

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08G 77/48 (2006.01)

C08G 77/06 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610074619.2

[45] 授权公告日 2009年12月16日

[11] 授权公告号 CN 100569834C

[22] 申请日 2006.4.20

[21] 申请号 200610074619.2

[30] 优先权

[32] 2005.4.21 [33] DE [31] 102005018629.7

[73] 专利权人 瓦克化学股份公司

地址 德国慕尼黑

[72] 发明人 克里斯蒂安·奥克斯

[56] 参考文献

US3328448A 1967.6.27

US4267298A 1981.5.12

US5098981A 1992.3.24

审查员 黄 姗

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

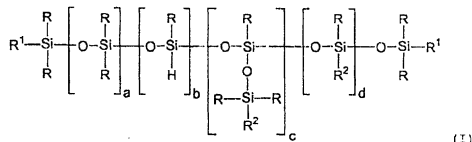
权利要求书 5 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

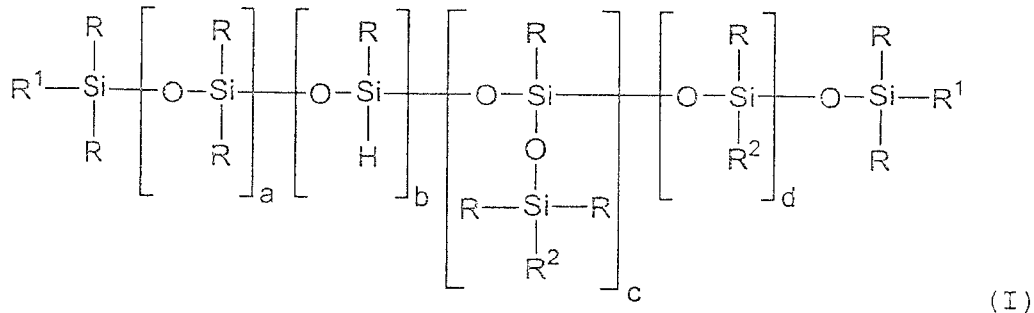
制备具有三有机甲硅烷氧基的有机聚硅氧烷的方法

[57] 摘要

一种制备具有三有机甲硅烷氧基的以下通式的有机聚硅氧烷的方法；其中 R 是具有 1 至 18 个碳原子、一价的、SiC 键合的、不含脂族碳 - 碳双键的任选取代的烃基，R¹ 是 R 或 R³，R² 是 R 或 R³，R³ 是每个基团具有 2 至 8 个碳原子、一价的、SiC 键合的具有脂族碳 - 碳双键端基的烃基，a 为 0 - 1000、b 为 0 - 100、c 为 0 - 100、d 为 0 - 100 的整数，该方法包括：(a) 在第一步骤内，在催化剂及任选在助催化剂的存在下，使含 SiH 基团的有机聚硅氧烷 (A) 与水 (C) 反应，生成具有 SiOH 基团的中间产物，及 (b) 在第二步骤内，使具有 SiOH 基团的中间产物与具有对 SiOH 基团有反应性的基团的硅烷 (D) 反应。



1. 一种制备具有三有机甲硅烷氧基的以下通式的有机聚硅氧烷的方法:



其中 R 是具有 1 至 18 个碳原子、一价的、SiC 键合的、任选取代并且不含脂族碳-碳双键的烃基,

R¹ 是 R 或 R³, 且

R² 是 R 或 R³, 其中

R³ 是每个基具有 2 至 8 个碳原子、具有脂族碳-碳双键端基、一价的 SiC 键合的烃基,

a 是 80 至 1000 的整数,

b 是 0 至 100 的整数,

c 是 1 至 100 的整数,

d 是 0 至 100 的整数,

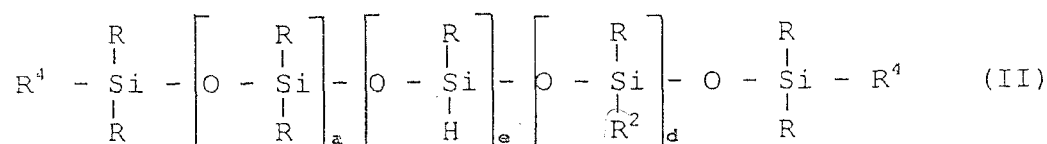
该方法包括:

(a) 在第一步骤中,

在选自以下组中的催化剂 (B) 存在下: 元素周期表 VIII 族过渡金属及其化合物,

及在选自以下组中的助催化剂 (K) 存在下: 有机酸及低分子量有机硅氢化物,

使具有 SiH 基团并具有以下通式的有机聚硅氧烷 (A)



与水 (C) 反应,

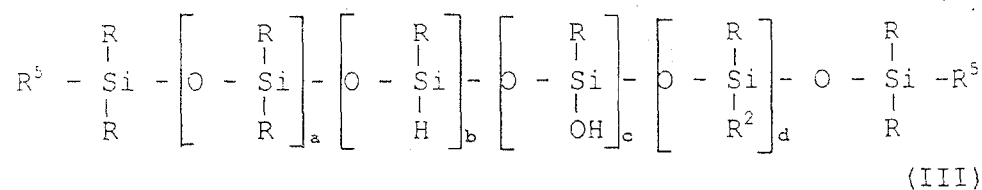
其中

e 为 b+c 之和, 并且是 1 至 200 的整数,

R⁴ 是 R 或氢原子, 且

R、a、b、c 及 d 的定义各自与以上所述相同,

以生成具有 SiOH 基团、并具有以下通式的中间产物:



