

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利申请公开说明书

C07F 7/10
C07F 7/18 C08G 77/06
C08G 77/18 C09D183/06
C09J 11/00

[21] 申请号 98114713.5

[43]公开日 1998年12月23日

[11] 公开号 CN 1202491A

[22]申请日 98.6.12

[30]优先权

[32]97.6.17 [33]DE[31]19725516.7

[32]97.9.30 [33]DE[31]19742974.2

[71]申请人 希尔斯股份公司

地址 联邦德国马尔

[72]发明人 P·詹内尔 A·弗玲斯 J·蒙基维茨
M·霍恩 B·斯坦克

[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 王景朝

权利要求书 13 页 说明书 20 页 附图页数 0 页

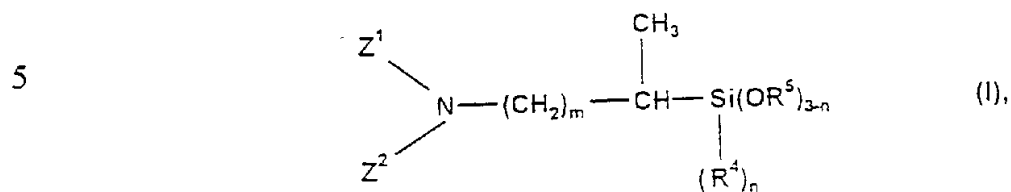
[54]发明名称 N-[ω -(甲基), ω -(甲硅烷基)]烷基-N-有机羧酰胺、其低聚和缩聚含硅化合物、其制备方法和用途

[57]摘要

本发明涉及 N-[ω -(甲基), ω -(甲硅烷基)]烷基-N-有机羧酰胺, 其低聚或缩聚含硅化合物, 或相应的单体、低聚和缩聚含硅化合物的混合物, 包括它们作为粘合促进剂和表面涂料的用途。本发明还涉及, 第一, 通过在含铈催化剂的存在下进行氢化硅烷化反应来制备 N-[ω -(甲基), ω -(甲硅烷基)]烷基-N-有机羧酰胺的方法, 以及第二, 以 N-[ω -(甲基), ω -(甲硅烷基)]烷基-N-有机羧酰胺为原料通过受控水解制备低聚或缩聚含硅化合物或其混合物的方法。

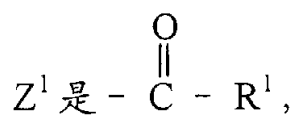
权 利 要 求 书

1. 通式 I 的 N-[ω-(甲基), ω-(甲硅烷基)] 烷基-N-有机羧酰胺:



其中

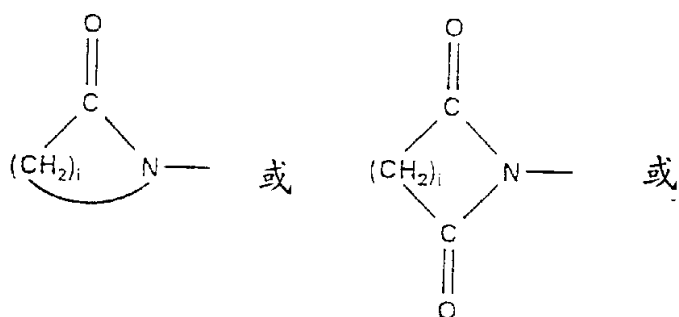
10



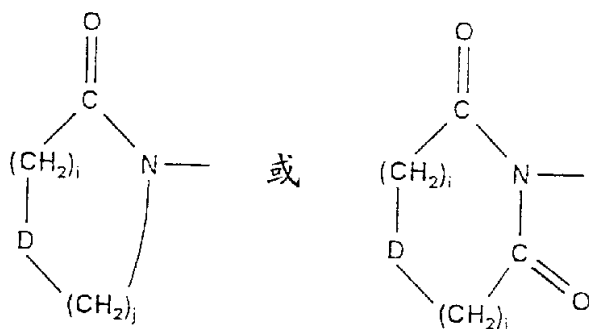
15

Z^2 是 R^2 或 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}^3$, 或者
 Z^1 和 Z^2 桥连形成下式所示的环

20



25



30



其中D是HN-、O-、S-、SO-或SO₂-基团，i和j可以相同或不同，是0-7的整数，环的大小是≤9，

R¹、R²、R³、R⁴和R⁵可以相同或不同，各自可为氢原子或含1-8个碳原子的直链、支化或环状的烷基基团，或含6-10个碳原子的芳基基团，R⁵可以是氢原子或含1-8个碳原子的直链、支化或环状的烷基基团，或含6-10个碳原子的芳基基团，以及

m是0-16的整数，及

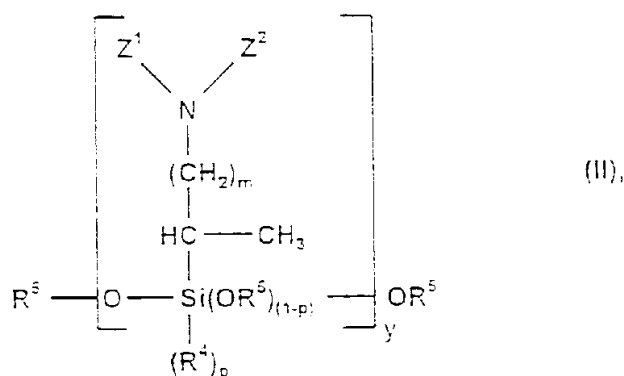
n是0-3的整数，

但式I中m为1的非环状化合物及N-1-(三乙氧基甲硅烷基)

10 乙基-2-吡咯烷酮除外。

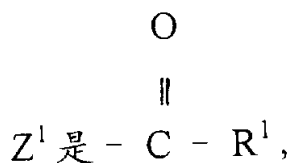
2. 通式II的低聚含硅化合物：

15

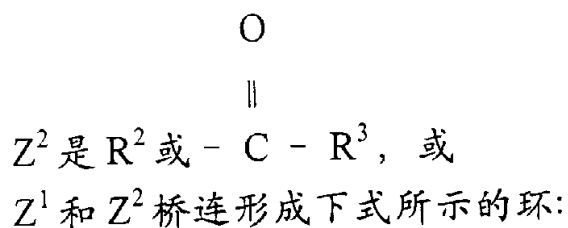


20

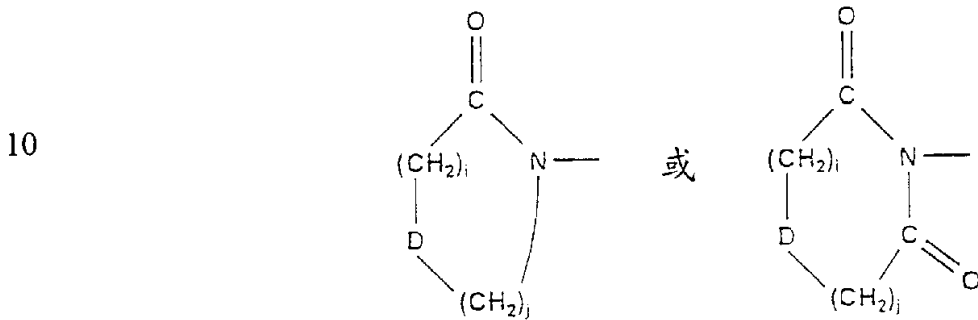
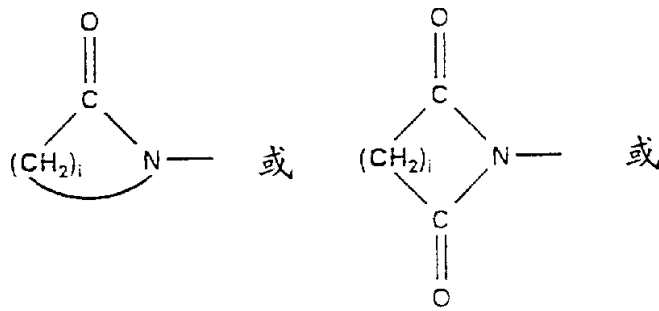
其中



25



30



15 式中D是HN -、O -、S -、SO - 或 SO₂ - 基团，i和j可以相同或不同，是0 - 7的整数，且
环的大小是 ≤ 9，

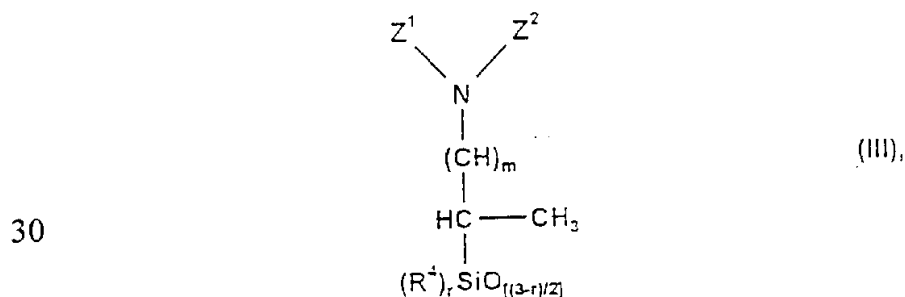
20 R¹、R²、R³、R⁴和R⁵可以相同或不同，各自可为氢原子或含1 - 8个碳原子的直链、支链或环状的烷基基团，或含6 - 10个碳原子的芳基基团，R⁵可为氢原子或含1 - 8个碳原子的直链、支链或环状烷基基团或含6 - 10个碳原子的芳基基团，

