

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C07F 7/08

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94107819.1

[45]授权公告日 1999年11月17日

[11]授权公告号 CN 1046527C

[22]申请日 94.6.24 [24]颁证日 99.9.18
 [21]申请号 94107819.1
 [30]优先权
 [32]93.6.24 [33]DE [31]P4320920.3
 [73]专利权人 戈尔德施米特股份公司
 地址 联邦德国埃森
 [72]发明人 克劳斯-迪特尔·克莱因
 威尔弗雷德·克诺特 格茨·克纳尔
 [56]参考文献
 GB2039512 1980. 6. 5 CO7F7/08
 US4847397 1988. 11. 26 CO7F2/10
 YUKAGAGU 19, NO. 11, 23 1970. 1. 1 牧宏久. 堀口恭伸. 菅
 YUKAGAGU 19, NO. 4, 51 1970. 1. 1 牧宏久. 菅孝明. 池田

[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
 审查员 张轶东

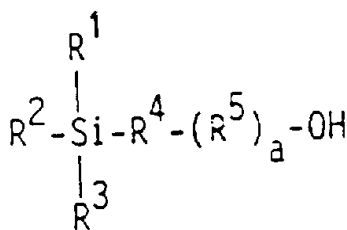
权利要求书 3 页 说明书 18 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 具有亲水基团的硅烷及基制备方法和应用

[57]摘要

下列通式所示的硅烷

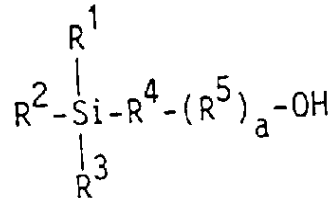
式中, R¹、R²、和 R³为甲基, R⁴为具有 4—14 个碳原子的两价烃基, R⁵为通式 -O(CH₂)_b- 所示的一个基团或通式 -(O C_nH_{2n})_c- 所示的一个聚醚基团, 其中 b 的值为 1—6, n 的平均值为 2, c 的值为 1—10, a 为 0 或 1, 并且满足该硅烷表面活性剂可以将 1% (重量) 水溶液的表面张力值降到 ≤25mN/m 的条件。该硅烷可生物降解、抗水解并具有显著的表面活性特性。



ISSN 1000-84274

权 利 要 求 书

1、通式



所示的硅烷，式中，

R^1 、 R^2 和 R^3 为甲基，

R^4 为具有 4 - 14 个碳原子的两价烃基，

R^5 为通式 $-O(CH_2)_b-$ 所示的基团或通式

$-(OC_nH_{2n})_c-$ 所示的聚醚基团，其中

b 的值为 1 - 6，

n 的平均值为 2，

c 的值为 1 - 10，

a 为 0 或 1，

并且所述的硅烷具有这样的性质：其 1%（重量）水溶液的表面张力值降到 $\leq 25 \text{ mN/m}$ （25 °C 时用 Du - Nouy 张力计测得）。

2、依照权利要求 1 所述的硅烷，其特征是： R^4 基团是具有 4 - 14 个碳原子的两价脂族烃基。

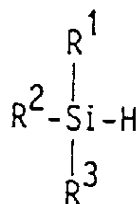
3、依照权利要求 2 所述的硅烷，其特征是： R^4 基团是具有 4 - 9 个碳原子的两价脂族烃基。

4、依照权利要求 3 所述的硅烷，其特征是： R^4 基团是具有 4 - 6 个碳原子的两价脂族烃基。

5、依照上述任一个权利要求所述的硅烷，其特征是： R^5 基团是聚醚基团，其中 n 值为 2，c 值为 3 -

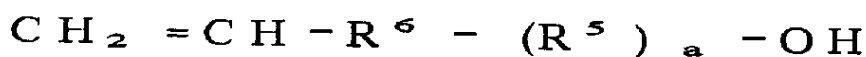
6。

6、权利要求1-7所述硅烷的制备方法，其特征是：在已知的氢化硅烷化催化剂存在下，对下列通式所示的硅烷



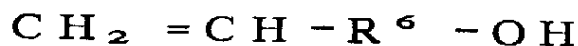
加成

a) 下列通式所示的化合物

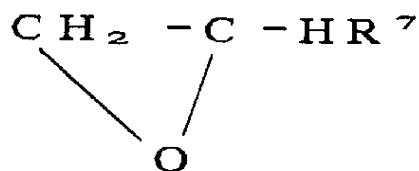


式中， R^6 为具有2-12个碳原子的两价脂族烃基，或加成

b) 下列通式所示的化合物



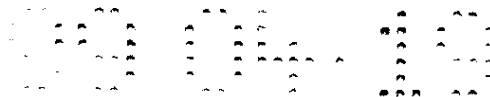
并且在采用制备方法b)时，在碱性催化剂存在下或路易斯酸存在下，将c mol的下列通式所示环氧烷加到端部烃基上