其中

R⁵ 是 R 或 HO 基,

且 R、a、b、c 及 d 的定义各自与以上所述相同,

及

(b) 在第二步骤中,

使由此制得的具有 SiOH 基团的中间产物

与具有对 SiOH 基团有反应性的基团的硅烷 (D) 反应。

2. 权利要求 1 的方法, 其中 R² 是烯基 R³, 且 b 及 d 各自为 0。

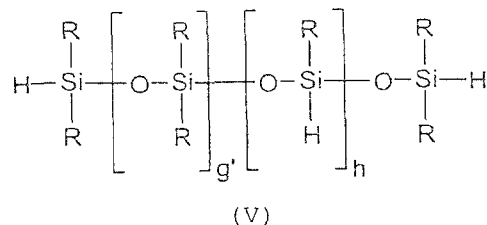
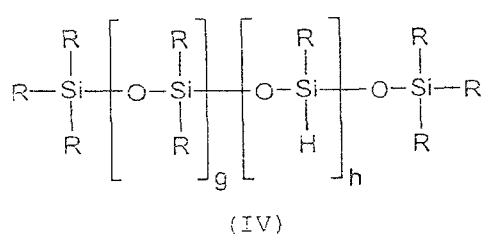
3. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中使用了粘接到载体材料上的催化剂 (B)。

4. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中所使用的催化剂 (B) 选自以下组中: 钯、铂、铑、钨、铱及其化合物。

5. 权利要求 3 的方法，其中所使用的载体材料选自以下组中：
SiO₂、Al₂O₃、矾土、活性炭及有机树脂。

6. 权利要求 1 或 2 的方法，其中所使用的催化剂 (B) 是粘接到活性炭上的钨。

7. 权利要求 1 或 2 的方法，其中所使用的具有 SiH 基团的有机聚硅氧烷 (A) 具有以下通式：



其中

g 为 80 至 500，

g' 为 78 至 500，

h 为 1 至 6，且

R 的定义与权利要求 1 中相同。

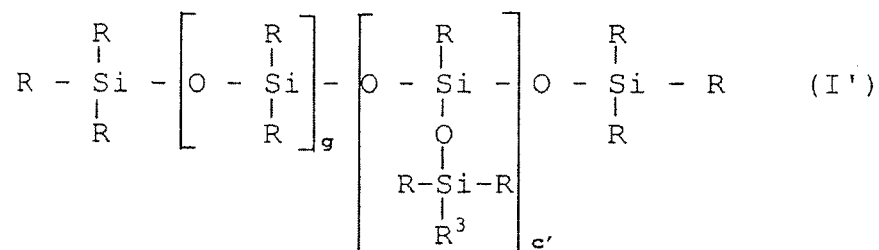
8. 权利要求 1 或 2 的方法，其中所使用的助催化剂 (K) 选自以下组中：甲酸、乙酸、草酸、柠檬酸、抗坏血酸、三乙基硅烷及四甲基二硅氧烷。

9. 权利要求 1 或 2 的方法，其中所使用的硅烷 (D) 选自以下组中：氯硅烷和二硅氮烷。

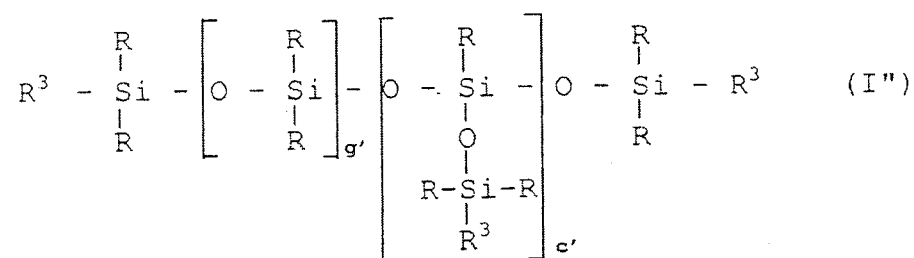
10. 权利要求 1 或 2 的方法，其中所使用的硅烷 (D) 选自以下组中：乙烯基二甲基氯硅烷、乙烯基二甲基乙氧基硅烷和乙烯基二甲

基二硅氮烷。

11. 权利要求 1 或 2 的方法，其中所制备的具有三有机甲硅烷氧基的有机聚硅氧烷具有以下通式：



或



其中 R、R³ 的定义各自与权利要求 1 中相同，
g 及 g' 的定义各自与权利要求 7 中相同，且
c' 为 1 至 6。

12. 权利要求 11 的方法，其中 c' 为 2 至 4。

13. 权利要求 1 或 2 的方法，其中 R³ 基是乙烯基。

14. 权利要求 1 或 2 的方法，其中所述第一及第二步骤分别在溶剂 (E) 及 (G) 的存在下进行，其中所述溶剂 (E) 是极性有机溶剂，且所述溶剂 (G) 是惰性溶剂。

15. 权利要求 1 或 2 的方法，其中在所述第二步骤中使用了促进反应的助剂 (F)，其中所述助剂 (F) 是辅助碱。

16. 权利要求 1 或 2 的方法，其中，当在所述第二步骤中所用的硅烷 (D) 是氯硅烷时，使用有机胺作为促进反应的助剂 (F)。

制备具有三有机甲硅烷氧基的有机聚硅氧烷的方法

技术领域

本发明涉及一种制备具有三有机甲硅烷氧基的有机聚硅氧烷的方法，尤其是制备特别由诸如乙烯基二甲基甲硅烷氧基的三有机甲硅烷氧基以梳状方式官能化的线性有机聚硅氧烷的方法。

背景技术

众所周知，在最简单的情形下，有机硅氧烷共聚物可通过两种含硅烷醇基反应物间的缩合反应而制得。但是，该反应的经过情形并不清楚，因为所述反应物自身之间的均聚反应与所需的异相缩合过程平行进行。结果，由此而得到的是预期的聚合物与均聚产物的随机混合物。因此，传统的缩合工艺不适于选择性地形成有机甲硅烷氧基以梳状方式官能化的线性有机聚硅氧烷。

同样也适于经由平衡法引入 T 单元，因为这里 T 单元的分布也纯粹是随机的。所以反应产物是或多或少高度支化与部分桥联聚合物的混合物，而不是具有明确均匀结构的聚合物。

所以，在本领域技术人员已知的文献中曾提出许多所谓的“非水解”反应，通过该反应可选择性形成 Si-O-Si 键。但是，因不同的理由如原料的可获取性、反应的选择性、产率、反应时间或具体的装置需求，在详细的官能化方法中，仅少数适于工业规模制造目标化合物。

