_{5x+1}]^-$ 和 $[Cl_3P=N-PCl_2=N-PCl_2=N-PCl_3]+[P_xCl_{5x+1}]^-$ 的混合物

[0062] 在本文表中所示的DP/D4比通过将最终产物与起始物质A)之间的DP上的差异除以所产生的D4的量来计算。通常,需要高DP/D4比,其条件是DP充分增加。

[0063] 实例3-通用程序。

[0064] 如上文参考例2中所描述制备样品,除了在105°C下进行加热2小时并且三氟甲磺酸盐的负载量为25ppm。下表2显示在105°C下2小时后,具有双羟基封端的聚(二甲基硅氧烷)的每种催化剂的聚合度。

[0065] 表2

[0066]

条目	金属三氟甲磺酸盐	DP
21	三氟甲磺酸铋(III)	2,350
22	三氟甲磺酸铁(III)	2,008
23	三氟甲磺酸镓(III)	1,732
24	三氟甲磺酸铟(III)	591
25	三氟甲磺酸铝(III)	430
26	三氟甲磺酸铊(III)	317
27 (比较)	三氟甲磺酸铈(IV)	241
28 (比较)	三氟甲磺酸铜(II)	118
29 (比较)	三氟甲磺酸铈(III)	54
30 (比较)	三氟甲磺酸锌(II)	42
31 (比较)	三氟甲磺酸铈(III)	40

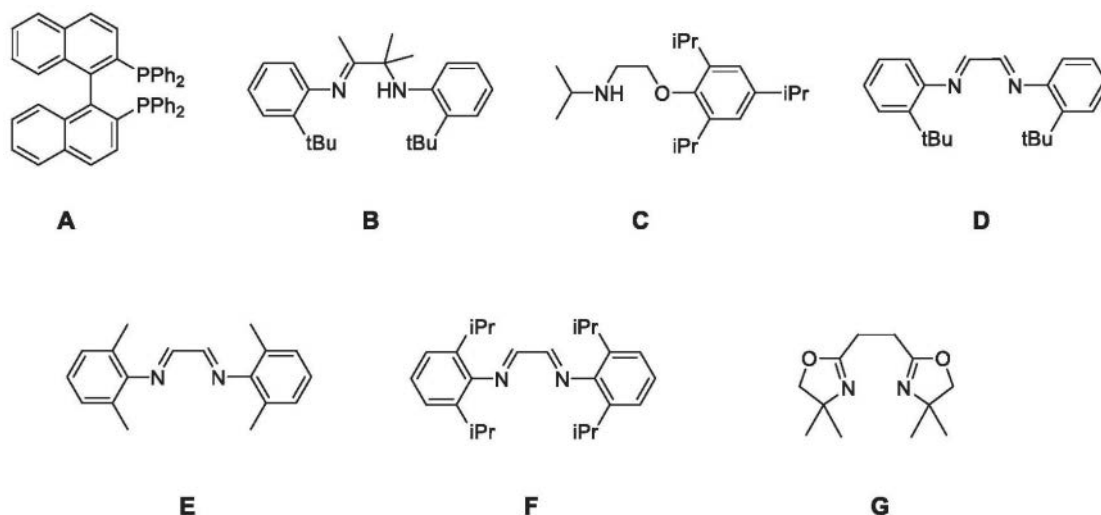
32 (比较)	三氟甲磺酸钐 (III)	32
33 (比较)	三氟甲磺酸铈 (III)	32

[0067] 表1和2显示,在测试条件下,仅某些金属三氟甲磺酸盐生产具有足够扩链(如由DP的增加所示)和低D4含量的双羟基封端的聚二甲基硅氧烷。例如,三氟甲磺酸铜(II)、三氟甲磺酸钪(III)、三氟甲磺酸铈(IV)、三氟甲磺酸铈(III)、三氟甲磺酸镱(III)、三氟甲磺酸铟(III)和三氟甲磺酸钐(III)在测试条件下没有产生充分的产物DP中的增加。