m是0 - 16的整数，

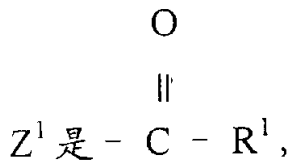
p是0或1，

y是2 - 50的整数，

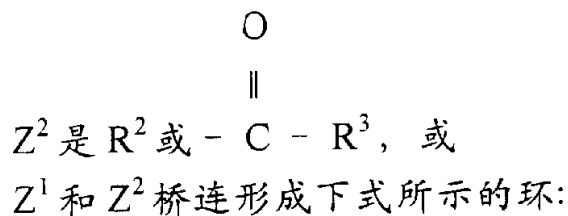
25 或通式 III 的缩聚含硅化合物：



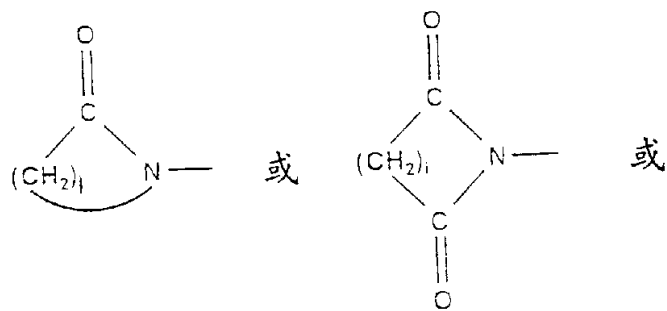
其中



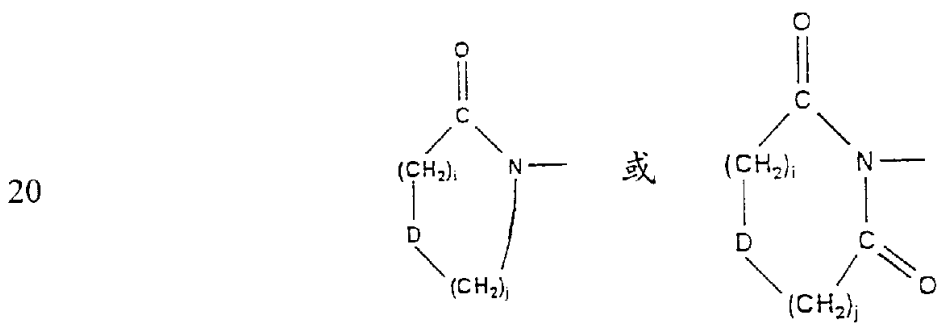
5



10



15



20

式 中 D 是 HN -、O -、S -、SO - 或 SO₂ - 基团, i 和 j 可以相
同或不同, 是 0 - 7 的整数, 且

环的大小是 ≤ 9 ,

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 可以相同或不同, 各自可为氢原子或含 1 - 8 个
碳原子的直链、支链或环状烷基基团, 或含 6 - 10 个碳原子的芳基基团,
m 是 0 - 16 的整数,

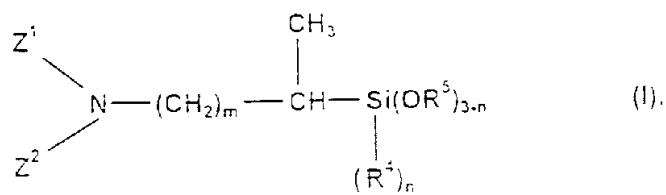
r 是整数 0 或 1,

但式 III 中 m 为 1 的化合物, 即就 Z^1 和 Z^2 而言是非环状的那些化合
物除外。

30

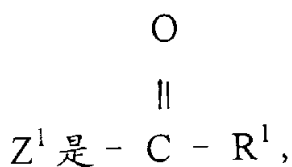
3. 通式 I 的 N-[ω-(甲基), ω-(甲硅烷基)] 烷基-N-有机羧酰胺:

5

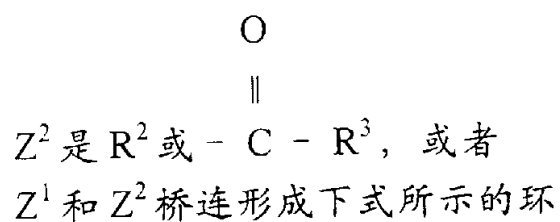


其中

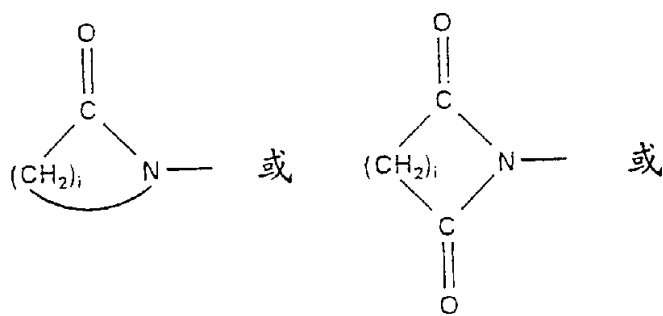
10



15

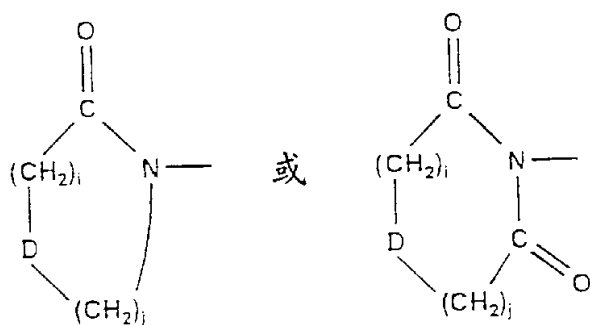


20



25

30



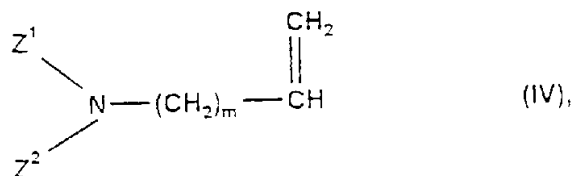
其中 D 是 HN -、O -、S -、SO - 或 SO₂ - 基团，i 和 j 可以相同或不同，是 0 - 7 的整数，环的大小是 ≤ 9，

R¹、R²、R³、R⁴ 和 R⁵ 可以相同或不同，各自可为氢原子或含 1 - 8 个碳原子的直链、支化或环状的烷基基团，或含 6 - 10 个碳原子的芳基基团，R⁵ 可以是氢原子或含 1 - 8 个碳原子的直链、支化或环状的烷基基团，或含 6 - 10 个碳原子的芳基基团，以及

m 是 0 - 16 的整数，及

n 是 0 - 3 的整数，

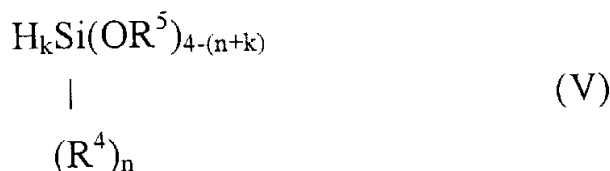
该化合物可通过下述方法制得，即在载于活性炭载体上的金属铑催化剂或铑和铂混合催化剂的存在下使通式 IV 的 ω - 亚烷基羧酰胺：



15

式中 Z¹、Z²、R¹、R²、R³ 和 m 的定义与上面式 I 中相应符号的定义相同，与通式 V 的氢化硅烷反应：

20



式中 R⁴ 和 R⁵ 的定义与上述式 I 中的定义相同，

n 是整数 0、1、2 或 3，

25

k 是整数 1、2、3 或 4，

(n + k) ≤ 4，

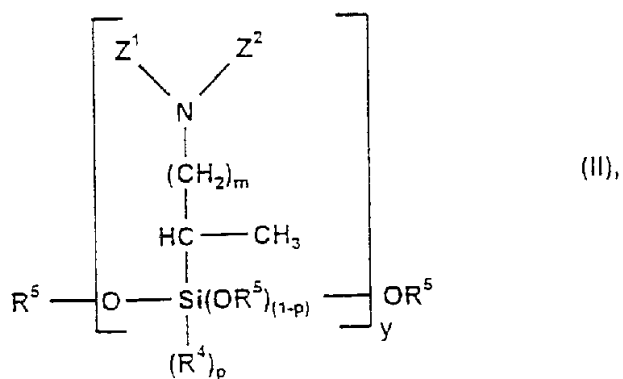
然后对所生成的产物混合物进行后处理，

30

所述金属铑催化剂为 (Ph₃P)₃Rh(CO)H、(Ph₃P)₃RhCl 或 [Rh(1, 5 - 环辛二烯)Cl]₂，所述混合催化剂包含至少一种上述 Rh 配合物化合物和至少一种 Pt 配合物化合物。