一个实例是含 SiH 的有机聚硅氧烷与含 SiOH 的有机硅化合物之间的酸或碱催化脱氢缩合作用。但是，该反应常伴以相当程度的平衡作用及反应物聚合物主链的部分碎裂，因此所得产品就结构而言是不均匀的。此外，上述目标化合物合成所需的硅烷醇受限的稳定性及工

业可获取性为另一缺点，所以此处基于贵金属催化剂的类似过渡金属催化的脱氢缩合也不能提供任何工业上满意的变通方法。在后面的方法中，另一缺点是，由于其回收工作如果完全的话需要大成本而且又高度不方便，因此所用贵金属将留存在产品内，这将会导致所述产品在进一步加工或使用上诸多不受欢迎的影响。

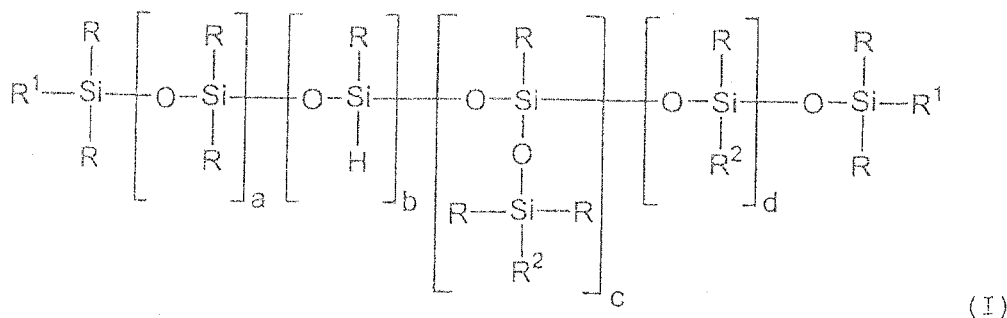
在 US 2003/0139287 中，由 Deforth 及 Mignani 所教导的方法提供了可能的变通方法。这里，含 SiH 的有机聚硅氧烷与硅烷醇-封端的聚二甲基硅氧烷进行硼-催化的消除氢的交联反应，生成了硅氧烷弹性体。原则上，该方法也应可转变为用于开始时所指出的目标化合物的合成。但是该作者所偏爱使用的硼催化剂，尤其是三（五氟苯基）硼迄今尚未被工业界所广泛采用，因此较为昂贵。还有，所用催化剂留存在反应产物内，基于上述理由，这种情形也不受欢迎。

在 US 2004/0127668 及 Polymer Preprints 2004, 45 (1), 635 中 Rubinsztajn 和 Cella 描述了相似的方法。其中，在路易氏酸催化下，含 SiH 的硅烷或硅氧烷相互反应，消除挥发性烃基，同时形成 Si-O-Si 键。但是该方法的缺点是，所用的催化剂（例如：FeCl₃、AlCl₃、ZnCl₂、ZnBr₂ 或 BF₃）或因不溶于硅氧烷而活性低，或例如优选使用的三（五氟苯基）硼极为昂贵，而且在反应结束时所述催化剂同样仍留存在反应产物内。

发明内容

因此，本发明的目的是提供一种方法，该方法不存在上述缺点，而且又能够选择性地合成尤其是由诸如乙烯基二甲基甲硅烷氧基的三有机甲硅烷氧基以梳状方式官能化的线性有机聚硅氧烷。该目的通过本发明可以实现。

本发明提供了一种制备具有三有机甲硅烷氧基的以下通式的有机聚硅氧烷的方法：



其中 R 是具有 1 至 18 个碳原子、一价的、SiC 键合的任选取代的烃基，

R^1 是 R 或 R^3 ，且

R^2 是 R 或 R^3 ，优选 R^3 ，其中

R^3 是每个基具有 2 至 8 个碳原子、含脂族碳-碳双键端基的一价的 SiC 键合的烃基，

a 是 0 至 1000 的整数，优选 80 至 500，更优选 100 至 200，

b 是 0 至 100 的整数，优选 0 至 50，更优选 0 至 10，特别优选为 0，

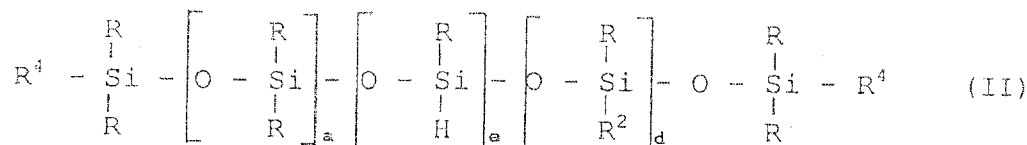
c 是 1 至 100 的整数，优选 1 至 10，更优选 1 至 6，特别优选为 2 至 4，

d 是 0 至 100 的整数，优选 0 至 10，更优选为 0，

该方法包括：

(a) 在第一步骤中，

在选自以下组中的催化剂 (B)：元素周期表 VIII 族过渡金属及其化合物存在下，及任选在助催化剂 (K) 存在下，使具有 SiH 基团并具有以下通式的有机聚硅氧烷 (A)



与水 (C) 反应,

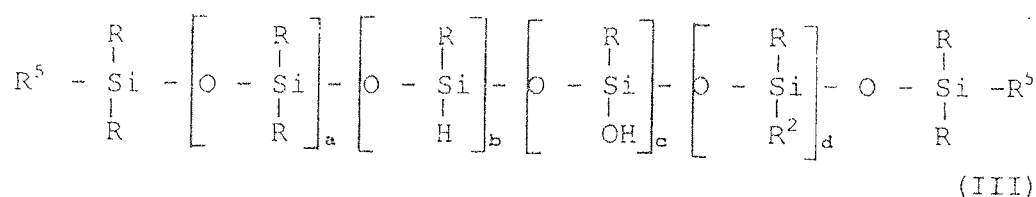
其中

a 为 b+c 之和, 并且是 1 至 200、优选 1 至 60、更优选 1 至 16、特别优选 1 至 4 的整数,

R⁴ 是 R 或氢原子, 且

R、a、b、c 及 d 的定义各自与以上所述相同,

以生成具有以下通式的中间产物:



