

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680011993.6

[51] Int. Cl.

*C08G 77/08 (2006.01)*

*C07F 7/21 (2006.01)*

*C08G 77/24 (2006.01)*

[43] 公开日 2008年4月9日

[11] 公开号 CN 101160343A

[22] 申请日 2006.3.15

[21] 申请号 200680011993.6

[30] 优先权

[32] 2005.5.16 [33] US [31] 60/681,317

[86] 国际申请 PCT/US2006/009252 2006.3.15

[87] 国际公布 WO2006/124106 英 2006.11.23

[85] 进入国家阶段日期 2007.10.12

[71] 申请人 陶氏康宁公司

地址 美国密执安

[72] 发明人 L·H·伍德

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商  
标事务所  
代理人 张 钦

权利要求书2页 说明书8页

[54] 发明名称

再分布聚有机基硅氧烷的方法

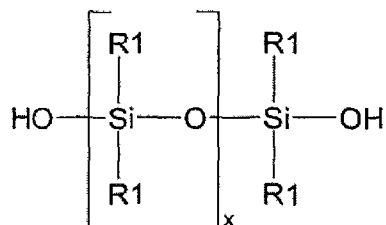
[57] 摘要

在一种方法中，在含水盐酸催化剂的存在下，再分布直链羟基封端的聚有机基硅氧烷、直链氯封端的聚有机基硅氧烷和它们的混合物，该方法通过使直链聚有机基硅氧烷与具有通式  $R' SiCl_2$  的二有机基二氯硅烷接触，其中， $R'$  是含有 1-8 个碳原子的烷基，形成含有环状聚有机基硅氧烷和氯封端的聚有机基硅氧烷的再分布的混合物。该方法比使用氧化铝作催化剂的方法产生更少的不想要的支链硅氧烷物质。

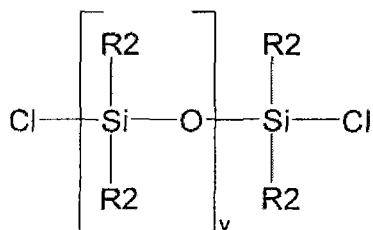
1. 一种再分布直链羟基封端的聚有机基硅氧烷、直链氯封端的聚有机基硅氧烷及其混合物的方法，其包括：

在促进聚有机基硅氧烷再分布的催化剂的存在下，使：

(i) 具有下述通式 I 的直链羟基封端的聚有机基硅氧烷：



(ii) 具有下述通式 II 的氯封端的聚有机基硅氧烷：



或 (iii) (i) 和 (ii) 的混合物，与

(iv) 具有通式  $\text{R}'_2\text{SiCl}_2$  的二有机基二氯硅烷接触，形成包括环状聚有机基硅氧烷和具有通式 II 的氯封端的聚有机基硅氧烷的再分布的混合物；

其中 x 和 y 代表 1-5,000 的整数，和  $\text{R}'$ 、R1 和 R2 代表含有 1-8 个碳原子的烷基；

和其中催化剂包括含水盐酸，和它的用量为 0.1-70% 重量，以直链羟基封端的聚有机基硅氧烷、直链氯封端的聚有机基硅氧烷和二有机基二氯硅烷的重量计；和含水 HCl 催化剂含有在进行再分布的温度和压力条件下为饱和浓度的盐酸。

2. 权利要求 1 的方法，其中二有机基二氯硅烷选自二甲基二氯硅烷、乙基甲基二氯硅烷、二乙基二氯硅烷、二正丙基二氯硅烷、二异丙基二氯硅烷、己基甲基二氯硅烷、二正丁基二氯硅烷、二异丁基二氯硅烷、二叔丁基二氯硅烷、和正丁基甲基二氯硅烷。

3. 权利要求 2 的方法，其中二有机基二氯硅烷是二甲基二氯硅烷。

4. 权利要求 1 的方法，其中再分布的混合物中的环状聚有机基硅氧烷选自六甲基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、十甲基环戊硅氧烷、十二甲基环己硅氧烷、十四甲基环庚硅氧烷和十六甲基环辛硅氧烷。