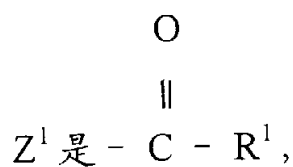
4. 通式 II 的低聚含硅化合物

5

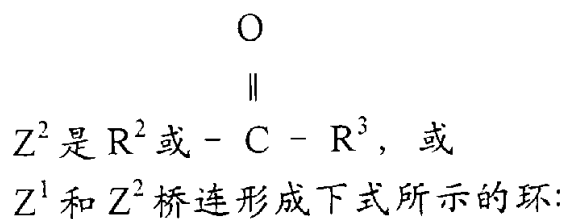


其中

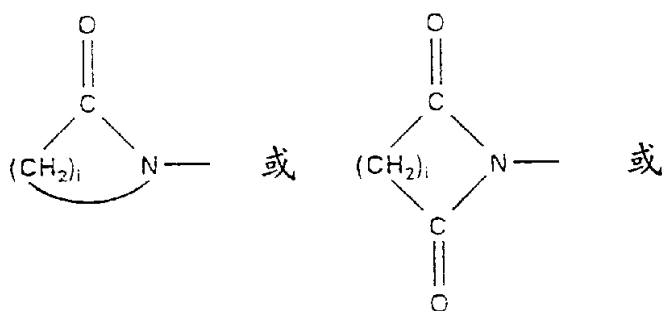
10



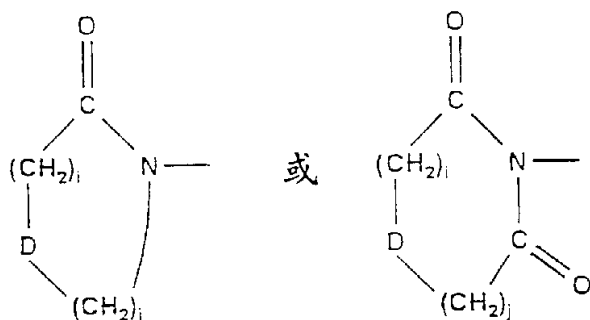
15



20



25



30

式中 D 是 HN -、O -、S -、SO - 或 SO₂ - 基团, i 和 j 可以相同或不同, 是 0 - 7 的整数, 且

环的大小是 ≤ 9,

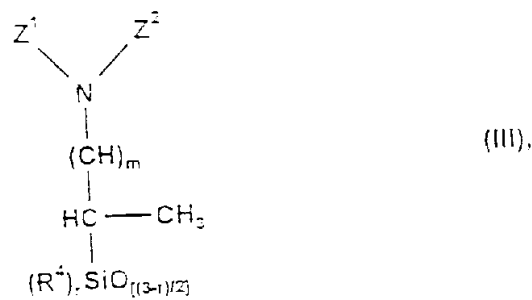
R¹、R²、R³、R⁴ 和 R⁵ 可以相同或不同, 各自可为氢原子或含 1 - 8 个碳原子的直链、支链或环状的烷基基团, 或含 6 - 10 个碳原子的芳基基团, R⁵ 可为氢原子或含 1 - 8 个碳原子的直链、支链或环状烷基基团或含 6 - 10 个碳原子的芳基基团,

m 是 0 - 16 的整数,

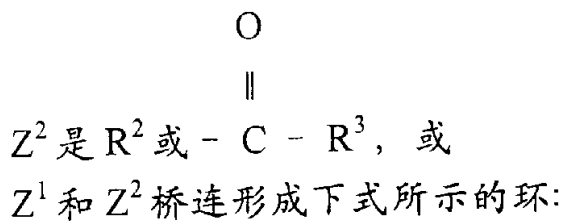
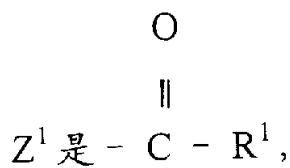
p 是 0 或 1,

y 是 2 - 50 的整数,

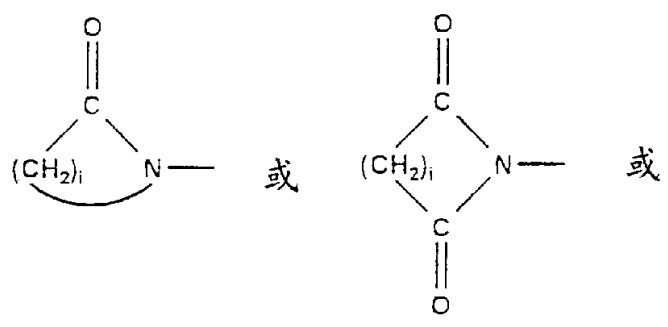
或通式 III 的缩聚含硅化合物:



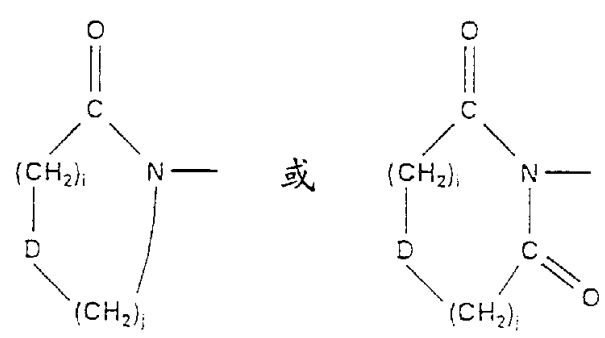
其中



5



10



15

式中 D 是 HN -、O -、S -、SO - 或 SO₂ - 基团，i 和 j 可以相同或不同，是 0 - 7 的整数，且

环的大小是 ≤ 9，

20 R¹、R²、R³ 和 R⁴ 可以相同或不同，各自可为氢原子或含 1 - 8 个碳原子的直链、支链或环状烷基基团，或含 6 - 10 个碳原子的芳基基团，

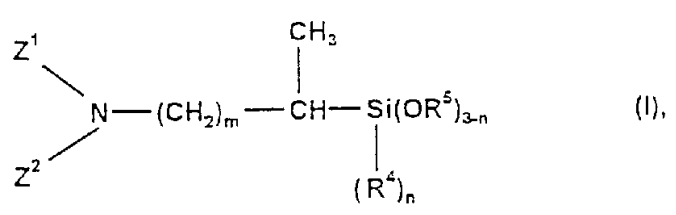
m 是 0 - 16 的整数，

r 是整数 0 或 1，

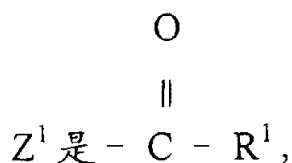
或含有通式 I、II 和/或 III 的含硅化合物的混合物，所述化合物或混合物可通过下述方法制得，即可通过使至少一种通式 I 的 N - [ω - (甲基)，

25 ω - (甲硅烷基)] 烷基 - N - 有机羧酰胺：

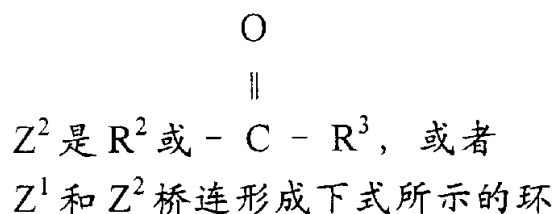
30



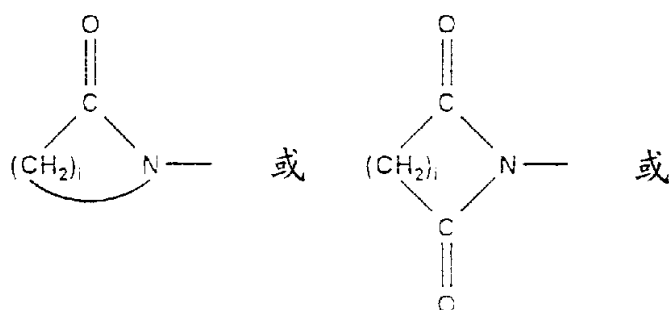
其中



5

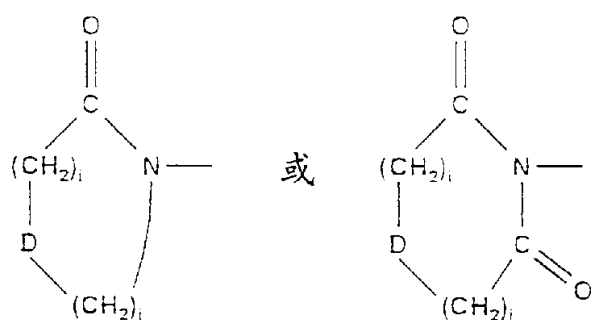


10



15

20



25

其中 D 是 HN -、O -、S -、SO - 或 SO₂ - 基团，i 和 j 可以相同或不同，是 0 - 7 的整数，环的大小是 ≤ 9，

30

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 可以相同或不同，各自可为氢原子或含 1 - 8 个碳原子的直链、支化或环状的烷基基团，或含 6 - 10 个碳原子的芳基基团， R^5 可以是氢原子或含 1 - 8 个碳原子的直链、支化或环状的烷基基团，或含 6 - 10 个碳原子的芳基基团，以及

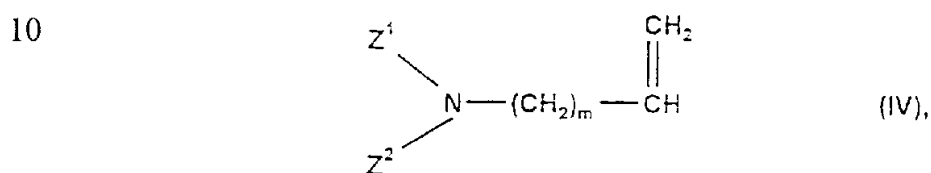
m 是 0 - 16 的整数，及

n 是 0 - 3 的整数，

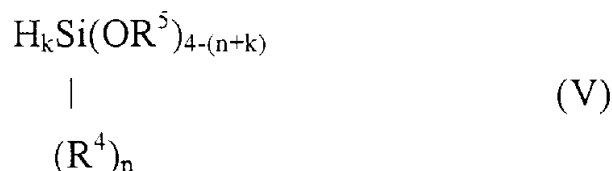
在水中或在醇/水混合物中进行受控水解制得，其中醇和水的质量比为 1 : 100 - 100 : 1，并通过添加无机酸或有机酸或酸式盐将水或醇/水混合物调节到 pH < 7，或添加碱或碱式盐调节到 pH > 7。

式 (I) 化合物和水的用量比例(质量比)为 0.1 : 99.9 - 99.99 : 0.01。

5 5. 一种通过在含铈催化剂存在下进行氢化硅烷化反应来制备如权利要求 1 或 3 所述的通式 I 的 N-[ω-(甲基), ω-(甲硅烷基)] 烷基-N-有机羧酰胺的方法，该方法包括在载于活性炭载体上的金属铈催化剂或混合催化剂的存在下，使通式 IV 的 ω-亚烷基羧酰胺：