其中

R⁵ 是 R 或 HO 基,

且 R、a、b、c 及 d 的定义与以上所述相同,

及

(b) 在第二步骤中,

使该具有 SiOH 基团及由此制得的中间产物与硅烷 (D) 反应, 该硅烷具有对 SiOH 基团有反应性的基团。

在本发明的上下文中, 对于通式 (I)、(II) 及 (III) 应了解的是, 在通式 (I) 及 (III) 中各种情况下以指数 a、b、c 及 d 或在通式 (II) 中 a、e 及 d 所规定的单元可以在有机聚硅氧烷分子内以任何方式分布, 例如: 嵌段或无规。

R 基的实例是烷基, 例如: 甲基、乙基、正丙基、异丙基、1-正丁基、2-正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基或叔戊基、己基如正己基、庚基如正庚基、辛基如正辛基及异辛基, 如 2,2,4-三甲基戊基、壬基如正壬基、癸基如正癸基、十二基如正十二基、十八基如正十八基; 环烷基, 如: 环戊基、环己基、环庚基及甲基环己

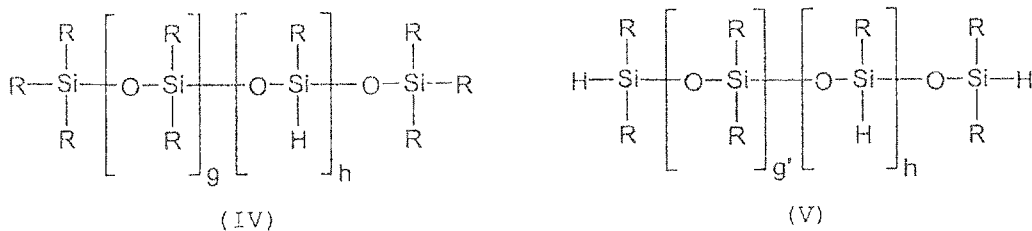
基；芳基，如：苯基、萘基、蒽基及菲基；烷芳基，如：邻-、间-及对-甲苯基、二甲苯基及乙苯基；及芳烷基，如：苯甲基及 α -和 β -苯乙基。

取代的 R 基的实例是：卤烷基，例如：3,3,3-三氟-正丙基、2,2,2,2',2',2'-六氟异丙基及七氟异丙基，及卤芳基，例如：邻-、间-及对-氯苯基。

R 基优选具有 1 至 6 个碳原子的一价烃基，特别优选甲基及苯基。

R³ 基的实例是烯基，例如：乙烯基、5-己烯基、环己烯基、1-丙烯基、烯丙基、3-丁烯基及 4-戊烯基。优选 R³ 基为乙烯基。

在加工步骤 (a) 中，所用具有 SiH 基团的有机聚硅氧烷 (A) 优选具有以下通式：



其中

g 为 40 至 1000，优选 80 至 500，更优选 100 至 200，

g' 为 38 至 1000，优选 78 至 500，更优选 98 至 200，

h 为 1 至 6，优选 2 至 4，且

R 的定义如上。

所用有机聚硅氧烷(A)在 25°C 温度下的平均粘度为 10 至 100,000 mm²/s，优选 25 至 10,000mm²/s，更优选 50 至 1,000mm²/s。

所用的有机聚硅氧烷 (A) 是商业产品，或可以用有机硅化学中常用的方法制得。

在反应步骤 (a) 中用作组分 (B) 的元素周期表 VIII 族的过渡金属或其化合物优选铂族金属或其化合物，更优选为钌、铑、铱、钯及铂或其化合物。

在本发明的方法中，反应步骤(a)中所用催化剂(B)可以以固体、水溶液或溶解于有机溶剂内的溶液使用，或粘接在载体材料上。优选催化剂(B)被粘接在载体材料上。

原则上，目前现有技术用于此目的合适的载体材料全部是无机或有机聚合物，例如： SiO_2 、 Al_2O_3 、矾土、活性炭或有机树脂。催化剂载体材料优选活性炭或 Al_2O_3 ，在此情况下，优选组分(B)为钨/活性炭、钨/ Al_2O_3 及钨/活性炭，尤其优选钨/活性炭。

所用催化剂(B)的量取决于有机聚硅氧烷(A)中所含SiH基团的数量。以金属元素计算及所用有机聚硅氧烷(A)的总重量计，催化剂(B)的用量优选为10至10,000ppm，更优选20至1000ppm，特别优选50至500ppm。

所用催化剂(B)为商业产品，或可以用有机金属化学中常用的方法制得。

优选在反应结束后或在本发明方法结束时将粘接于载体材料上的催化剂通过过滤再度除去，及任选地加以再利用或回收。

本发明方法中任选使用的助催化剂(K)是质子的、氢化物的或氧化还原不稳定的化合物。合适助催化剂(K)的实例是有机酸，例如：甲酸、乙酸、草酸、柠檬酸和抗坏血酸，及低分子量的有机硅氢化物，例如：三甲基硅烷、三乙基硅烷及四甲基二硅氧烷。

优选的助催化剂(K)是：甲酸、乙酸、草酸、抗坏血酸、三乙基硅烷及四甲基二硅氧烷，更优选为甲酸、草酸、抗坏血酸、三乙基硅烷及四甲基二硅氧烷，特别优选为甲酸、三乙基硅烷及四甲基二硅氧烷。

所述助催化剂(K)的用量取决于所用催化剂(B)的量。以所用催化剂(B)中100摩尔%的金属元素计，所述助催化剂(K)的用量优选为25至1000摩尔%，更优选50至500摩尔%，尤其优选100至250摩尔%。

在本发明的方法中，还可额外使用助催化剂 (K)。当所用有机聚硅氧烷 (A) 是具有通式 IV 及 V 的那些聚硅氧烷时，优选额外使用助催化剂 (K)；当所用有机硅氧烷 (A) 具有通式 IV 时，优选额外使用助催化剂 (K)，因为这样可以大幅缩短反应时间，尤其是在使用具有通式 IV 的较低 SiH 官能度的化合物时。