5. 权利要求 1 的方法，其中再分布的混合物中的直链氯封端的聚有机基硅氧烷主要包括聚合度为 2-8 的聚合物。

6. 权利要求 1 的方法，其中 20-25°C 的温度下进行所述方法。

7. 权利要求 1 的方法，其中直链羟基封端的聚有机基硅氧烷、直链氯封端的聚有机基硅氧烷或它们的混合物和二有机基二氯硅烷与催化剂的接触以进行再分布的时间是少于 3 小时。

8. 权利要求 7 方法，其中接触时间是少于 30 分钟。

## 再分布聚有机基硅氧烷的方法

### 发明领域

[0001] 本发明涉及一种使用含水盐酸作为催化剂，用二有机基二氯硅烷再分布高分子量直链羟基封端的聚有机基硅氧烷、高分子量直链氯封端的聚有机基硅氧烷或它们的混合物的方法，以生产低分子量的环状聚有机基硅氧烷和氯封端的聚有机基硅氧烷。良好的混合使两相接触，从而促进反应。该方法的优点是比用氧化铝催化剂的方法产生较少不想要的支链硅氧烷物质。

### 发明背景

[0002] 目前用来生产有机硅流体、树脂和橡胶的工业方法通常要求直链羟基封端的聚有机基硅氧烷或者环状聚有机基硅氧烷作为起始材料。这些聚硅氧烷可以通过二有机基二卤代硅烷的水解生产。该方法导致环状聚有机基硅氧烷和直链羟基封端的聚有机基硅氧烷的混合物。分离该混合物以分离出想要的直链馏分或环状馏分，这导致过量的直链物质或环状物质以及不期望分子量的物质。因此，允许将直链羟基封端的聚有机基硅氧烷和/或直链氯封端的聚有机基硅氧烷转化为环状聚有机基硅氧烷以及允许调整聚有机基硅氧烷链的分子量的方法是想要的，以允许回收这些过量的硅氧烷。

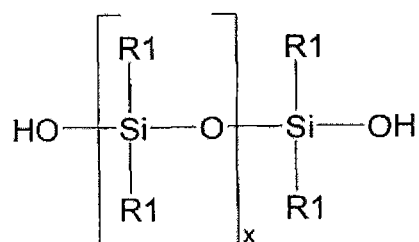
[0003] 用来提高环状聚有机基硅氧烷产量的已知方法包括：裂化直链羟基封端的聚有机基硅氧烷，其资本占用量多；真空水解，其具有差的提高能力；和水溶液水解，其往往牺牲氯化物的回收。提高环状聚有机基硅氧烷产量的其它方法要求添加溶剂和/或表面活性剂，这使产品的回收更加困难，和可能牺牲产品的纯度。其它催化剂例如氧化铝产生由于有机基团与硅的分裂导致的不想要的支链硅氧烷物质，例如  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ 。

[0004] 本发明的方法提供了优于前述方法的益处。另外，本发

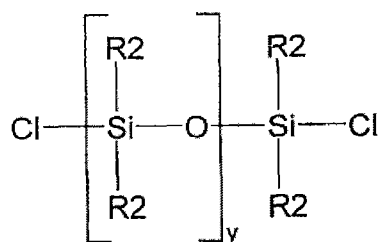
明的方法不仅可用来提高环状聚有机基硅氧烷的产量，而且用来控制环状聚有机基硅氧烷的含量从 0 到大于 90% 产品重量。这里所用的含水盐酸催化剂提高了再分布比率，同时最小化有机分裂。直链羟基封端的聚有机基硅氧烷和/或直链氯封端的聚有机基硅氧烷可容易地被再分布为更想要的环状聚有机基硅氧烷，和通常含有 2-8 个硅氧烷单元的氯封端的聚有机基硅氧烷。另外，不需要溶剂或表面活性剂，和含水盐酸催化剂可容易获得。

### 发明概述

[0005] 本发明涉及一种再分布直链羟基封端的聚有机基硅氧烷和/或直链氯封端的聚有机基硅氧烷的方法。该方法是通过如下步骤进行的：在促进聚有机基硅氧烷的再分布的催化剂存在下，使具有下述通式 I 的直链羟基封端的聚有机基硅氧烷