式中， R^7 是氢或具有1或2个碳原子的烷基并且环氧烷平均具有2-2.5个碳原子。

7、依照权利要求6所述的方法，其特征是：氢化硅烷化在加温下和/或在溶剂存在下进行。

8、依照权利要求6或7所述的方法，其特征是：



氢化硅烷化在铂催化剂存在下进行。

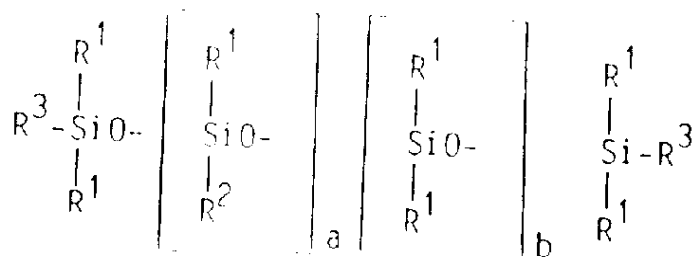
9、依照权利要求1所述硅烷作水基介质中可生物降解的、抗水解的表面活性剂的应用。

具有亲水基团的硅烷及其制备方法和应用

本发明涉及一类新的具有亲水基团的硅烷及其制备方法和作为水基介质表面活性剂的应用。本发明尤其涉及可大大降低水基介质表面张力、具抗水解稳定性的硅烷表面活性剂。本发明中的“水基”介质还应包括那些主要由水组成的并可另外含有可溶于水的或可与水混溶的有机溶剂的介质。

由现有技术已知，取代基上具有阴离子基团、阳离子基团或两性基团的有机改性硅氧烷，例如聚醚硅氧烷或聚硅氧烷，在结构选择适当并且亲水基团与疏水基团比例得当的情况下，可以显著地降低水溶液的表面张力。

在DE - P S 4 1 4 1 0 4 6 中，对至少具有3个硅原子的表面活性剂作了描述。这类表面活性剂的通式如下：



式中，

R^1 为甲基或苯基，但其中至少有90%的 R^1 基团是甲基；

R^2 与 R^1 相同或为 $-(CH_2)_6-O-SO_3^- \cdot M^+$ ， M^+ 为碱金属离子、1/2碱土金属离子或被烷基取代的铵离子；

R^3 与 R^1 或 R^2 相同, 条件是: 平均每个分子中至少有一个 R^2 基团或 R^3 基团为 $-(CH_2)_6-O-SO_3^- \cdot M^+$ 基团;

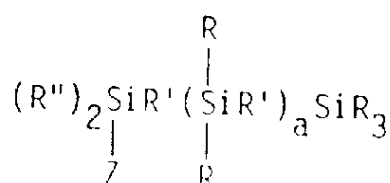
a 为 0 - 5, 并且

b 为 0 - 5。

所选出的含有 3 个硅原子的三硅氧烷己基硫酸盐, 在中性水基介质中具有良好的降低表面张力的作用, 可以使表面张力值降到 21 mN/m 左右。但它们在酸性和碱性溶液中, 由于 Si-O-Si 键的水解, 并且水解产物又被重新缩合成高分子齐聚物, 因此很快丧失其功效, 加之还有一部分会变成水基介质中的不溶解物, 故其性能不稳定。

此外, 在 EP - OS 0 3 6 7 3 8 1 (A 2) 和英国专利 1 5 2 0 4 2 1 中对低硅原子含量的表面活性剂做了进一步的描述。

EP - OS 0 3 6 7 3 8 1 (A 2) 涉及一类有机硅化合物, 其通式如下:

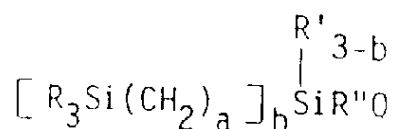


式中, R 分别独立地为至多具有 18 个碳原子的烷基、芳基、卤代烷基或卤代芳基; 每个 R' 代表亚烷基, 它们用至多 6 个碳原子把相邻的硅原子隔开; R'' 分别独立地代表 R, 或者当 a = 0 时, 为 $R_3 \text{Si} R'$ - 基团; Z 是一个含有硫、氮或磷的亲水取代基、羧基官能团或其盐, a 的值为 0、1 或 2。