在本发明方法中，所用组分 (C) 可以是任何水，优选为软水、蒸馏水及纯化水 (aqua purificata)，尤其优选为软水。

组分 (C) 的用量取决于有机聚硅氧烷 (A) 中存在的 SiH 基团的数量。以有机聚硅氧烷 (A) 内存在的 SiH 基团计，优选所用的组分 (C) 为等摩尔量或超量。

水的用量优选 100 至 200 摩尔%、更优选 100 至 150 摩尔%、尤其优选 100 至 120 摩尔%，以有机聚硅氧烷 (II) 中存在的每 100 摩尔%的 SiH 计。

在本发明方法中，反应步骤 (a) 优选在温度为 -10°C 至 $+150^{\circ}\text{C}$ 、更优选在 $+10^{\circ}\text{C}$ 至 100°C 、尤其优选 $+25^{\circ}\text{C}$ 至 $+80^{\circ}\text{C}$ 范围内进行。

举例来说，为均化反应混合物或降低反应混合物的粘度，实施本发明方法的反应步骤 (a) 可在含有或不含溶剂 (E) 的情况下进行，优选含有溶剂。

如果存在溶剂 (E)，优选溶剂 (E) 为极性有机溶剂，该溶剂可增加水对有机聚硅氧烷相的相容性，但其本身不与有机聚硅氧烷 (A) 中的 SiH 基团或对 SiOH 基团有反应性且存在于硅烷 (D) 中的基团反应。合适溶剂的实例是：四氢呋喃、二噁烷及二甲氧基乙烷，优选四氢呋喃或二噁烷。

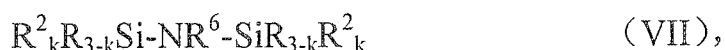
如果使用溶剂 (E)，优选溶剂 (E) 的用量为每 100 重量份所用有机聚硅氧烷 (A) 的 1 至 500 重量份，更优选 5 至 200 重量份，尤其优选为 10 至 100 重量份。

在本发明方法的反应步骤 (a) 结束后，所得反应产物可用目前

已知的任何处理步骤加以纯化和/或分离。举例来说，必要时可在反应后任选在减压下通过蒸馏除去挥发性组分及任何用过的溶剂，以及通过过滤除去粘接在载体材料上的催化剂。

根据本发明反应步骤 (a) 所用的组分 (A)、(B) 及任选的 (K) 和任选的 (E) 可以各自是一种组分，或至少两种特殊组分的混合物。

在第二加工步骤 (b) 中，所用对 SiOH 基团有反应性的基团的硅烷 (D) 优选为具有以下通式的那些硅烷：



其中

X 是氢原子、氯原子或具有通式 -OH、-OR、或 -NR⁶₂ 的基团，优选为氯原子或具有通式 -OR 的基团，

其中 R⁶ 为 R 或氢原子，

R 及 R² 各自定义如上所述，且

K 等于 1、2 或 3。

组分 (D) 优选包括通式 (VI) 或 (VII) 的硅烷，其中 k 是 1，R 是甲基且 R² 是乙烯基。

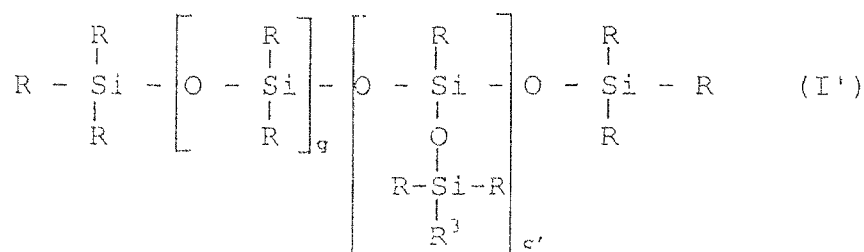
特别优选组分 (D) 为乙烯二甲基氯硅烷、乙烯基乙氧基硅烷及乙烯二甲基二硅氮烷。

所用硅烷 (D) 是商业产品，或可以用有机硅化学中的常用方法制得。

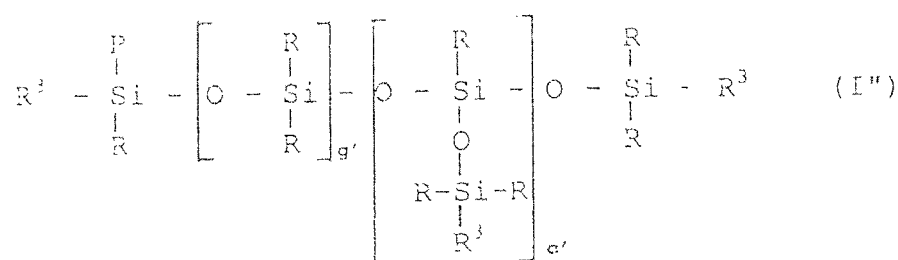
依照本发明使用的组分 (D) 在各种情况下可以是一种组分，或至少两种特殊组分的混合物。

组分 (D) 的用量取决于具有通式 (III) 的中间产物中存在的 SiOH 基团的量。以具有通式 (III) 的中间产物中的 SiOH 基团计，组分 (D) 的用量优选为等摩尔或超量。以具有通式 (III) 的中间产物中每 100 摩尔%的 SiOH 基团计，组分 (D) 的用量优选为 100 至 150 摩尔%，更优选 100 至 120 摩尔%，尤其优选为 100 至 110 摩尔%。

得到的含三有机甲硅烷氧基的有机聚硅氧烷优选具有以下通式：



或



其中 R、R³、g 及 g' 的定义各自与上述的相同，且 c' 为 1 至 6，优选 2 至 4。

在本发明方法的反应步骤 (b) 中也可以使用促进反应的其它助剂 (F)。合适助剂的实例是：辅助碱，例如：无机酸或有机酸的碱金属或碱土金属盐，例如：Na₃PO₄、Na₂HPO₄、NaH₂PO₄、Na₂CO₃、NaHCO₃ 或 NaOAc，及有机胺（例如：三乙基胺、乙基二异丙基胺、吡啶、咪唑、DABCO 或 DBN），以及缩合催化剂，例如：有机酸（例如：甲酸或乙酸）、部分磷酸酯与磷酸酯及其混合物（例如：磷酸二丁酯）、过渡族 I 至 VII 的过渡金属及其化合物，及铝、锡或铋的化合物。