15 式中 Z¹、Z²、R¹、R²、R³ 和 m 的定义与上面式 I 中相应符号的定义相同，与通式 V 的氢化硅烷反应，



20 式中 R⁴、R⁵、n、k 和 (n+k) 的定义与前面式 V 中相应符号的定义相同，

25 所述金属铈催化剂为 (Ph₃P)₃Rh(CO)H、(Ph₃P)₃RhCl 或 [Rh(1, 5-环辛二烯)Cl]₂，所述混合催化剂包含至少一种上述 Rh 配合物化合物和至少一种 Pt 配合物化合物。

6. 如权利要求 5 所述的方法，其中催化剂与式 IV 的 ω-亚烷基羧酰胺的用量的质量比例为 1 : 1000 - 1 : 100,000。

30 7. 如权利要求 6 所述的方法，其中催化剂与式 IV 的 ω-亚烷基羧酰胺的用量的质量比例为 1 : 3000 - 1 : 50,000。

8. 如权利要求 7 所述的方法，其中催化剂与式 IV 的 ω-亚烷基羧酰胺的用量的质量比例为 1 : 5000 - 1 : 30,000。



9. 如权利要求 5 - 8 中至少一项所述的方法, 其中基于六氯铂酸的 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ 、 $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}$ 或 Pt 配合物与至少一种上述 Rh 配合物化合物一起混合使用, 作为催化剂。

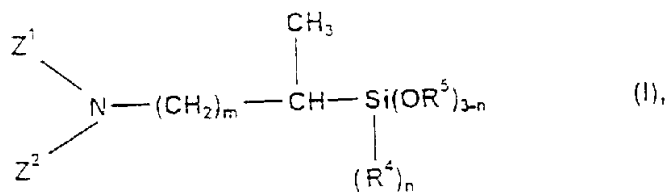
10. 如权利要求 9 所述的方法, 其中基于六氯铂酸的 Pt 配合物化合物以丙酮、环己酮或异丙醇的配合物形式使用。

11. 如权利要求 9 或 10 所述的方法, 其中 Pt 配合物化合物和 Rh 配合物化合物的用量的质量比例为 1:10 - 5:1。

12. 如权利要求 5 - 11 中至少一项所述的方法, 其中所述反应在惰性烃类存在下进行。

13. 如权利要求 12 所述的方法, 其中所述反应是在甲苯、二甲苯或正癸烷中进行的。

14. 一种制备如权利要求 1 - 13 中至少一项所述的通式 II 或 III 的含硅化合物或含有通式 I、II 和/或 III 的含硅化合物的混合物的方法, 该方法包括使至少一种通式 I 的 N - [ω - (甲基), ω - (甲硅烷基)] 烷基 - N - 有机酰胺:



式中 Z^1 、 Z^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 m 和 n 的定义与前面式 I 中相应符号的定义相同, 在水中或在醇/水混合物中进行受控水解, 其中醇和水的质量比为 1:100 - 100:1, 并通过添加无机酸或有机酸或酸式盐将水或醇/水混合物调节到 $\text{pH} < 7$, 或添加碱或碱式盐调节到 $\text{pH} > 7$ 。

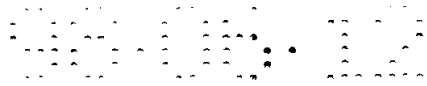
式 (I) 化合物和水的用量比例(质量比)为 0.1:99.9 - 99.99:0.01。

15. 如权利要求 14 所述的方法, 其中 pH 是用氯化氢、甲酸、乙酸、柠檬酸、氢氧化钠、甲酸钠或乙酸钠调节的。

16. 如权利要求 14 或 15 所述的方法, 其中水或醇/水混合物的 pH 值调节到 ≥ 2 和 ≤ 6 , 且水解反应是在 ≥ 2 和 ≤ 6 的 pH 范围进行的。

17. 如权利要求 14 - 16 中至少一项所述的方法, 其中式 I 化合物与水的用量的质量比例为 10:90 - 99.9:0.1。

18. 如权利要求 14 - 17 中至少一项所述的方法, 其中所使用的醇



或醇的混合物中至少有一种醇对应于所用式 I 化合物中的至少一种烷氧基。

5 19. 如权利要求 14 - 18 中至少一项所述的方法, 其中所使用的醇是甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、2 - 甲氧基乙醇、2 - 乙基己醇或它们的混合物。

20. 权利要求 1 - 19 所述的单体形式的、低聚的或缩聚的含硅化合物或其混合物作为无机和/或有机基质之间粘合促进剂的用途。

10 21. 权利要求 1 - 19 所述的单体形式的、低聚的或缩聚的含硅化合物或其混合物用来生产用于无机或有机物质表面改性的防划痕弹性涂料的用途。



说明书

N - [ω-(甲基), ω-(甲硅烷基)] 烷基-N - 有机羧酰胺、其低聚和缩聚含硅 化合物、其制备方法和用途

5

本发明涉及 N - [ω - (甲基), ω - (甲硅烷基)] 烷基 - N - 有机羧酰胺、其低聚或缩聚含硅化合物、或相应的单体、低聚和缩聚含硅化合物的混合物, 包括它们作为粘合促进剂和表面涂料的用途。

10 本发明还涉及, 第一, 通过在含铈催化剂的存在下进行氢化硅烷化反应来制备 N - [ω-(甲基), ω-(甲硅烷基)] 烷基-N-有机羧酰胺的方法, 以及第二, 以 N - [ω-(甲基), ω-(甲硅烷基)] 烷基-N-有机羧酰胺为原料制备低聚或缩聚含硅化合物或其混合物的方法。

15 有关在羧酰胺基的氮原子与甲硅烷基的硅原子之间插入了亚烷基、亚烷芳基、亚芳烷基、亚环烷基或亚芳基基团的 N - (烷氧基甲硅烷基) 有机羧酰胺单体和缩聚物的应用的论述迄今为止只局限于极少的一些研究。在这些研究中, 所述烃基, 除亚烷芳基和亚芳烷基基团之外, 其余主要是 α, ω - 取代种形式的。

20 这类有机甲硅烷基羧酰胺已知应用的例子是其作为从链烷醇制备碳酸二烷基酯的催化剂 (EP 0 428 802 A1), 或作为 RTV (室温硫化) 硅氧烷组合物的添加剂的用途 (US 4, 695, 603)。相反, 由甲硅烷基直接取代在乙酰氨基氮上的一和二 - (N - 甲基乙酰氨基) 硅烷可用于例如羟基封端的聚二甲基硅氧烷端基的改性 (US 5, 373, 079) 或用作水交联、压敏及硅氧烷基粘合剂体系的硬化剂 (US 5, 508, 360)。

25 通过在 Pt 催化剂的存在下的环状 ω-链烯基羧酰胺和氢化硅烷的氢化硅烷化反应, 例如通过使 N - 烯丙基 - 2 - 吡咯烷酮与 $\text{HSiR}'_n(\text{OR})_{3-n}$ (式中 R 和 R' 是烃基, n 是 1、2 或 3) 类型的氢化硅烷进行氢化硅烷化反应, 已经制得了在氮和硅之间有非支化烷基基团的环状 N - ω - (烷氧基甲硅烷基) 有机羧酰胺 (EP 0392509 B1)。

30 环状 ω - 链烯基羧酰胺也可用 SiH - 官能聚硅氧烷进行氢化硅烷化 (EP 0 450 900 A1)。用这种方法改性的硅氧烷可用于处理玻璃纤维, 作为泡沫稳定剂, 或用作化妆品的添加剂。

通过用 N - (三甲基甲硅烷基) 胺或 - 酰胺使 N - (氯甲基) 酰胺

进行酰胺烷基化开辟了另一条制备环状甲硅烷基取代的羧酰胺的路线
(N. A. Anisimova 等人, Zh. Obshch. Khim. 53 (5) (1983), 1198 -
1199) 。

通过在铈配合物催化剂的存在下, 用三乙氧基硅烷使 N - 乙烯基 -
5 2 - 吡咯烷酮在四氢呋喃中进行氢化硅烷化, 已经以 72.6 % 的收率制得
了在羧酰胺的氮和甲硅烷基的硅之间有支化烷基的环状 N - 1 - (烷氧
基甲硅烷基) 有机羧酰胺, 即 N - 1 - (三乙氧基甲硅烷基) 乙基 - 2
- 吡咯烷酮, 而且进行其药理性质试验 (T. G. Shchekina 等人, Khim.
- Farm Zh. (化学药物杂志) 19 (2) (1985), 165 - 167; CA (美国化
10 学文摘) 第 103 卷 (1985), 54137p) 。

此外, 已经知道从 [氯 (甲基)] 甲基 / 氯硅烷 (A. I. Albanov 等人,
Zh. Obshch. Khim. 52 (1) (1983), 246 - 248) 或 [氯 (甲基)] 甲基/
甲氧基硅烷 (L. M. Khananashvili 等人, Zh. Obshch. Khim. 52 (9)
(1982), 2095 - 2097) 合成单体和低聚物形式的甲基甲硅烷基 - 内酰胺
15 结构。总之, 目前需要的是使用氯含量很低的原料的合成路线。

许多产物都希望氯含量极低, 较高的氯含量对有机硅烷和有机硅氧
烷的水解特性和贮存稳定性可能有不利的影响。此外, 在许多可能的应
用领域中, 例如电子电路的支座或元件, 即使少量的氯都是所不希望的,
所以, 例如按照 DE - C 22 54 117 方法制得的产物对于这种应用而言目
20 前只具有有限的商业价值。

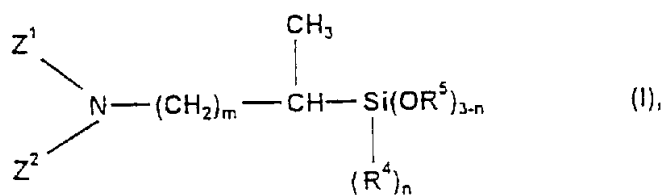
DE - C 22 54 117 公开了 β - 氯乙基烷氧基硅烷的水解作用和所生
成的硅氧烷与烷基胺或与氨的其它取代产物的反应。