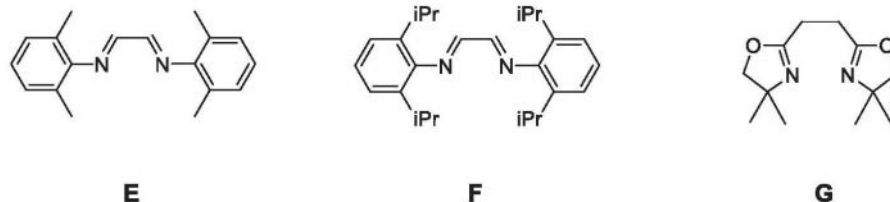
[0068] 实例4-配体的添加

[0069] 如下制备样品。将金属三氟甲磺酸盐和1或2摩尔当量的配体溶解在无水THF中以制备金属三氟甲磺酸盐·配体溶液。向40mL的玻璃小瓶中装入10g平均DP为35的双羟基封端的聚(二甲基硅氧烷),并且配备有夹层式稀土磁体搅拌棒。将小瓶加热至105℃,并将浓度为0.01M的金属三氟甲磺酸盐·配体溶液添加到双羟基封端的聚(二甲基硅氧烷)中以引发聚合。在开盖的情况下在105℃下持续搅拌2小时,然后通过向每个小瓶中添加2滴N,N-二甲基环己胺(如1%的甲苯溶液)将所得溶液淬灭。通过凝胶渗透色谱法(GPC)对所得粗反应混合物的分析指示最终聚合度,并且顶空气相色谱法(GC)测定了残余D4。下表3显示了所测试的金属三氟甲磺酸盐或金属三氟甲磺酸盐·配体,其添加的浓度、DP和产物中D4的量。

[0070] 测试的配体如下。



[0071]

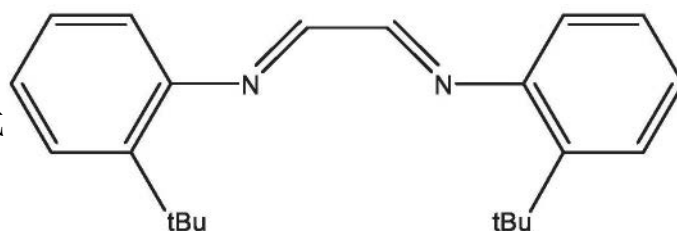


[0072] 表3

[0073]

条目	催化剂	催化剂浓度 (mol/L)	DP	残余D4 (ppm)	DP/D4
34 (比较)	BiOTf ₃ · 2A	3.60×10^{-5}	814	459	1.9
35 (比较)	BiOTf ₃ · 2B	1.44×10^{-4}	373	160	3.1
36 (比较)	BiOTf ₃ · 2C	1.44×10^{-4}	138	--	--
37	BiOTf ₃ · 2D	1.44×10^{-4}	1168	282	4.9
38 (比较)	BiOTf ₃ · 2E	1.44×10^{-4}	438	201	2.7
39 (比较)	BiOTf ₃ · 2F	1.44×10^{-4}	328	162	2.6
40 (比较)	BiOTf ₃ · 2G	1.44×10^{-4}	38	--	--
41	BiOTf ₃	2.88×10^{-5}	1007	442	2.5

[0074] 表3显示式



的配体在实例3中的

测试条件下,与单独的三氟甲磺酸铋(III)相比,性能得到改进(具有更高的DP和更低的D4)。

[0075] 实例5-配体的添加

[0076] 如下制备样品。将金属三氟甲磺酸盐和1或2摩尔当量的配体D溶解在无水THF中以制备金属三氟甲磺酸盐·配体溶液。向40mL的玻璃小瓶装入10g平均DP为35的双羟基封端的聚(二甲基硅氧烷),并且配备有夹层式稀土磁体搅拌棒。将小瓶加热至105℃,并将浓度为0.01M的金属三氟甲磺酸盐·配体溶液添加到双羟基封端的聚(二甲基硅氧烷)中以引发聚合。在开盖的情况下在105℃下持续搅拌2小时,然后通过向每个小瓶中添加2滴N,N-二甲基环己胺(如1%的甲苯溶液)将所得溶液淬灭,并且冷却至室温。通过GPC对所得粗反应混合物的分析指示最终聚合度,并且顶空GC测定残余D4。下表4显示了所测试的金属三氟甲磺酸盐或金属三氟甲磺酸盐·配体,其添加的浓度、DP和产物中D4的量。