按照本领域技术人员的已知方式，助剂 (F) 的使用、种类及数量取决于反应步骤 (b) 中所用硅烷 (D) 的性质及形成的反应机理。举例来说，如果使用具有通式 (IV) 的氯硅烷，则以每 100 摩尔%所用硅烷 (D) 计使用 100 至 120 摩尔%的一种上述辅助碱是有利的。相反地，举例来说，使用具有通式 (VII) 的二硅氮烷通常需要使用以组分 (D) 的量计为 10 至 10,000ppm 重量的相应的氯硅烷，或无

机酸或有机酸，例如：HCl 或对-甲苯磺酸。此外，如果使用具有通式(VI)的烷氧基硅烷，通过使用以组分(D)的量计为 10 至 10,000ppm 的有机胺可加速反应步骤 (b)。

在本发明的方法中，实施第二反应步骤 (b) 的温度范围优选-20 至+200°C，更优选 0 至 150°C，尤其优选 30 至 120°C。

实施本发明方法第二反应步骤 (b) 可在含有或不含溶剂 (E) 的情况下进行。该溶剂可以是 (E) 型或包括不同于 (E) 的溶剂。

举例来说，为降低粘度以获得较佳的可搅拌性或均化反应混合物，如果溶剂 (G) 存在，则优选该溶剂为惰性溶剂，即，不与具有通式 (III) 的中间产物内的 SiOH 基团反应，或不与存在于硅烷 (D) 中且对 SiOH 基团具有反应性的基团反应的溶剂。适当溶剂的实例是：四氢呋喃、二噁烷、甲苯、丙酮及二甲氧基乙烷，优选四氢呋喃。

在本发明的方法中也可以使用其它物质 (H)，该物质 (H) 不直接参与加工步骤 (a) 及 (b) 中的反应，也不会对反应的过程产生不利影响。

这种其它物质 (H) 的实例是：乳化剂、相转移催化剂、防腐剂、抗微生物物质，例如：杀菌剂、杀真菌剂或杀藻剂，香味剂、气味抑制或气味减少物质、消泡剂、流变调节剂、染料、颜料、氧化还原稳定剂、阻燃剂、光稳定剂及热稳定剂。在本发明方法中，优选不使用其它物质 (H)。

本发明反应步骤 (b) 中所用组分可以各自是一种组分，或至少两种特殊组分的混合物。

在本发明方法的反应步骤 (b) 结束后，所得反应产物可用目前已知的任何加工方法进行分离或纯化。举例来说，必要时可在反应后任选在减压下通过蒸馏除去挥发性组分及任何用过的溶剂，以及通过过滤除去粘接在载体材料上的催化剂。

本发明的方法可采用带有催化剂 (B) 的中间移除和/或反应产物

分离的两段反应来进行，或采用两段一罐（one-pot）式反应。

此外，本发明方法可以按照均匀的单相反应、多相反应或在分散体如微乳液或巨乳液中进行。优选为进行均匀的单相反应。

如果该方法以非优选的两相反应的方式进行，则例如应以制备平均颗粒尺寸<500 微米的方式确保彼此不相混溶的相获致非常好的均匀化，且产生大的内反应表面。原则上，反应相的强烈混合可借助于现有技术的所有混合系统进行，例如全部类型的搅拌器、高速搅拌器，如 Ultra-Turrax[®]商标的商业产品，或借助于超音波探针或浴器，或例如在连续反应时具有静态或移动的混合部件的类似的高速分散机系统。

当该方法同样非优选地在分散体中进行时，会因此而存在乳化剂或表面活性剂，如非离子性、阴离子型、阳离子型或两性乳化剂型，在此情况下所述分散体可以以本领域技术人员已知的任何方式制得。

在本发明的方法中，所用组分以已知的方式混合并彼此反应。

根据本发明在反应步骤（a）中所用的组分可依照任何顺序彼此混合、进料至反应中和/或反应。但是，在强烈放热的反应中，优选将任选与组分（E）的混合物的组分（C）计量加入由组分（A）、（B）、任选的（K）与任选的（E）及任选的（H）所组成的混合物中。

在反应步骤（b）中，优选将任选与组分（G）的混合物的组分（D）计量加入具有通式（III）的中间产物及组分（F）中，组分（F）可以任选地存在于与组分（E）、（G）和/或（H）的混合物中。

本发明方法优选在环境大气的压力、即例如 900 至 1100hPa 下进行，但也可在较高及较低的压力下进行。

本发明的方法可采用间歇、半连续或完全连续地在适宜的反应器系统内进行，例如：间歇反应器、间歇反应器组（battery）、环管反应器、流管、管式反应器、微反应器、离心泵及其任意组合。

本发明方法可以另外接着进行任何进一步的加工步骤，据此可以调整通过本发明方法得到的有机聚硅氧烷的所需性能。原则上，该加

工步骤的实施与现有技术是相符合的，并且是按照本领域技术人员的已知方式进行的。

本发明方法的优点在于实施简单且成本低。

本发明方法的特别优点在于定量实施、选择性极高及基本上无副反应。因此，所要求的特别是由诸如乙烯基二甲基甲硅烷氧基的三有机甲硅烷氧基以梳状方式官能化的线性有机聚硅氧烷可以高收率及高纯度地得到。

本发明方法的另一优点在于反应步骤 (a) 中所用的催化剂 (B) 可通过过滤简单地实际上完全移除，因而反应产物内没有留存不需要的催化剂。此外，经回收的催化剂可逐渐恢复(work up)并被再利用，和/或回馈至有用材料的循环系统中。所以本发明方法可持续地与环境共存且节省资源。