许多有机聚硅氧烷的另一个缺点是其溶解性, 尤其在水中的溶解性,
较差。

25 本发明的基本目的是提供制备 N - [ω - (甲基), ω - (甲硅烷基)] 烷
基 - N - 有机羧酰胺和任选地其缩聚含硅化合物的简单而经济的方法。
在这个意义上, 特别关心的是使含氯原料的比例保持在尽可能低的水平。

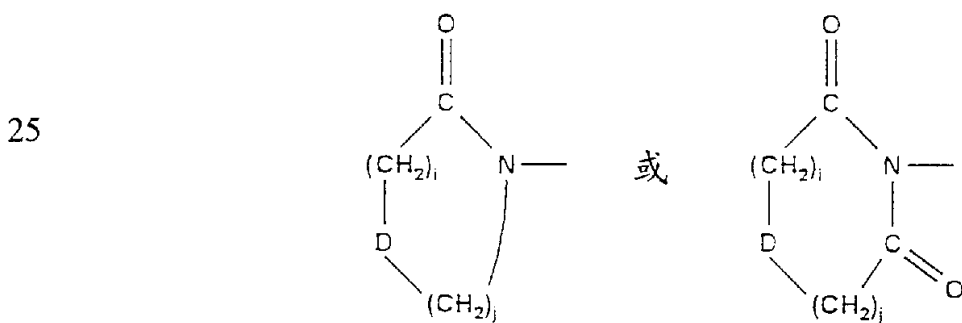
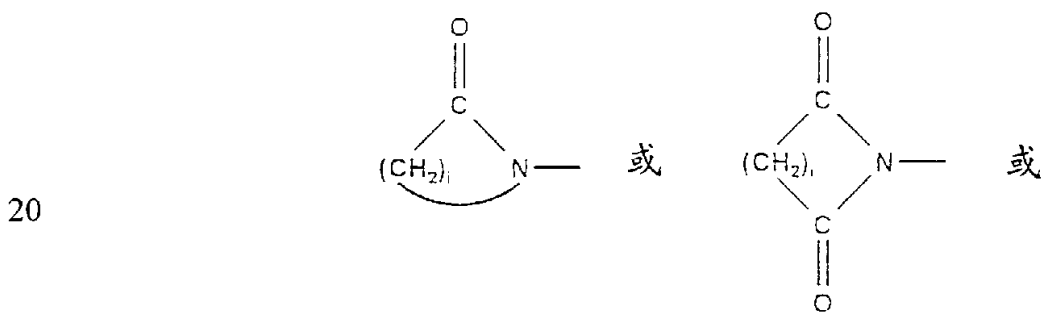
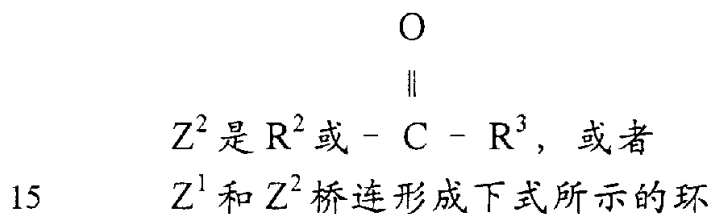
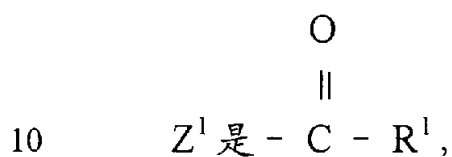
通过本发明按照专利权利要求书中所记载的信息达到了这一目的。

30 现已令人惊奇地发现, 通式 I 的 N - [ω - (甲基), ω - (甲硅烷基)] 烷
基 - N - 有机羧酰胺



5

其中



30

其中 D 是 HN -、O -、S -、SO - 或 SO₂ - 基团，i 和 j 可以相同或不同，是 0 - 7 的整数，环的大小是 ≤ 9，

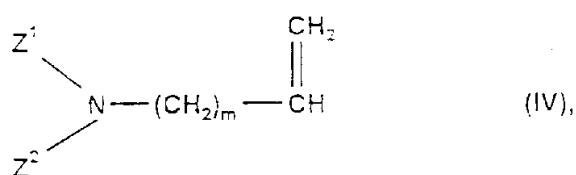
R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 可以相同或不同，各自可为氢原子或含 1 - 8 个碳原子的直链、支化或环状的烷基基团，或含 6 - 10 个碳原子的芳基基团， R^5 可以是氢原子或含 1 - 8 个碳原子的直链、支化或环状的烷基基团，或含 6 - 10 个碳原子的芳基基团，以及

5 m 是 0 - 16 的整数，及

n 是 0 - 3 的整数，

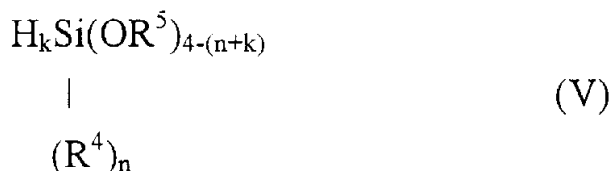
可用下述简单而经济的方法制得，即在载于活性炭载体上的金属铑催化剂或铑和铂混合催化剂的存在下使通式 IV 的 ω - 亚烷基酰胺：

10



15

式中 Z^1 、 Z^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 和 m 的定义与上面式 I 中相应符号的定义相同，与通式 V 的氢化硅烷反应：



20

式中 R^4 和 R^5 的定义与上述式 I 中的定义相同，

n 是整数 0、1、2 或 3，

k 是整数 1、2、3 或 4，

$(n+k) \leq 4$ ，

25

然后对所生成的产物混合物进行后处理，收率可高达 87%，

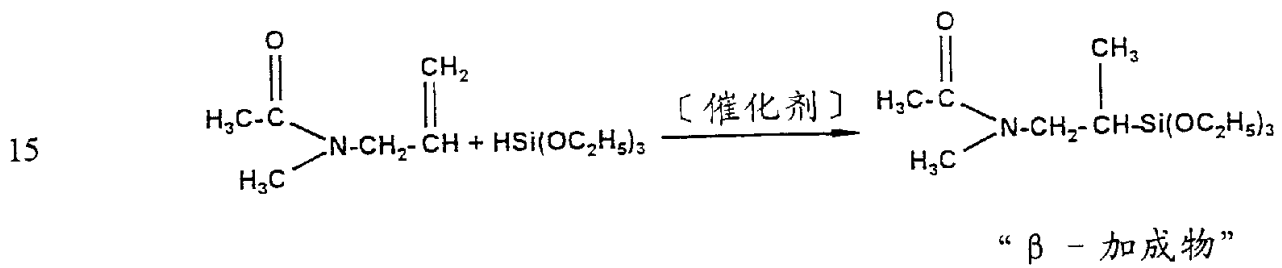
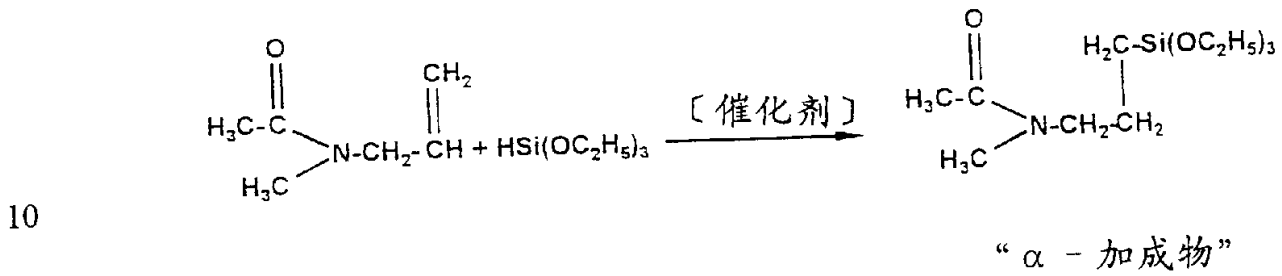
所述金属铑催化剂为 $(Ph_3P)_3Rh(CO)H$ 、 $(Ph_3P)_3RhCl$ 或 $[Rh(1,5\text{-环辛二烯})Cl]_2$ ，所述混合催化剂包含至少一种上述 Rh 配合物化合物和至少一种 Pt 配合物化合物。

30

如果至少一种上述铑配合物化合物与至少一种铂配合物化合物如 $(Ph_3P)_3PtCl_2$ 或 $(Ph_3P)_4Pt$ 或基于六氯铂酸，尤其呈丙酮、环己酮或异丙醇配合物形式的那些铂配合物化合物一起混合使用，则是有利的。Pt 配合物化合物与 Rh 配合物化合物质量用量的优选比例为 1:10 - 5:1。

这种制备 N - [ω - (甲基), ω - (甲硅烷基)] 烷基 - N - 有机羧酰胺的新合成路线的另一些优点是反应时间短、可以采用低成本的“一锅法”工艺, 以及避免相当大量的无机盐, 尤其含氯盐副产物的产生。

氢化硅烷化反应一般主要生成 α - 加成物, 但也可能形成副产物 β - 加成物, 例如:



20 在本发明的新制备方法中, 已令人惊奇地发现, 在使用所述 Rh 催化剂或 Rh 和 Pt 配合物化合物的混合物进行的 ω - 链烯基 - N - 有机羧酰胺与烷氧基硅烷的反应过程中, 氢化硅烷化反应以高的 β - 位选择性进行。由于所述催化剂的新应用, β - 加成物相对于异构体 α - 加成物而言的选择性通常 >80GC - WLD 面积%, 而通常会产生的其它异构体含量只在 3GC - WLD 面积% 的数量级以下。另外, α - /β - 异构体可在