[0077] 表4

[0078]

条目	催化剂	摩尔当量的配体	催化剂浓度 (mol/L)	DP	残余 D4 (ppm)	$\Delta DP/\Delta D4$
42	Bi(OTf) ₃	0	3.60×10^{-5}	1239	332	4.3
43	Bi(OTf) ₃ ·D	1	1.44×10^{-4}	846	133	6.1
44	Bi(OTf) ₃ ·2D	2	3.60×10^{-5}	1193	186	8.5
45	Fe(OTf) ₃	0	1.44×10^{-5}	673	155	6.1
46 (比较)	Fe(OTf) ₃ ·D	1	3.60×10^{-5}	274	--	--
47	Fe(OTf) ₃ ·2D	2	1.44×10^{-4}	676	110	10.7
48	Ga(OTf) ₃	0	3.60×10^{-5}	2132	333	7.4
49 (比较)	Ga(OTf) ₃ ·D	1	3.60×10^{-5}	1189	581	2.0
50	Ga(OTf) ₃ ·2D	2	3.60×10^{-5}	1323	177	10.1
51	In(OTf) ₃	0	3.60×10^{-5}	1014	232	5.4
52	In(OTf) ₃ ·D	1	3.60×10^{-5}	1120	198	5.5
53	In(OTf) ₃ ·2D	2	3.60×10^{-5}	1188	196	7.9
54	Al(OTf) ₃	0	3.60×10^{-5}	1131	169	9.2
55	Al(OTf) ₃ ·D	1	3.60×10^{-5}	1160	218	5.2
56	Al(OTf) ₃ ·2D	2	3.60×10^{-5}	1155	120	16.0

[0079] 参考实例6-分子分布

[0080] 起始物质的分子分布可通过配备有三重检测器阵列(折射率、直角光散射,和粘度计)的GPC进行分析。0.5%的样品用于GPC分析。聚苯乙烯标准品的M_w在580到100,000范围内,并且使用3阶校准曲线进行分子量测定。样品和标准品均用HPLC级乙酸乙酯稀释。

[0081] 参考实例7-D4浓度

[0082] 使用以下仪器、程序,和定量方法进行D4浓度测量。

[0083] GC-HP 6890

[0084] 梯度:50℃(1分钟)-220℃@10℃/min(无保持);入口:分流1:20,9.68psi,150℃;流量:2mL/min

[0085] FID:氢气40mL/min,空气450mL/min,补充45mL/min,温度260℃;柱:RTX-1,30m/320μm/0.25μm

[0086] 顶空单元-Perkin-Elmer TurboMatrix 40

[0087] 培育:在120℃振荡10分钟;针筒:125℃;传输线:130℃;加压:3分钟;撤回:0.5分钟;柱压力:20psi;进样:0.15min/0.3mL;GC周期:25分钟

[0088] 样品制备

[0089] 内部标准品在飞世尔牌 (Fisher Brand) 19流体真空油中制备为以重量计0.01%的十二烷。将1mL内部标准溶液添加到20mL顶空样品小瓶中(用艾本德 (Eppendorf) 中继器移液管)。将100mg的D4标准品(通常使用100ppm的标准品)或100mg的实验样品添加到顶空样品小瓶中。

[0090] 定量:

[0091] D4含量的定量是通过单点内标法。每次制备新一批内标溶液时,都会建立和更新D4相对于十二烷的相对响应因子(RRF)。根据与以下相同类型的方程,在Thermo Atlas数据系统中测定样品中D4的量:

$$[0092] \quad \text{浓度}_{D4} = \frac{RRF * \text{面积}_{D4}}{\text{面积}_{十二烷} * \text{重量}_{样品}}。$$