本发明方法的其它优点在于用途广泛且同样适于连续式及间歇式工艺。

除另有说明外，在以下实施例中，所有份数及百分数均基于重量。再者，所有粘度数据是以 20℃ 为基准。除另有说明外，以下实施例是在环境大气的压力下，即约 1000hPa 及室温，即约 20℃ 的温度下进行，或在无需加热或冷却的室温下混合反应物时所建立的温度下进行。

具体实施方式

实施例 1

将 2 克水及 100 克由三甲基甲硅烷氧基、二甲基甲硅烷氧基及氢甲基甲硅烷氧基单元组成、活性氢含量为 0.085%、粘度为 95 mm²/s 的线性硅氧烷溶解于 70 克四氢呋喃中，并混以 0.25 克钯/活性炭 (Pd/C, 10 重量%的钯)。将该混合物加热至 70℃ 并在此温度下搅拌 5 小时，其间释放出了氢。之后，在完全真空中在 80℃ 的温度下通过

蒸馏将所有挥发性组分移除，并通过过滤除去催化剂。得到的是粘度为 $130 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、硅烷醇基含量为 84.9 毫摩尔/100 克的无色澄清的产品。经 NMR 核磁共振光谱分析结果确认，定量形成了侧向键合在硅氧烷主链上的硅烷醇基（ ^{29}Si NMR: δ =约-56 至-58ppm）。

将 100 克由此制得的硅氧烷及 11.14 克（93.5 毫摩尔）三乙胺溶解在 50 克四氢呋喃内。随后，将该混合物冷却至 15°C ，并在良好搅拌下混以 9.68 克（89.25 毫摩尔）三甲基氯硅烷。该添加结束后，将该反应混合物加热至回流温度（约 70°C ），并在此温度下搅拌 60 分钟。随后，在完全真空内在 80°C 温度下通过蒸馏将所有挥发性组分移除，并通过过滤除掉铵盐。得到的是粘度为 $145 \text{ mm}^2/\text{s}$ 的无色澄清的油状物。经核磁共振光谱分析确认了产品的形成，该产品具有侧向键合到硅氧烷主链上的三甲基甲硅烷氧基（ ^{29}Si NMR: δ =约-65.5 至-66.5ppm），且该产品不含经由 T 单元桥联的聚合物链（ ^{29}Si NMR: δ =约-67 至-69ppm）。

实施例 2

将 4.6 克水及 400 克由三甲基甲硅烷氧基、二甲基甲硅烷氧基及氢甲基甲硅烷氧基单元组成、活性氢含量为 0.051%、粘度为 $250 \text{ mm}^2/\text{s}$ 的线性硅氧烷溶解于 280 克四氢呋喃中，并混以 1.04 克钯/活性炭（Pd/C，10 重量%的钯）及 0.104 克三乙基硅烷。在室温下搅拌混合物，其间反应混合物缓慢升温至约 30°C 并放出氢。在该轻度放热反应减弱（abate）后，在 30°C 温度下继续搅拌 1 小时，随后将其加热至回流温度（约 70°C ），在该温度下使该反应继续进行 4 小时。之后，在完全真空内在 80°C 下通过蒸馏将所有挥发性组分移除，并通过过滤除掉催化剂。得到的是粘度为 $290 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、硅烷醇基含量为 50.9 毫摩尔/100 克的无色澄清的产品。经核磁共振光谱分析确认定量形成了侧向键合在硅氧烷主链上的硅烷醇基。

将 100 克由此制得的硅氧烷及 16.24 克（160.5 毫摩尔）三乙胺溶解在 100 克四氢呋喃内。随后，将该混合物冷却至 10℃并在良好搅拌下混以 14.76 克（122.3 毫摩尔）乙烯基二甲基氯硅烷。该添加结束后，将该反应混合物加热至回流温度（约 75℃），并在此温度下继续搅拌 60 分钟。随后，在完全真空内在 80℃下通过蒸馏将所有挥发性组分移除，并通过过滤除掉铵盐。得到的是粘度为 315 mm²/s、乙烯基含量为 51 毫摩尔/100 克的无色澄清的油状物。

实施例 3

将 13.4 克水及 625 克由氢二甲基甲硅烷氧基、二甲基甲硅烷氧基及氢甲基甲硅烷氧基单元组成、活性氢含量为 0.084%、粘度为 230 mm²/s 的线性硅氧烷溶解于 560 克四氢呋喃中，并混以 2.09 克钯/活性炭（Pd/C，10 重量%的钯）。在室温下搅拌该混合物，此期间反应混合物缓慢升温至约 30℃并放出氢。在该轻度放热反应减弱后，在 30℃温度下继续搅拌 1 小时，随后将其加热至回流温度（约 70℃），并在该温度下使该反应继续进行 2 小时。之后，在完全真空内在 80℃下通过蒸馏将所有挥发性组分移除，并通过过滤除掉催化剂。得到的是粘度为 285 mm²/s、硅烷醇基含量为 84.1 毫摩尔/100 克的无色澄清的产品。经核磁共振光谱分析确认定量形成了封端及侧向键合在硅氧烷主链上的硅烷醇基。

将 600 克由此制得的硅氧烷及 64 克（632.5 毫摩尔）三乙胺溶解在 300 克四氢呋喃内。随后，将该混合物冷却至 10℃并在良好搅拌下混以 58.18 克（483 毫摩尔）乙烯基二甲基氯硅烷。该添加结束后，将该反应混合物加热至回流温度（约 80℃），并在此温度下继续搅拌 60 分钟。随后，在完全真空内在 100℃下通过蒸馏将所有挥发性组分移除，并通过过滤除掉铵盐。得到的是粘度为 325 mm²/s、乙烯基含量为 83.9 毫摩尔/100 克的无色澄清的油状物。