和/或具有下述通式 II 的直链氯封端的聚有机基硅氧烷



与具有通式  $\text{R}'_2\text{SiCl}_2$  的二有机基二氯硅烷接触。催化剂是含水盐酸，其用量典型地为 0.1-70% 重量，以直链羟基封端的聚有机基硅氧烷和/或氯封端的聚有机基硅氧烷和二有机基二氯硅烷的重量计。含水催化剂可含有在进行再分布的温度和压力条件下为饱和浓度的 HCl。形成含有环状聚有机基硅氧烷和具有通式 II 的直链氯封端的聚有机基硅氧烷的再分布的混合物。

[0006] 在通式 I 和 II 中，x 和 y 的数值为 1-5,000；R'、R1 和 R2 代表含有 1-8 个碳原子的烷基。所述烷基可以是例如甲基、乙基、

丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基或仲丁基。最典型地，烷基 R'、R1 和 R2 包括甲基。

[0007] 优选的二有机基二氯硅烷是二甲基二氯硅烷。再分布的混合物中的环状聚有机基硅氧烷通常是含有 3-8 个硅原子的环状聚合物。再分布的混合物中的氯封端的聚有机基硅氧烷主要是聚合度 (DP) 为 2-8 的聚合物。考虑下述发明详述，本发明的这些和其它特征将变的显而易见。

#### 发明详述

[0008] 根据本发明，使用含水盐酸作催化剂，用二有机基二氯硅烷再分布直链羟基封端的聚有机基硅氧烷、直链氯封端的聚有机基硅氧烷或它们的混合物。该方法导致形成低分子量（即短链长度的）环状聚有机基硅氧烷和氯封端的聚有机基硅氧烷。

[0009] 根据本发明的方法再分布的直链羟基封端的聚有机基硅氧烷和直链氯封端的聚有机基硅氧烷是具有通式 I 和 II 的聚合物。

[0010] 对应于上述通式  $R_2'SiCl_2$  的二有机基二氯硅烷包括例如下述化合物：二甲基二氯硅烷  $(CH_3)_2SiCl_2$ 、乙基甲基二氯硅烷  $(CH_3)(C_2H_5)SiCl_2$ 、二乙基二氯硅烷  $(C_2H_5)_2SiCl_2$ 、二正丙基二氯硅烷  $(n-C_3H_7)_2SiCl_2$ 、二异丙基二氯硅烷  $(i-C_3H_7)_2SiCl_2$ 、己基甲基二氯硅烷  $(CH_3)(CH_3)(CH_2)_4(CH_2)SiCl_2$ 、二正丁基二氯硅烷  $(n-C_4H_9)_2SiCl_2$ 、二异丁基二氯硅烷  $(i-C_4H_9)_2SiCl_2$ 、二叔丁基二氯硅烷  $(t-C_4H_9)_2SiCl_2$  和正丁基甲基二氯硅烷  $(CH_3)(n-C_4H_9)SiCl_2$ 。优选的二有机基二氯硅烷是二甲基二氯硅烷 (DMDCS)。

[0011] 这里所用的催化剂包括含水盐酸，其在再分布反应中的用量典型地为 0.1-70%重量，以反应中所用的直链羟基封端的聚有机基硅氧烷、直链氯封端的聚有机基硅氧烷或它们的混合物和二有机基二氯硅烷的重量计。含水催化剂可含有在进行再分布的温度和压力条件下为饱和浓度的 HCl。

[0012] 作为再分布的结果形成的环状聚有机基硅氧烷通常由包含 3-8 个硅原子的环状聚有机基硅氧烷的混合物组成，其中所述环状

聚有机基硅氧烷包括例如六烷基环三硅氧烷,例如六甲基环三硅氧烷,八烷基环四硅氧烷,例如八甲基环四硅氧烷,十烷基环戊硅氧烷,例如十甲基环戊硅氧烷,十二烷基环己硅氧烷,例如十二甲基环己硅氧烷,十四烷基环庚硅氧烷,例如十四甲基环庚硅氧烷,和十六烷基环辛硅氧烷,例如十六甲基环辛硅氧烷。根据本发明的再分布方法生产的氯封端的聚有机基硅氧烷是具有通式 II 的聚合物。在一个实施方案中,大多数的这些再分布的氯封端的聚有机基硅氧烷具有 1-10 或者 2-8 的聚合度。