[0093] 工业适用性

[0094] 由陶氏有机硅公司生产的双羟基封端的硅氧烷聚合物可含有大约1000ppm的D4作为副产物。本发明人出人意料地发现,与在以上实例中的测试条件下使用的常规催化剂相比,几种三氟甲磺酸盐化合物产生的八甲基环四硅氧烷明显少得多。本发明人还发现,当在上述实例中的测试条件下与金属三氟甲磺酸盐组合时,几种配体可提高硅烷醇缩聚中的选择性。在每种情况下,通过将聚合度的变化除以反应中产生的D4的量($\Delta DP / \Delta D4$)来测定每种催化剂的选择性。初始配体筛选确定了双亚胺D是减少D4生成的最佳配体,将 $\Delta DP / \Delta D4$ 从Bi(OTf)₃的2.5增加到Bi(OTf)₃·2D复合物的4.9(表3)。

[0095] 术语的定义和使用

[0096] 所有量、比和百分比均以重量计,除非说明书的上下文中另有指示。发明内容和摘要以引用的方式并入本文中。冠词“一个/种(a/an)”和“所述(the)”各自是指一个/种或多个/种,除非说明书的上下文中另有指示。范围的公开内容包括范围本身和其中包含的任何内容,以及端点。例如,公开内容的0到2000的范围不仅包括0到2000的范围,而且单独包括1、2、5、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、90、100、200、300、400、500、600、800、1000、1250、1500、1750和2000,以及包含在所述范围内的任何其它数字。此外,例如0到2000的范围的公开内容包括例如10到1500、16到750、20到450、5到50和10到40的子集,以及包含在所述范围内的任何其它子集。下表5定义了本申请中通篇使用的缩写。

[0097] 表5-缩写

[0098]	缩写	描述
	℃	摄氏度
	D4	八甲基环四硅氧烷
	DP	聚合度

g	克
GC	气相色谱法
GPC	凝胶渗透色谱法
HPLC	高效液相色谱法
hr	小时
M	摩尔
mL	毫升
ppm	百万分之一
THF	四氢呋喃
OTf或三氟甲磺酸盐	三氟甲烷磺酸盐
μL	微升

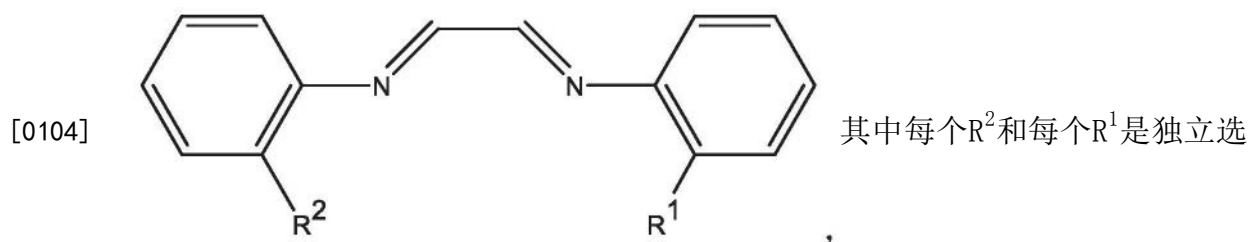
[0099] 本发明的实施例

[0100] 在第一实施例中,用于聚合聚二有机硅氧烷的方法,其包含:

[0101] 预-1) 组合起始物质,所述起始物质包含:

[0102] B) 三氟甲烷磺酸金属盐,其选自由以下组成的组:B-1) 三氟甲烷磺酸铝(III)、B-2) 三氟甲烷磺酸铋(III)、B-3) 三氟甲烷磺酸镓(III)、B-4) 三氟甲烷磺酸铁(III),和B-5) 三氟甲烷磺酸铟(III);和

[0103] C) 具有通式的配体



择的具有1到8个碳原子的烷基,从而形成催化剂;

[0105] 1) 在50°C到200°C的温度下,加热通过将催化剂与包含以下的起始物质混合而制备的反应混合物

[0106] A) 具有单元式 $[(\text{HO})\text{R}_2\text{SiO}_{1/2}]_2(\text{R}_2\text{SiO}_{2/2})_n$ 的聚二有机硅氧烷,其中下标n是0到2000,并且每个R为独立选择的具有1到18个碳原子的单价烃基;和