实施例 4

将 5.3 克水及 250 克由氢二甲基甲硅烷氧基、二甲基甲硅烷氧基及氢甲基甲硅烷氧基单元组成、活性氢含量为 0.084%、粘度为 230 mm²/s 的线性硅氧烷溶解于 225 克四氢呋喃中，并混以 0.85 克钯/活性炭 (Pd/C, 10 重量%的钯) 及 37 毫克甲酸。在室温下搅拌该混合物，此期间反应混合物缓慢升温至约 30°C 并放出氢。在该轻度放热反应减弱后，在 30°C 温度下继续搅拌 1 小时，随后将其加热至回流温度 (约 70°C)，并在该温度下使该反应继续进行 2 小时。之后，在完全真空内在 80°C 下通过蒸馏将所有挥发性组分移除，并通过过滤除掉催化剂。得到的是粘度为 294 mm²/s、硅烷醇基含量为 84.0 毫摩尔/100 克的无色澄清的产品。经核磁共振光谱分析确认定量形成了终端及侧向键合在硅氧烷主链上的硅烷醇基。

将 200 克由此制得的硅氧烷混以 31.1 克 (168.1 毫摩尔) 双乙烯基二甲基硅氮烷及 0.03 克乙烯基二甲基氯硅烷，并加热至 120°C。在此温度下搅拌该混合物 4 小时。随后添加 3.5 克水，并在完全真空内在 120°C 下通过蒸馏将所有挥发性组分移除。得到的是粘度为 315 mm²/s、乙烯基含量为 83.5 毫摩尔/100 克的无色澄清的油状物。

比较例

将 110 克由三甲基硅氧基、二甲基硅氧基及氢甲基硅氧基单元组成、活性氢含量为 0.028%、粘度为 430 mm²/s 的线性硅氧烷冷却至 0°C，并在此温度下混以 0.121 克 10% 浓度的 KOH 水溶液及 4.712 克 (46.2 毫摩尔) 乙烯基二甲基硅烷醇。在此温度下搅拌该混合物 3 小时，加热至 100°C 并使其继续反应 2 小时。随后，添加 0.014 克乙酸 (100%)，并在完全真空内在 130°C 下通过蒸馏将所有挥发性组分移除。经过滤后得到的是粘度为 150 mm²/s 的澄清无色产品。该反应产物经核磁共振光谱分析确认形成了由三甲基甲硅烷氧基、乙烯基二甲

基甲硅烷氧基、二甲基甲硅烷氧基及（环-三硅氧烷基）二甲基甲硅烷氧基单元组成的聚合物的混合物。相反，仅观察到所需（乙烯基二甲基甲硅烷氧基）甲基甲硅烷氧基单元较低程度的形成。

实施例 5

将 1.1 克水及 100 克由三甲基甲硅烷氧基、二甲基甲硅烷氧基及氢甲基甲硅烷氧基单元组成、活性氢含量为 0.051%、粘度为 245 mm²/s 的线性硅氧烷溶解于 70 克四氢呋喃中，并混以 0.26 克钯/活性炭（Pd/C，10 重量%的钯）。此外，将依照表 1 内所列等摩尔量（以钯/活性炭内金属钯的量计）的助催化剂添加到反应混合物中。在室温下搅拌反应混合物，此期间该反应混合物缓缓升温至约 25 至 30℃ 并放出了氢。之后，加热混合物至回流温度（约 70℃），并在此温度下继续反应 2 小时，此间经由核磁共振光谱仪监控相对于 SiH 的反应转化率（参阅表 1）。之后，在完全真空内在 80℃ 下通过蒸馏将所有挥发性组分移除，并通过过滤除掉催化剂。得到的是无色澄清的产品，该产品具有侧向键合在硅氧烷主链上的硅烷醇基。

表 1

	5a	5b	5c	5d	5e	5f
助催化剂	-	甲酸	乙酸	草酸二水合物	三乙基硅烷	四甲基二硅氧烷
量（毫克）	-	11.3	14.6	30.8	26.0	16.4
1 小时/30℃ 后的转化率	34%	87%	49%	72%	62%	83%
1 小时/70℃ 后的转化率	65%	100%	91%	100%	85%	100%
2 小时/70℃ 后的转化率	87%	100%	98%	100%	100%	100%
产品粘度[mm ² /s]	305	315	310	314	316	318
产品中 SiOH 的含量 [毫摩尔/100 克]	44.3	51.1	51.0	50.8	51.0	50.9

在各个实例中将 100 克依照 5b、5d、5e 或 5f 所制得的硅氧烷及 16.24 克 (160.5 毫摩尔) 三乙胺溶解于 100 克四氢呋喃中。随后, 将反应混合物冷却至 10°C, 并在良好搅拌下混以 14.76 克 (122.3 毫摩尔) 乙烯基二甲基氯硅烷。添加结束后, 将该反应混合物加热至回流温度 (约 75°C), 并在此温度下继续搅拌 60 分钟。随后, 在完全真空中在 80°C 下通过蒸馏将所有挥发性组分移除, 并通过过滤除掉铵盐。得到的是平均粘度为 310 mm²/s、乙烯基含量为 50.9 毫摩尔/100 克的无色澄清的油状物。

实施例 6

将 1.7 克水及 100 克由三甲基甲硅烷氧基、二甲基甲硅烷氧基及氢甲基甲硅烷氧基单元组成、活性氢含量为 0.085%、粘度为 95 mm²/s 的线性硅氧烷溶解于 65 克四氢呋喃中, 并混以 0.125 克钯/活性炭 (Pd/C, 10 重量%的钯) 及 28 毫克甲酸。将该混合物加热至 70°C 并在此温度下搅拌 3 小时, 此期间释放出了氢。之后, 在完全真空中在 80°C 下通过蒸馏将所有挥发性组分移除, 并通过过滤除掉催化剂。得到的是粘度 126 mm²/s、硅烷醇基含量 84.7 毫摩尔/100 克的无色澄清的产品。经核磁共振光谱分析确认定量形成了侧向键合在硅氧烷主链上的硅烷醇基。

将 100 克由此制得的硅氧烷混以 14.19 克 (122.3 毫摩尔) 乙烯基二甲基甲氧基硅烷及 0.9 克 (12.2 毫摩尔) 丙邻二胺。随后将反应混合物加热至 120°C, 并在此温度下搅拌 3 小时。之后, 在完全真空中在 120°C 下通过蒸馏将所有挥发性组分移除。得到的是粘度为 130 mm²/s、乙烯基含量为 84.1 毫摩尔/100 克的无色澄清的油状物。