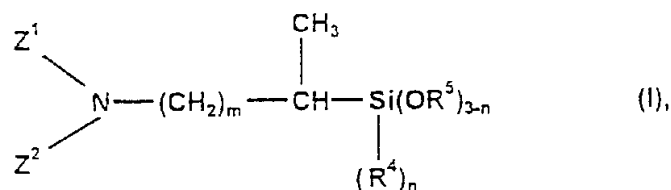
25 对反应中所得到的产物混合物进行后处理时拆开, 因此用这种方法就可以以简单和经济的方法制得纯的 N - [ω - (甲基), ω - (甲硅烷基)] 烷基 - N - 有机羧酰胺。

现已发现 $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}(\text{CO})\text{H}$ 是一种特别适用的催化剂体系。用本发明方法制得的产物混合物适合用常压或减压蒸馏法进行后处理。

30 相应地, 由于本发明方法主要使用不含氯的前体物, 因此这对于后处理产物时防止产生含氯残留物也可能是有利的。

因此本发明提供通式 I 的 N - [ω - (甲基), ω - (甲硅烷基)] 烷基 -

N - 有机羧酰胺:

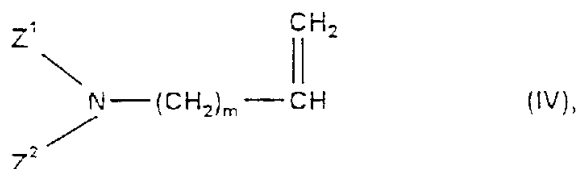


5

式中 Z^1 、 Z^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 m 和 n 的定义与前面式 I 中的定义相同,

10 但式 I 中 $m = 1$ 的非环状化合物和 N - 1 - (三乙氧基甲硅烷基) 乙基 - 2 - 吡咯烷酮除外。

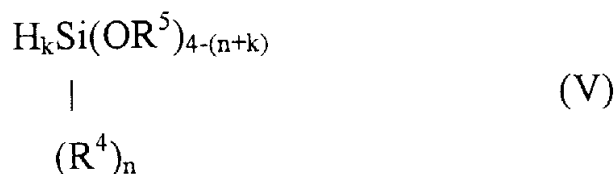
因此本发明也提供一种通过在含铑催化剂存在下进行氢化硅烷化反应来制备通式 I 的 N - [ω - (甲基), ω - (甲硅烷基)] 烷基 - N - 有机羧酰胺的方法, 该方法包括在载于活性炭载体上的金属铑催化剂
- $(Ph_3P)_3Rh(CO)H$ 、 $(Ph_3P)_3RhCl$ 或 $[Rh(1,5\text{-环辛二烯})Cl]_2$ 或包含至少
15 一种上述 Rh 配合物化合物和至少一种 Pt 配合物化合物的混合催化剂的存在下使通式 IV 的 ω - 亚烷基羧酰胺



20

式中 Z^1 、 Z^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 和 m 的定义与前面式 I 中的定义相同, 与通式 V 的氢化硅烷反应:

25



30

式中 R^4 、 R^5 、 n 、 k 和 $(n+k)$ 的定义与前面式 V 中的定义相同, 然后对所生成的产物混合物进行后处理。

作为本发明新方法优选前体物的例子, 可以提及的如下:

优选的通式 IV 的 ω - 亚烷基羧酰胺是:

N - 乙烯基乙酰胺、N - 甲基 - N - 乙烯基乙酰胺、N - 甲基 - N - 乙烯基甲酰胺、N - 乙烯基甲酰胺、N - 烯丙基 - 2 - (二甲基氨基)乙酰胺、N - 乙烯基邻苯二甲酰亚胺、N - 乙烯基 - 2 - 吡咯烷酮、N - 乙烯基 - 2 - 哌啶酮、N - 乙烯基 - 2 - 吡辛因酮 (azocinone) 和 N - 乙烯基 - 2 - 吡庚因酮 (azepinone) 以及 N - 乙烯基 - 2 - 偶氮宁酮 (azoninone) ;

优选的通式 V 的氢化硅烷是:

三甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷、三异丙氧基硅烷、三正丙氧基硅烷、三仲丁氧基硅烷、三异丁氧基硅烷、三叔丁氧基硅烷、三正丁氧基硅烷、三 (2 - 乙基丁氧基) 硅烷、三 (2 - 乙基乙氧基) 硅烷、三 (2 - 甲氧基乙氧基) 硅烷、甲基二甲氧基硅烷、甲基二乙氧基硅烷、苯基二甲氧基硅烷、苯基二乙氧基硅烷、甲基苯基甲氧基硅烷、甲基苯基乙氧基硅烷、二甲基甲氧基硅烷、二甲基乙氧基硅烷、甲基二正丙氧基硅烷、甲基二异丙氧基硅烷、甲基二仲丁氧基硅烷、甲基二正丁氧基硅烷、甲基二异丁氧基硅烷、甲基二叔丁氧基硅烷、甲基双 (2 - 甲氧基乙氧基) 硅烷、二甲基正丙氧基硅烷和二甲基异丙氧基硅烷。

本发明的新方法通常按如下进行:

通常将催化剂体系加入到式 IV 前体物中, 然后搅拌该混合物; 这是在惰性气体, 优选 N_2 , 保护下小心地进行的。随后就可将初始物料加热, 同时滴加式 V 前体物。

另一种作法是, 先加入式 V 前体物, 包括催化剂, 作为初始物料, 然后在加热之后, 小心地滴加式 IV 的前体物。

在该新的方法中加入到式 IV 的 ω - 亚烷基羧酰胺中的含铈催化剂的质量比例优选为 1 : 1000 - 1 : 100,000, 特别优选为 1 : 3,000 - 1 : 50,000, 更特别优选为 1 : 5,000 - 1 : 30,000。

在该新的方法中, 反应可以在惰性烃类或烃的混合物中进行。该新的反应优选在甲苯或二甲苯或正癸烷中进行。

该反应通常在充分混合的条件下于室温至 200 °C, 优选 80 - 200 °C 的温度范围进行 0.25 - 24 小时, 优选 0.5 - 10 小时的时间。

随后将所得到的粗产物进行后处理, 在该新方法中, 优选采用蒸馏法进行后处理。

本新方法优选的通式 I 产物的例子可列举如下:

- N - 1 - (三甲氧基甲硅烷基) 乙基乙酰胺,
 N - 1 - (三乙氧基甲硅烷基) 乙基乙酰胺,
 N - 1 - (三甲氧基甲硅烷基) 乙基 - N - 甲基乙酰胺,
 N - 1 - (三乙氧基甲硅烷基) 乙基 - N - 甲基乙酰胺,
 5 N - 1 - (三甲氧基甲硅烷基) 乙基 - N - 甲基甲酰胺,
 N - 1 - (三乙氧基甲硅烷基) 乙基甲酰胺,
 N - 1 - (三乙氧基甲硅烷基) 乙基 - N - 甲基甲酰胺,
 N - 1 - (三甲氧基甲硅烷基) 乙基甲酰胺,
 N - 1 - (三甲氧基甲硅烷基) 乙基吡咯烷酮 - 2,
 10 N - 1 - (三乙氧基甲硅烷基) 乙基吡咯烷酮 - 2,
 N - 1 - (甲基二甲氧基甲硅烷基) 乙基 - N - 甲基乙酰胺,
 N - 1 - (二甲基甲氧基甲硅烷基) 乙基 - N - 甲基乙酰胺,
 N - 1 - (三异丙氧基甲硅烷基) 乙基乙酰胺,
 N - 1 - (三异丙氧基甲硅烷基) 乙基 - N - 甲基乙酰胺,
 15 N - 1 - (三异丙氧基甲硅烷基) 乙基吡咯烷酮 - 2,
 N - 1 - (甲基二甲氧基甲硅烷基) 乙基哌啶酮 - 2,
 N - 1 - (三乙氧基甲硅烷基) 乙基吡啶酮 - 2,
 N - 1 - (三(2 - 甲氧基乙氧基)甲硅烷基) 乙基 - N - 甲基乙
 酰胺,
 20 N - 1 - (甲基二乙氧基甲硅烷基) 乙基 - N - 甲基乙酰胺,
 N - 1 - (甲基二甲氧基甲硅烷基) 乙基吡咯烷酮 - 2,
 N - 1 - (甲基二乙氧基甲硅烷基) 乙基吡咯烷酮 - 2。

通常, 式 I 的新化合物容易溶解在惰性有机溶剂, 如环己烷、庚烷
 或甲苯中, 而且可以采用例如浸涂、刷涂或喷涂的方法从这些溶液涂布
 25 到各种基质表面上。由于特别的优点, 通式 I 的 N - [ω - (甲基), ω - (甲
 硅烷基)] 烷基 - N - 有机羧酰胺可以用作无机基质, 优选金属如铜、铁
 或银, 或玻璃相对于聚酰胺、聚酰亚胺、环氧树脂或聚氨酯的涂料的粘
 合促进剂。

特别是, 式 I 的新化合物也容易溶解在水中, 优选借助酸或碱的催
 30 化作用同时水解生成相应的硅醇, 并且平行地进行齐聚反应。在这种情
 况下齐聚的聚合度合适的是低于 50, 优选 2 - 20。因此可以快速而简
 单地制备出其适用重量浓度范围为 0.01 - 50%, 优选 0.05 - 15%, 特

别优选 0.1 - 5 % 的活性物质的水溶液，而且可以类似地采用例如浸涂、刷涂或喷涂的方法涂布到所需的基质表面上。使用所述活性物质可以增强多种基质的表面覆盖层。用醇如甲醇、乙醇或异丙醇，取决于待处理基质的表面能，代表一部分水也可使得适应润湿性成为可能。通过将优选地含有 0.05 - 15 % 重量浓度活性物质的水溶液，任选地采用刮刀涂布到玻璃或金属上，就可以产生透明、弹性、防水的陶瓷膜，这种膜还具有高的耐划痕性，可用来保护和改进各种基质的光学性能。