[0013] 使直链羟基封端的聚有机基硅氧烷、直链氯封端的聚有机基硅氧烷或它们的混合物和二有机基二氯硅烷与含水盐酸催化剂接触,所述催化剂促进上述物质再分布为低分子量的环状聚有机基硅氧烷和氯封端的聚有机基硅氧烷的混合物。催化剂与直链聚有机基硅氧烷和二有机基二氯硅烷的接触可被接触液体的标准方式影响,例如,被分批工艺或连续流动工艺影响。该方法可以在适合混合腐蚀性材料的任何标准反应器中进行。

[0014] 对于直链羟基封端的聚有机基硅氧烷、直链氯封端的聚有机基硅氧烷、它们的混合物和二有机基二氯硅烷与催化剂接触以进行再分布所要求的时间取决于诸如温度、直链聚有机基硅氧烷和二有机基二氯硅烷的种类以及催化剂的浓度等因素。总的来说,已发现接触时间最多 3 小时。优选的接触时间通常少于 30 分钟,最优选少于 5 分钟。该方法可在 0-100°C 的温度下进行,但优选在环境温度或室温 (20-25°C, 即 68-77°F) 下进行。

[0015] 可以在再分布反应中使用的直链羟基封端的聚有机基硅氧烷和/或直链氯封端的聚有机基硅氧烷的用量以及二有机基二氯硅烷的用量是产生期望的分子量分布的直链氯封端的聚有机基硅氧烷所必需的体积比。这些体积比的确定在本领域熟练技术人员知识范围内。

### 实施例

[0016] 给出下述实施例,为的是更详细说明本发明。实施例中

所用的分析方法是凝胶渗透色谱法 (GPC) 和气相色谱法 (GC)。因为 GC 不能测量较高分子量峰值, 所以出现在分析的试样中的较高分子量的硅氧烷物质不包括在分析结果中。因此, 之前和之后的重量百分数总数不是 100%。之前的分析结果表示将混合物加入到特氟隆容器之前得到值。之后的分析结果表示在将混合物加入到特氟隆容器、用 HCl 加压容器、通过手摇搅动容器、允许内容物沉降、释放压力、打开容器, 对硅氧烷混合物进行取样之后得到的值。

[0017] 在表 1-3 中,  $D_3$ - $D_8$  代表环状硅氧烷, 其分别包括通式为  $[(CH_3)SiO]_{3-8}$  的二官能 D 单元。 $D_3$ - $D_8$  分别是六甲基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、十甲基环戊硅氧烷、十二甲基环己硅氧烷、十四甲基环庚硅氧烷和十六甲基环辛硅氧烷。 $CEB_2$  到  $CEB_8$  分别代表链长度为 2-8 的氯封端的聚有机基硅氧烷。

#### 实施例 1

[0018] 通过将 98 克直链羟基封端的聚二甲基硅氧烷和 140 克二甲基二氯硅烷  $Me_2SiCl_2$  混合在一起, 形成混合物。向一特氟隆容器中加入 12.72 克 37% 重量的含水盐酸和 43.13 克所述直链羟基封端的聚二甲基硅氧烷和二甲基二氯硅烷的混合物。密封容器, 和用氯化氢气体加压到 100 psig。手摇搅动容器 5 分钟, 得到在这些新条件下饱和浓度的含水盐酸, 和促进两相之间的接触。释放压力, 和取出氯代硅烷/硅氧烷相的试样, 并进行分析。GPC 分析显示, 硅氧烷链缩短了。通过 GC 对氯代硅烷/硅氧烷混合物进行的之前和之后的分析如表 1 中所示。