[0107] 任选地D) 溶剂;

[0108] 2) 淬灭反应混合物;和

[0109] 3) 从反应混合物中回收产物,其中产物具有单元式 $[(\text{HO})\text{R}_2\text{SiO}_{1/2}]_2(\text{R}_2\text{SiO}_{2/2})_m$,其中 $m > n$ 。

[0110] 在第二实施例中,在第一实施例的方法中,每个R独立地选自由以下组成的组:烷基、烯基和芳基。

[0111] 在第三实施例中,在第二实施例的方法中,每个烷基是甲基,每个烯基选自由以下组成的组:乙烯基、烯丙基和己烯基,并且每个芳基是苯基。

[0112] 在第四实施例中,在第一实施例的方法中,下标n是5到2000,或者5到200,或者10到150,或者15到100,或者20到50,并且或者25到35。

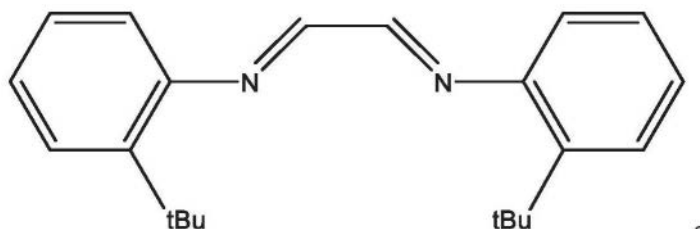
[0113] 在第五实施例中,在第一实施例的方法中,以起始物质A) 的重量计,三氟甲烷磺酸

金属盐以10ppm到500ppm的量存在。

[0114] 在第六实施例中,在第一实施例的方法中,三氟甲烷磺酸金属盐选自由以下组成的组:B-2) 三氟甲烷磺酸铋(III)、B-3) 三氟甲烷磺酸镓(III)和B-4) 三氟甲烷磺酸铁(III)。

[0115] 在第七实施例中,在第一实施例的方法中,三氟甲烷磺酸金属盐选自由以下组成的组:B-1) 三氟甲烷磺酸铝(III)和B-5) 三氟甲烷磺酸铟(III)。

[0116] 在第八实施例中,在第一实施例的方法中,起始物质C) 是



[0117] 在第九实施例中,在第一实施例中存在起始物质D),即溶剂。

[0118] 在第十实施例中,在第九实施例的方法中,溶剂选自由以下组成的组:非质子溶剂和三甲基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷。

[0119] 在第十一实施例中,在第一实施例的方法中,步骤预-1) 通过在环境压力和温度下混合来进行。

[0120] 在第十二实施例中,在第一实施例的方法中,步骤1) 通过在环境压力下在80℃到105℃的温度下加热30秒到2小时来进行。

[0121] 在第十三实施例中,在第一实施例的方法中,所述方法还包含在步骤1) 期间和/或之后去除水。

[0122] 在第十四实施例中,在第一实施例的方法中,步骤2) 通过添加胺并且将反应混合物冷却至低于50℃的温度下来进行。

[0123] 在第十五实施例中,在第十四实施例的方法中,胺是N,N-二甲基环己胺。

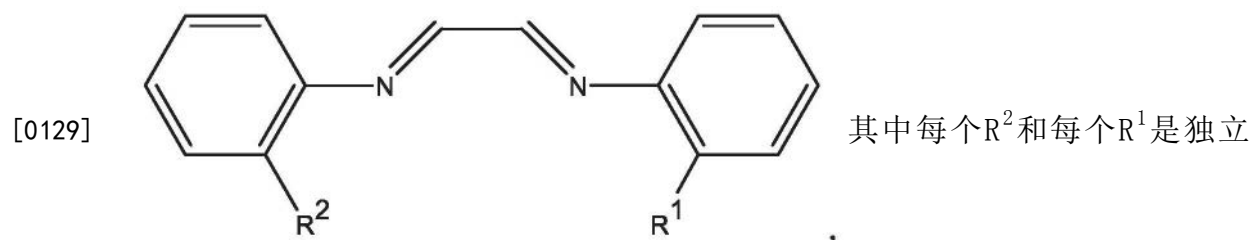
[0124] 在第十六实施例中,在第一实施例的方法中,步骤3) 是通过包含过滤、汽提和/或蒸馏反应混合物的方法来进行。