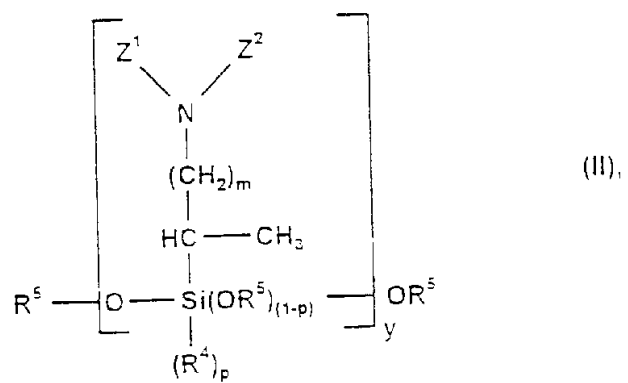
然而，尤其可以存在于水解产物及其含水或含溶剂的混合物中的通式 I 的优选化合物也是下列的含硅化合物：

- 10 N - 1 - (三甲氧基甲硅烷基) 乙基 - N - 甲基甲酰胺,
 N - 1 - (三乙氧基甲硅烷基) 乙基甲酰胺,
 N - 1 - (三乙氧基甲硅烷基) 乙基 - N - 甲基甲酰胺,
 N - 1 - (三甲氧基甲硅烷基) 乙基甲酰胺,
 N - 1 - (三甲氧基甲硅烷基) 乙基乙酰胺,
 15 N - 1 - (三乙氧基甲硅烷基) 乙基乙酰胺,
 N - 1 - (三甲氧基甲硅烷基) 乙基 - N - 甲基乙酰胺,
 N - 1 - (三乙氧基甲硅烷基) 乙基 - N - 甲基乙酰胺,
 N - 1 - (三甲氧基甲硅烷基) 乙基吡咯烷酮 - 2,
 N - 1 - (三乙氧基甲硅烷基) 乙基吡咯烷酮 - 2,
 20 N - 1 - (甲基二甲氧基甲硅烷基) 乙基 - N - 甲基乙酰胺,
 N - 1 - (二甲基甲氧基甲硅烷基) 乙基 - N - 甲基乙酰胺,
 N - 1 - (三异丙氧基甲硅烷基) 乙基乙酰胺,
 N - 1 - (三异丙氧基甲硅烷基) 乙基 - N - 甲基乙酰胺,
 N - 1 - (三异丙氧基甲硅烷基) 乙基吡咯烷酮 - 2,
 25 N - 1 - (甲基二甲氧基甲硅烷基) 乙基哌啶酮 - 2,
 N - 1 - (三乙氧基甲硅烷基) 乙基吡啶酮 - 2,
 N - 1 - (三(2 - 甲氧基乙氧基)甲硅烷基) 乙基 - N - 甲基乙酰胺,
 30 N - 1 - (甲基二乙氧基甲硅烷基) 乙基 - N - 甲基乙酰胺,
 N - 1 - (甲基二甲氧基甲硅烷基) 乙基吡咯烷酮 - 2,
 N - 1 - (甲基二乙氧基甲硅烷基) 乙基吡咯烷酮 - 2,
 N - 1 - (三羟基甲硅烷基) 乙基 - N - 甲基甲酰胺,

- N - 1 - (二羟基甲氧基甲硅烷基) 乙基 - N - 甲基甲酰胺,
 N - 1 - (羟基二甲氧基甲硅烷基) 乙基 - N - 甲基甲酰胺,
 N - 1 - (二乙氧基羟基甲硅烷基) 乙基 - N - 甲基甲酰胺,
 N - 1 - (乙氧基二羟基甲硅烷基) 乙基 - N - 甲基甲酰胺,
 5 N - 1 - (三羟基甲硅烷基) 乙基 - N - 甲基乙酰胺,
 N - 1 - (二羟基甲氧基甲硅烷基) 乙基 - N - 甲基乙酰胺,
 N - 1 - (羟基二甲氧基甲硅烷基) 乙基 - N - 甲基乙酰胺,
 N - 1 - (二乙氧基羟基甲硅烷基) 乙基 - N - 甲基乙酰胺,
 (乙氧基二羟基甲硅烷基) 乙基 - N - 甲基乙酰胺,
 10 N - 1 - (三羟基甲硅烷基) 乙基吡咯烷酮 - 2,
 N - 1 - (二羟基甲氧基甲硅烷基) 乙基吡咯烷酮 - 2,
 N - 1 - (二羟基乙氧基甲硅烷基) 乙基吡咯烷酮 - 2,
 N - 1 - (羟基二乙氧基甲硅烷基) 乙基吡咯烷酮 - 2,
 N - 1 - (羟基二甲氧基甲硅烷基) 乙基吡咯烷酮 - 2,
 15 N - 1 - (二羟基异丙氧基甲硅烷基) 乙基吡咯烷酮 - 2,
 N - 1 - (羟基二异丙氧基甲硅烷基) 乙基吡咯烷酮 - 2,
 N - 1 - (甲基二羟基甲硅烷基) 乙基 - N - 甲基乙酰胺,
 N - 1 - (甲基羟基甲氧基甲硅烷基) 乙基 - N - 甲基乙酰胺,
 N - 1 - (甲基羟基乙氧基甲硅烷基) 乙基 - N - 甲基乙酰胺,
 20 N - 1 - (二甲基羟基甲硅烷基) 乙基 - N - 甲基乙酰胺,
 N - 1 - (甲基二羟基甲硅烷基) 乙基哌啶酮 - 2,
 N - 1 - (甲基乙氧基羟基甲硅烷基) 乙基哌啶酮 - 2,
 N - 1 - (三羟基甲硅烷基) 乙基吡啶酮 - 2,
 N - 1 - (二羟基乙氧基甲硅烷基) 乙基吡啶酮 - 2,
 25 N - 1 - (羟基二乙氧基甲硅烷基) 乙基吡啶酮 - 2,
 N - 1 - (甲基二羟基甲硅烷基) 乙基吡咯烷酮 - 2,
 N - 1 - (甲基羟基甲氧基甲硅烷基) 乙基吡咯烷酮 - 2,
 N - 1 - (甲基羟基乙氧基甲硅烷基) 乙基吡咯烷酮 - 2。

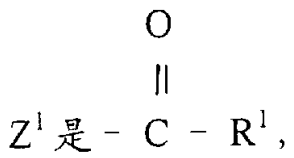
现已发现, 通式 II 的低聚含硅化合物:

5



其中

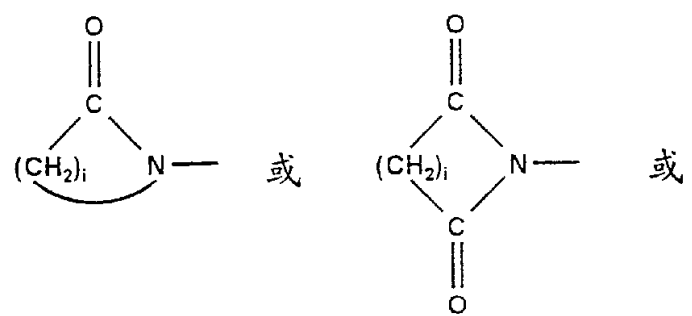
10



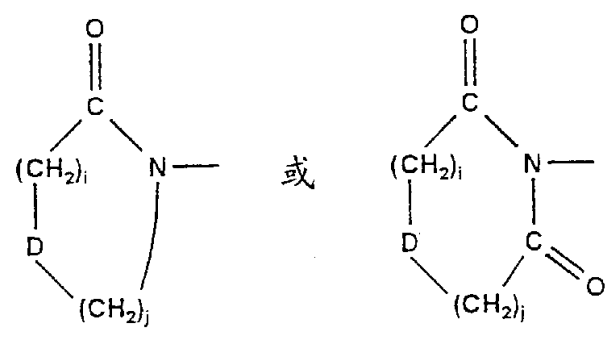
15

Z^2 是 R^2 或 $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R^3$, 或
 Z^1 和 Z^2 桥连形成下式所示的环:

20



25



30



式中 D 是 HN -、O -、S -、SO - 或 SO₂ - 基团，i 和 j 可以相同或不同，是 0 - 7 的整数，且

环的大小是 ≤ 9，

R¹、R²、R³、R⁴ 和 R⁵ 可以相同或不同，各自可为氢原子或含 1 - 8 个碳原子的直链、支链或环状烷基基团，或含 6 - 10 个碳原子的芳基基团，R⁵ 可为氢原子或含 1 - 8 个碳原子的直链、支链或环状烷基基团或含 6 - 10 个碳原子的芳基基团，