表 1 Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>/硅氧烷混合物的再分布

试样组成, 重量百分数	之前	之后
D3	0.14	0.08
D4	0.43	4.14
D5	0.30	1.00
D6	0.19	0.18
D7	0.10	0.04
D8	0.07	0.02
Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	48.60	6.37
CEB <sub>2</sub>	0.25	9.88
CEB <sub>3</sub>	0.09	7.96
CEB <sub>4</sub>	0.07	4.64
CEB <sub>5</sub>	0.06	3.4
CEB <sub>6</sub>	0.07	3.08
CEB <sub>7</sub>	0.07	2.66
CEB <sub>8</sub>	0.11	2.43
支化 (ppm)	40.0	45.2

## 实施例 2

[0019] 通过将 98 克直链羟基封端的聚二甲基硅氧烷和 140 克二甲基二氯硅烷 Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> 混合在一起, 形成混合物。向一特氟隆容器中加入 11.5 克 37% 重量的含水盐酸和 58.18 克所述直链羟基封端的聚二甲基硅氧烷和二甲基二氯硅烷的混合物。密封容器, 并用氯化氢气体加压到 100 psig。定期手摇搅动容器 30 分钟, 得到在这些新条件下为饱和浓度的含水盐酸, 和促进两相之间的接触。释放压力, 取出氯代硅烷/硅氧烷相的试样, 并进行分析。GPC 分析显示硅氧烷链缩短了。通过 GC 对氯代硅烷/硅氧烷混合物进行的之前和之后的分析如表 2 中所示。

表 2 Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>/硅氧烷混合物的再分布

试样组成, 重量百分数	之前	之后
D3	0.07	0.12
D4	0.90	1.94
D5	1.25	0.92
D6	0.78	0.22
D7	0.21	0.07
D8	0.11	0.04
Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	43.98	12.58
CEB <sub>2</sub>	0.16	5.74
CEB <sub>3</sub>	0.11	6.68
CEB <sub>4</sub>	0.08	7.08
CEB <sub>5</sub>	0.10	7.08
CEB <sub>6</sub>	0.13	6.63
CEB <sub>7</sub>	0.17	5.99
CEB <sub>8</sub>	0.24	5.30
支化 (ppm)	38.7	43.4

### 实施例 3

[0020] 通过将 103.61 克羟基封端的直链聚二甲基硅氧烷和 120.02 克二甲基二氯硅烷 Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> 混合在一起, 形成混合物。向一特氟隆容器中加入 10.37 克 37% 重量的含水盐酸和 50.96 克所述直链羟基封端的聚二甲基硅氧烷和二甲基二氯硅烷的混合物。密封容器, 和用氯化氢气体加压到 100 psig。初始, 手摇搅动容器, 以得到在这些新条件下为饱和浓度的含水盐酸, 和促进两相之间的接触。然后, 放置容器 3 小时。释放压力, 取出氯代硅烷/硅氧烷相的试样, 并进行分析。GPC 分析显示硅氧烷链缩短了。通过 GC 对氯代硅烷/硅氧烷混合物进行的之前和之后的分析如表 3 中所示。

表 3 Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>/硅氧烷混合物的再分布

试样组成, 重量百分数	之前	之后
D3	0.13	0.12
D4	0.43	1.99
D5	0.29	0.98
D6	0.15	0.31
D7	0.10	0.15
D8	0.09	0.11
Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	45.45	3.08
CEB <sub>2</sub>	0.22	6.03
CEB <sub>3</sub>	0.08	11.03
CEB <sub>4</sub>	0.05	12.18
CEB <sub>5</sub>	0.04	11.26
CEB <sub>6</sub>	0.03	9.66
CEB <sub>7</sub>	0.05	7.93
CEB <sub>8</sub>	0.05	6.35
支化 (ppm)	37	39

[0021] 在表 1-3 中, 支化的明显增加是由于直链羟基封端的聚二甲基硅氧烷和二甲基二氯硅烷的混合物中氯化物质量的损失, 这是由二甲基二氯硅烷的水解导致的。

[0022] 在不偏离本发明的基本特征的情况下, 可对这里所描述的化合物、组合物和方法进行变化。这里具体说明的本发明的实施方案仅是列举性的, 不应当视为对所附权利要求书定义的范围的限制。