由此得出, 硅有机基团按定义至少含有两个硅原子。

制备这类碳硅烷 (Carbosilane) 所花代价较高, 例如采用类似于格利尼雅反应的方法来制备。根据此方法, 通过烯丙基缩水甘油醚或烯丙基胺的氢化硅烷化和已公知的第二步反应就可合成具有季磺酸盐结构或季甜菜碱结构的碳硅烷表面活性剂。采用此方法制得的物质可将1%的蒸馏水溶液的表面张力降低到 $2.3 - 2.5 \text{ mN/m}$ 。

英国专利1 5 2 0 4 2 1 中记述了碳硅烷表面活性剂及其制备方法。其通式如下:



式中,

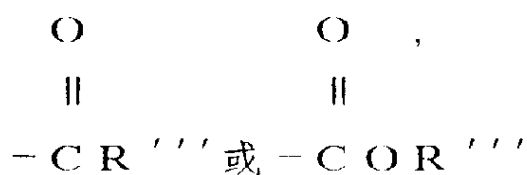
R 为甲基、乙基、丙基或三氟丙基, 但其中至少有50%的R为甲基;

R' 为具有1 - 6个碳原子的烷基;

R'' 为具有2 - 6个碳原子的两价脂族烃基, 它以一个至少由两个碳原子构成的桥键把Q和邻近的硅原子连接起来;

Q 为 $-\text{O}(\text{C}_c\text{H}_4\text{O})_c$ X基团, 其中c的值为3 - 12, X为氢;

R''' 为

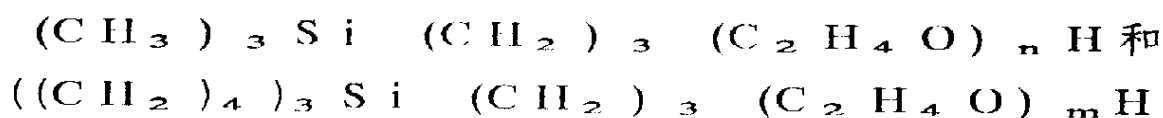


式中R''' 为一个具有1 - 5个碳原子的烷基; 以及a为1或2, b为2或3。

根据定义，此时也必须至少有两个硅原子。应用试验结果表明，这类化合物具有明显的起泡特性。

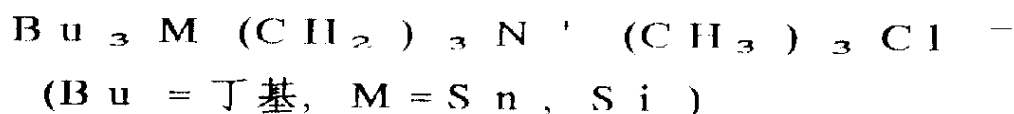
同时，本领域专业人员也已知道，这些具有类似结构的已知的碳硅烷的一组化合物中，随着硅原子数的减少，特别是当硅原子数量由4减至3或2时，这些化合物的表面活性性质将变差。此研究结果在诺伊曼的理论中有所反映（A. W. 诺伊曼，D. 伦佐夫，物理化学杂志，新版68，11（1969）），该理论阐明了水溶液表面张力被降低到30-40 mN/m以下是由于硅氧烷构架的全甲基化的表面所致。

此外还请参见H. Maki等人1970年在日本出版物UKAGAKU 19，第4期，51页起和YUKAGAKU 19，第11期，23页起发表的文章，在这两篇文章中记述了下式定义的化合物：



式中， $n = 4, 0$ 或 $7, 7$ ， $m = 10$ 或 17 。但这两种化合物在1%（重量）溶液中只能将界面张力降低到 $\geq 26.5 \text{ mN/m}$ 。