[0125] 在第十七实施例中,用于聚合聚二有机硅氧烷的方法包含:

[0126] 任选地,预-1) 组合起始物质,所述起始物质包含:

[0127] B) 三氟甲烷磺酸二环己基硼;和

[0128] C) 具有通式的配体



选择的具有1到8个碳原子的烷基,从而形成催化剂;

[0130] 1) 在50℃到200℃的温度下,加热通过混合B) 三氟甲烷磺酸二环己基硼或使用步骤预-1) 时的催化剂与起始物质制备的反应混合物,所述起始物质包含

[0131] A) 具有单元式 $[(\text{HO})\text{R}_2\text{SiO}_{1/2}]_2(\text{R}_2\text{SiO}_{2/2})_n$ 的聚二有机硅氧烷, 其中下标 n 是 0 到 2000, 并且每个 R 为独立选择的具有 1 到 18 个碳原子的单价烃基; 和

[0132] 任选地 D) 溶剂;

[0133] 2) 淬灭反应混合物; 和

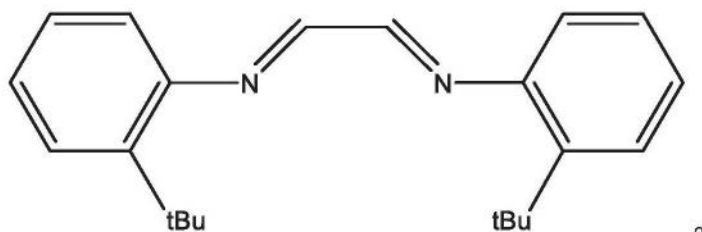
[0134] 3) 从反应混合物中回收产物, 其中产物具有单元式 $[(\text{HO})\text{R}_2\text{SiO}_{1/2}]_2(\text{R}_2\text{SiO}_{2/2})_m$, 其中 $m > n$ 。

[0135] 在第十八实施例中, 在第十七实施例的方法中, 每个 R 独立地选自由以下组成的组: 烷基、烯基和芳基。

[0136] 在第十九实施例中, 在第十八实施例的方法中, 每个烷基是甲基, 每个烯基选自由以下组成的组: 乙烯基、烯丙基和己烯基, 并且每个芳基是苯基。

[0137] 在第二十实施例中, 在第十七实施例的方法中, 下标 n 是 5 到 2000, 或者 5 到 200, 或者 10 到 150, 或者 15 到 100, 或者 20 到 50, 并且或者 25 到 35。

[0138] 在第二十一实施例中, 在第十七实施例的方法中, 起始物质 C) 是



[0139] 在第二十二实施例中, 在第十七实施例中存在起始物质 D), 即溶剂。

[0140] 在第二十三实施例中, 在第二十二实施例的方法中, 溶剂选自由以下组成的组: 非质子溶剂和三甲基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷。

[0141] 在第二十四实施例中, 在第十七实施例的方法中, 步骤预-1) 通过在环境压力和温度下混合来进行。

[0142] 在第二十五实施例中, 在第十七实施例的方法中, 步骤 1) 通过在环境压力下在 80 °C 到 105 °C 的温度下加热 30 秒到 2 小时来进行。

[0143] 在第二十六实施例中, 在第十七实施例的方法中, 所述方法还包含在步骤 1) 期间和/或之后去除水。

[0144] 在第二十七实施例中, 在第十七实施例的方法中, 步骤 2) 通过添加胺并且将反应混合物冷却至低于 50 °C 的温度下来进行。

[0145] 在第二十八实施例中, 在第二十七实施例的方法中, 胺是 N,N -二甲基环己胺。

[0146] 在第二十九实施例中, 在第十七实施例的方法中, 步骤 3) 通过包含过滤、汽提和/或蒸馏反应混合物的方法来进行。