在这两篇日本公开文献中，同时还介绍了下式所示的季氮化合物

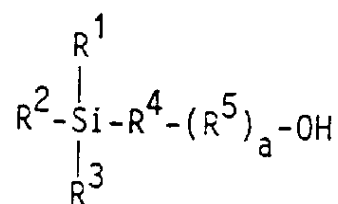


该化合物虽然有抗菌活性，但其表面活性剂特性却不太

强。最佳的具有代表性的这种季氮化合物也只能将1 % 水溶液的表面张力值降到32 mN / m。

本发明基于下述出乎预料的发现：与譬如诺伊曼理论所反映出的普通专业知识相反，所选择的硅烷只带有一个硅原子，并且其分子的亲水部分和疏水部分比例得当，这样的化合物可以非常有效地降低水的表面张力，并且与硅氧烷表面活性剂相反，甚至在酸性和碱性介质中经数日、数周后仍能保持其抗水解稳定性。本发明硅烷的另一个而且是未预料到的优点，是它具有可完全生物降解的特性，该特性使本发明的硅烷特别适合用作表面活性剂。从现有技术中是绝不会推导出这种特性，并且与迄今通常就硅有机化合物为了拥有降低含水体系中界面张力的性能而必须满足的结构方面要求的看法完全相反。

所以，本发明的一个主题为下列通式所示的硅烷：



式中，

R^1 、 R^2 和 R^3 为甲基，

R^4 为具有4 - 14 个碳原子的两价烃基，

R^5 为通式 $-O(CH_2)_b-$ 所示的基团或通式

$-(OC_nH_{2n})_c-$ 所示的聚醚基团，其中

b 的值为1 - 6，

n 的平均值为2，

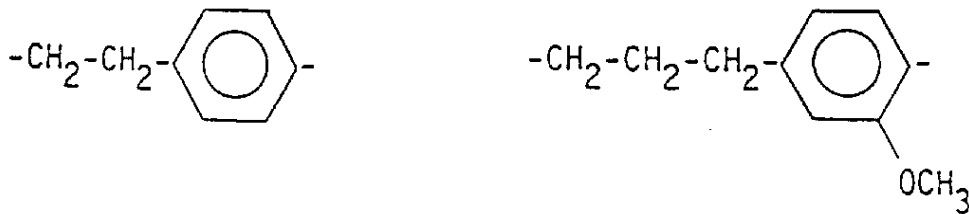
c 的值为1 - 10 ,

a 为0 或1 ,

并且满足该硅烷表面活性剂可以将1 % (重量) 水溶液的表面张力值降到 $\leq 25 \text{ mN/m}$ (25 °C时用D u - N o u y 张力计测得) 的条件。

R^4 是具有4 - 14 个碳原子的两价烃基, 例如 $-C_4H_8-$, $-C_5H_{10}-$, $-C_6H_{12}-$ 或 $-C_{11}H_{22}-$ 基团。 R^4 可以被例如支链烷基或卤原子取代。但特别选用直链烃基。

R^4 基的其它例子是下式所示的基团:



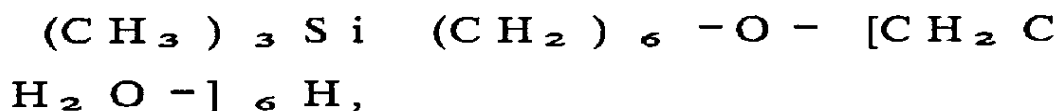
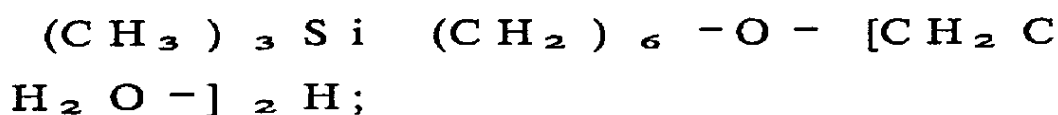
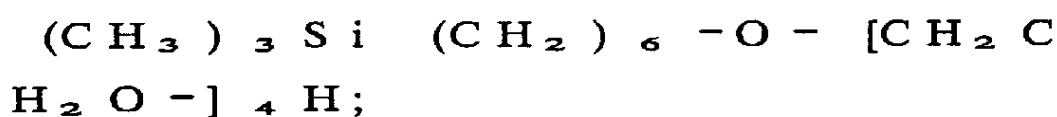
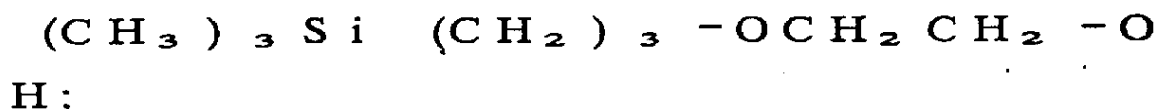
R^4 优选是具有4 - 9 个碳原子的, 特别是具有4 - 6 个碳原子的两价脂族烃基。

R^5 是通式 $-\text{O}(\text{CH}_2)_b-$ 所示的基团或通式 $-(\text{OC}_n\text{H}_{2n})_c-$ 所示的聚醚基团, 其中b 的值为1 - 6, n 的平均值为2, c 的值为1 - 10。这种基团的例子为 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_6-$ 、 $-(\text{OC}_2\text{H}_4)_8-$ 和 $-(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_5-$ 。

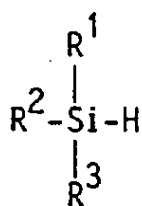
n 的值优选为 2 - 10，使得此时亚氧烷基单元均为亚氧乙基单元。下标 c 用于“说明该单元的数量”，c 的值为 1 - 10，优选为 3 - 6。

a 的值为 0 或 1。

本发明硅烷的例子为



本发明的另一主题是本发明化合物的制备方法。制备此种化合物的方法如下：在已知的氢化硅烷化 (hydrosilylation) 催化剂的存在下，对下列通式所示的硅烷



与

a) 下列通式所示的化合物发生加成反应

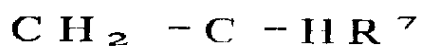


式中 R^6 为一个具有 2 - 12 个碳原子的两价脂族烃基，或与

b) 下列通式所示的化合物发生加成反应



并且在采用工艺方案b)时,在碱性催化剂存在下或路易斯酸存在下,将c mol 的下列通式所示的环氧烷加到端部的羟基上



式中, R^7 是氢或具有1或2个碳原子的烷基,而且环氧烷平均具有2-2.5个碳原子。

R^6 优选是具有1-7个碳原子,特别是1-4个碳原子的两价烃基。

环氧烷优选是采用环氧乙烷和环氧丙烷。所以,上述两种环氧烷的等摩尔混合物产生n值为2.5的产物。也可以与少量的环氧丁烷一起使用,但须满足n不得大于2.5的条件。

已知的催化剂适用于环氧烷与硅烷端部OH基的加成反应。可以采用NaOH或KOH或其醇化物,特别是甲醇钠或甲醇钾作为碱性催化剂。最好选用 $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 醚化物作为路易斯酸。如果要加成多种不同的环氧烷,则可以采用相应的环氧烷混合物并获得亚氧烷基单元统计分布的产物。也可以把多种不同的环氧烷按先后顺序陆续加成,从而可以分批排布亚氧烷基单元。环氧烷的加成,最好在高压密封容器内进行。

为了使本发明化合物的界面活性特性最佳化,其亲水和疏水的分子部分的比例必须得当。 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 基可以影响其疏水特性。这些基团中碳原子越多,本发明的硅烷就越疏水。其亲水特性是由 $(\text{R}^5)_n$,特别由下标n和c的数值决定。在给定的范围内,n值

越小，c 值越大，则硅烷表面活性剂就越亲水。在实施例中还将对这一表面活性特性的影响做进一步阐述，以便本领域的熟练技术人员易于理解。因此，为了获得所需要的特性，特别是为了获得所需的降低水基介质表面张力的特性，仅需进行少许相应的初步试验，但这些试验绝不包括发明性步骤。

优选在最高约130 °C的温度和有催化剂存在下进行氢化硅烷化。适用的催化剂尤其以铂催化剂为佳。这类氢化硅烷化反应，对本领域的熟练技术人员来说是非常熟知的。

本发明的另一个主题，是本发明硅烷在水基介质中作表面活性剂的应用。就此而言，可以通过添加1%（重量）的本发明的化合物将水溶液表面张力值降到约22 mN/m。同时，本发明化合物的生物降解特性具有非常重大的意义。此外该硅烷类表面活性剂还具有抗水解稳定性。

本发明硅烷表面活性剂的重要用途如下：

用作润湿剂：

在处理植物用的制品（农艺配方）中；用于改善低表面自由能的基质如聚乙烯表面或聚丙烯表面的润湿性；用于制漆工业；制造感光胶片；用于电镀技术；

用作分散剂：

用于分散染料、颜料和填料；
在纺织工业中用作制备纺织助剂、软化剂、润滑剂、防静电制品时的乳化剂或添加剂；作为染色助剂；

作为一般表面活性剂：

用于灭火剂；作为泡沫安定剂；用于快速印刷油墨、粘合剂、分散粘合剂、热熔性粘合剂的表面活性添加剂；用于洗涤剂；用作工业洗涤剂的添加剂；

作为原料用于诸如护肤品、洗发液和浴液等化妆品；

在工业生产和家庭日常生活中的应用：

作为防雾助剂；用于餐具洗洁剂、洗涤剂、厕所清洁剂、自增光乳剂。

在下述实施例中，将对本发明化合物的制备方法及其特性作进一步的阐述。实施例是用来说明本发明而不是限制本发明。

实施例1

a) [6-羟己基]三甲基硅烷(中间体, 非本发明)的制备

在300毫升实验室高压釜中称入28.7克1-己烯-5-醇(0.287 mol)和3毫克铂催化剂。此后, 将高压釜连同内容物, 在氩保护气体蒸发条件下, 置于丙酮/干冰浴中, 使之冷却, 并将22.4克冷凝态三甲基硅烷(0.299 mol, 沸点6.7°C)虹吸至高压釜中。将高压釜关闭, 并加热至130°C。此时, 内压上升到13.7巴, 然后又降到约5.7巴, 这标志着反应已开始。

然后冷却到室温, 使高压釜释压, 释压后滤除铂催化剂, 分离出内容物(称量: 50.7克, 质量损耗: 0.9克)。

羟基数量：理论值3 2 1 . 7 实际值3 0 6

经²⁹Si-NMR谱和¹H-NMR谱分析，得下列产物结构：

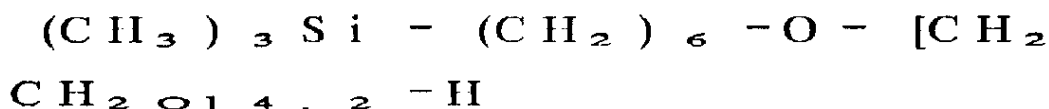


该产物在20℃油泵真空中，从低挥发组分中分离出来。

b) 经[羟己基]三甲基硅烷的乙氧基化制备[聚氧亚乙基]三甲基硅烷(本发明)

在一个装设有强力冷却器、温度计、冷却套滴液漏斗及氮气连接管的三颈烧瓶中，装入20.0克(0.11 mol)[羟己基]三甲基硅烷和0.82克50%的三氟化硼的醚溶液。然后，缓慢滴入21.1克(0.48 mol)冷凝环氧乙烷。为使内部温度不超过20-30℃，用冰浴来冷却放热反应。而后，在室温下再搅拌两小时，在用1.50克碳酸氢钠和0.41克水(1%(重量))中和后，在90℃喷水空气泵真空中将挥发性组分从产物中分离掉。

接着在预加助滤剂的条件下进行过滤，得淡黄色透明产物，该产物经¹H-NMR谱及凝胶渗透色谱分析，表明其具有4.2个氧亚乙基单元，据此，可用下列平均式表示：



将该产物以1%(重量)或0.1%(重量)的比例与蒸馏水混合成溶液，经24小时放置后，在聚丙烯

薄膜上试验其铺展性 (5 0 微升滴液)。

表 1

浓度 [重量百分比]	在聚丙烯薄膜上的铺展 [毫米]
1	6 5
0 . 1	7 5

根据上述方法, 采用 [羟己基] 三甲基硅烷、 [羟丙基] 三甲基硅烷及 [羟十一基] 三甲基硅烷作原料, 通过改变氧亚烷基单元的数量和种类, 就可以制备出本发明的化合物, 该化合物的特性如下表:

表 2
[羟己基] 三甲基硅烷的烷氧基化产物

环氧乙烷/ 环氧丙烷	铺展[毫米] [0.1%(重量)]	表面张力[mN/m] (0.1%(重量)溶液)
1.5/0	80	23.1
2.8/0	80	22.4
4.0/0	75	23.0
4.7/0	75	22.7
8.3/0	20	25.2
0/5.0	不溶解	n. b.
4.0/1.0 (无规的)	55	23.8
4.0/1.0 (1. 环氧乙 烷; 2. 环 氧丙烷)	20(混浊溶液)	24.9

表中“无规的”表示环氧乙烷和环氧丙烷以混合物形式加成，使环氧烷统计分布。

“1、环氧乙烷；2、环氧丙烷”表示首先加成一定量的环氧乙烷，然后再加成一定量的环氧丙烷。

“n. b.”表示“不能测定”。

表 3

[羟丙基] 三甲基硅烷的烷氧化产物

环氧乙烷/ 环氧丙烷	铺展[毫米] [1% (重量)]	表面张力[mN/m] (1% (重量)溶液)
2.4/0	60	23.1
4.3/0	75	23.1
8.3/0	20	24.1
10.5/0	15	25.3
0/5.0	不溶解	n. b.
5/1 (1. 环氧 乙烷; 2. 环 氧丙烷)	60	23.9
5/2 (1. 环氧 乙烷; 2. 环 氧丙烷)	30	24.9
5/1 (无规的)	60	23.2

表 4

[羟十一基] 三甲基硅烷的烷氧化产物

环氧乙烷/ 环氧丙烷	铺展[毫米] [1% (重量)]	表面张力[mN/m] (1% (重量)溶液)

5/0	40	23.9
-----	----	------

实施例2

用氯化硅烷化法制备通式 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_2)_6[\text{OCH}_2\text{CH}_2]_4\text{OH}$ 所示的 [聚氧亚烷基] 三甲基硅烷

在300毫升的实验室高压釜中称入88.14克通式 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4[\text{OCH}_2\text{CH}_2]_4\text{OH}$ 所示的己烯基聚醚 (0.3 mol, 羟基数203.4, 碘数量86.4) 和5毫克铂催化剂。尔后, 将高压釜连同内容物, 在氩保护气体蒸发条件下, 置于丙酮/干冰浴中, 使之冷却, 并将23.34克三甲基硅烷 (0.315 mol) 虹吸至高压釜中。将高压釜关闭, 并加热到130°C。此时, 内压升到8巴, 然后又大约降到3.5巴。

冷却到室温, 使高压釜释压, 然后滤除掉铂催化剂, 分离出内容物 (称量: 109.0克, 质量损耗: 0.6克)。

表 5
表面张力降低与水溶液浓度的关系

浓度 (% (重量))	表面张力 [mN/m], 25 °C
1 . 0	23 . 0
0 . 4	23 . 0
0 . 3	23 . 1
0 . 15	23 . 8
0 . 09	30 . 7
0 . 07	34 . 7

表 6
铺展能力与水溶液浓度的关系

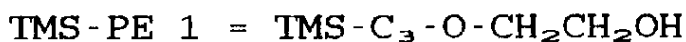
浓度 [重量百分比]	铺展 [毫米]
0 . 01	8
0 . 1	8.5
0 . 3	7.3
0 . 5	6.1
1 . 0	4.8

上表表明，在浓度为0.1%（重量）时有一个取决于浓度的最大铺展值。

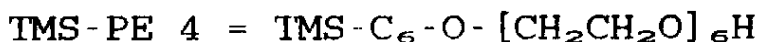
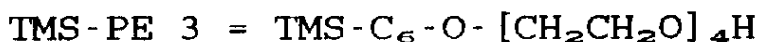
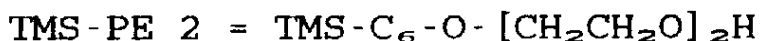
实施例 3

本发明其它化合物的制备及这些化合物的性质

下述化合物的制备方法与上述两个实施例中所述的方法相同：



TMS = 三甲基甲硅烷基



首先准备好浓度为1%（重量）产物的水溶液，并采用D u - N o u y 方法测定其表面张力。为了测定润湿力，在聚丙烯薄膜上测量1%表面活性剂溶液50微升液滴的最大铺展表面。在此种条件下纯净水的空白试验值为8毫米。同时通过对1%溶液润湿特性的观察，跟踪调查长时间抗水解稳定性。

表 7

产物	溶液	表面张力 [mN/m]	聚丙烯薄膜上的铺展 (毫米)
TMS-PE 1	混浊	23.7	28
TMS-PE 2	混浊	23.2	70
TMS-PE 3	混浊	23.0	48
TMS-PE 4	混浊	24.7	35

实施例 4

本发明化合物的可生物降解性

按经济合作发展组织基准 (OECD 301D) 对实施例1 b) 的产物的可生物降解性进行检验。

在采用的检验方法条件下, 28 天后其可生物降解性为: 生物需氧量 (BOD) 是化学需氧量 (COD) 的88%。在相同的时间内被检物醋酸钠有60%以上被分解, 这一事实毫无疑问地证实了此结果的有效性。