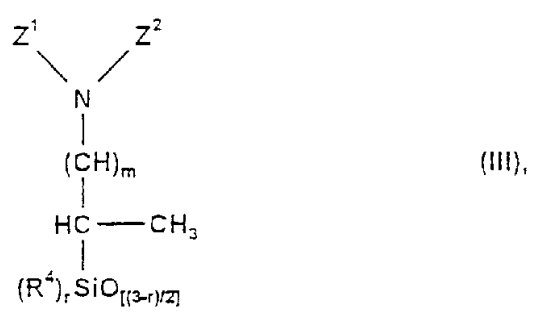
m 是 0 - 16 的整数，

p 是 0 或 1，

y 是 2 - 50 的整数，优选 2 - 20，

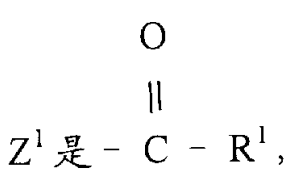
或通式 III 的缩聚含硅化合物：

15

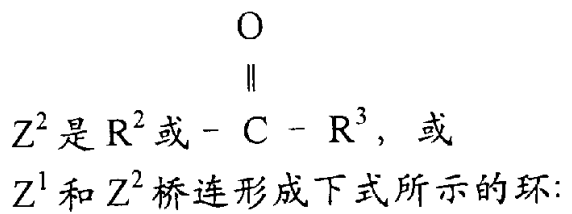


其中

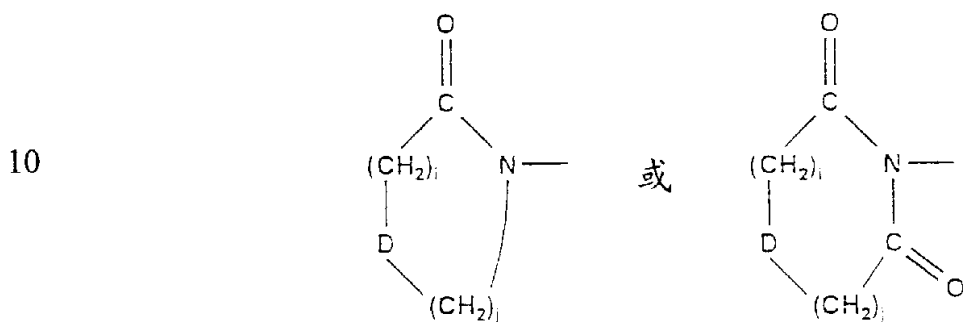
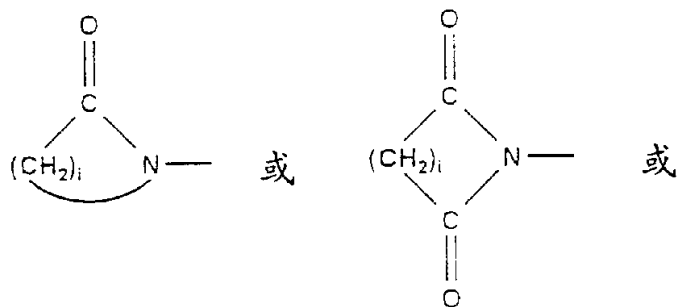
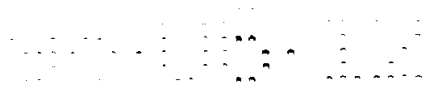
20



25



30



15 式中 D 是 HN -、O -、S -、SO - 或 SO₂ - 基团，i 和 j 可以相同或不同，是 0 - 7 的整数，且

环的大小是 ≤ 9，

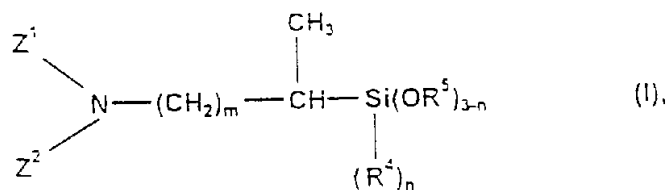
R¹、R²、R³ 和 R⁴ 可以相同或不同，各自可为氢原子或含 1 - 8 个碳原子的直链、支链或环状烷基基团，或含 6 - 10 个碳原子的芳基基团，

20 m 是 0 - 16 的整数，

r 是整数 0 或 1，

或含有通式 I、II 和/或 III 的含硅化合物的混合物，可类似地用简单而经济的方法制得，即通过使至少一种通式 I 的 N - [ω - (甲基), ω - (甲基硅烷基)] 烷基 - N - 有机羧酰胺：

25



30

式中 Z¹、Z²、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、m 和 n 的定义与前面对通式 I 的定义相同，在水中或在醇/水混合物中进行受控水解来制备，其

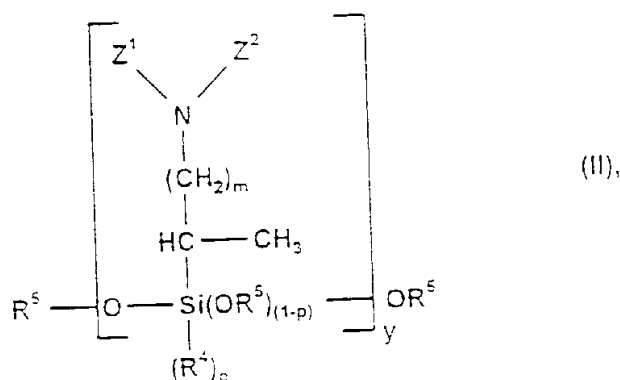
中醇和水的质量比为 1:100 - 100:1, 优选 70:30 - 90:10, 并通过添加无机酸或有机酸或酸式盐将水或醇/水混合物调节到 $\text{pH} < 7$, 或添加碱或碱式盐调节到 $\text{pH} > 7$.

式 (I) 化合物和水的用量比例(质量比)为 0.1:99.9 - 99.99:0.01, 5 优选 2:98 - 90:10.

此外, 通式 II 或 III 的这种新含硅化合物, 或其还包含有式 I 的单体和/或相应的硅醇的混合物和制剂的一个特别的优点是其优异的贮存稳定性, 尤其是基于水和/或醇的那些制剂的贮存稳定性.

因此本发明也提供通式 II 的低聚含硅化合物:

10

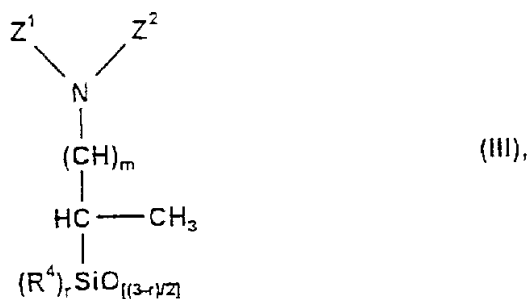


15

20 式中 Z^1 、 Z^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 m 、 p 和 y 的定义与前面式 II 中的定义相同,

以及通式 III 的缩聚含硅化合物:

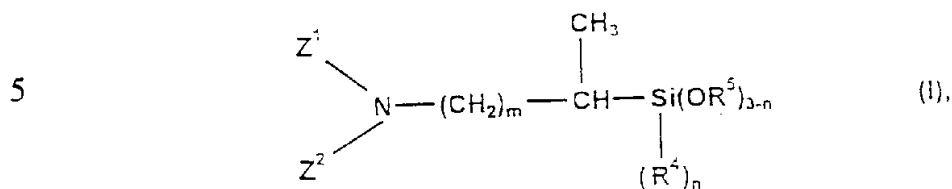
25



30 式中 Z^1 、 Z^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 m 和 r 的定义与前面对式 III 的定义相同, 但式 III 中 m 是 1 的那些化合物, 即就 Z^1 和 Z^2 而言是非环状的那些化合物除外.

此外, 本发明还涉及制备通式 II 或 III 的含硅化合物或含有通式 I、

II 和/或 III 的含硅化合物的混合物的方法，该方法包括使至少一种通式 I 的 N - [ω - (甲基), ω - (甲硅烷基)] 烷基 - N - 有机羧酰胺：



10 式中 Z^1 、 Z^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 m 和 n 的定义与前面对通式 I 的定义相同，在水中或在醇/水混合物中进行受控水解，其中醇和水的质量比为 1 : 100 - 100 : 1，优选 70 : 30 - 90 : 10，并通过添加无机酸或有机酸或酸式盐将水或醇/水混合物调节到 $\text{pH} < 7$ ，或添加碱或碱式盐调节到 $\text{pH} > 7$ 。

15 式 (I) 化合物和水的用量比例(质量比)为 0.1 : 99.9 - 99.99 : 0.01，优选 2 : 98 - 90 : 10。

在这种新水解方法中，一般的步骤是加入水或醇/水混合物作为初始加料并通过加入酸或碱将 pH 值调节至 ≥ 1 和 < 7 之间，或 > 7 和 < 12 之间。

20 在这种新水解方法中，较合适的是使用甲酸、乙酸或柠檬酸，或乙酸钠或甲酸钠来调节 pH ；但也可以使用氯化氢水溶液或氢氧化钠水溶液来调节 pH 。

在这种新水解方法中，优选使用醇或醇的混合物，其中至少一种醇对应于所用式 I 化合物中的至少一种烷氧基；特别优选的是使用甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、2 - 甲氧基乙醇或 2 - 乙基己醇。

25 在这种新水解方法中，水或醇/水混合物的 pH 值尤其调节到 ≥ 2 和 ≤ 6 之间，使水解在 ≥ 2 和 ≤ 6 的 pH 范围内进行。按照本发明，优选按 2 : 98 - 90 : 10 的质量比使用式 I 的化合物和水。优选的通式 I 的化合物在前面已经指出。

30 通常将所述的式 I 化合物，较好以小部分，在搅拌下加入到预先制备的溶液中。或者，可将式 I 的 N - [ω - (甲基), ω - (甲硅烷基)] 烷基 - N - 有机羧酰胺加入作为初始加料，然后加入水或醇/水混合物，在这种情况下，要确保充分混合。

水解反应可在 0 - 100 °C，优选 25 - 80 °C 的温度进行。此外，用这种方法制得的活性物质溶液可用蒸馏方法将醇含量调节到 0.01 - 90 % (重量)，优选 0.5 - 50 % (重量)。特别适用于此目的的醇是甲醇、乙醇和异丙醇。

5 优选的通式 II 和 III 的化合物的例子通常指定如下：

通式 II 的优选化合物是：

直链 - { α, ω - 二乙氧基低聚[(1 - (2 - 吡咯烷酮基) 乙基乙氧基) 硅氧烷] }，

10 环 - { α, ω - 二乙氧基低聚[(1 - (2 - 吡咯烷酮基) 乙基乙氧基) 硅氧烷] }，

直链 - { α, ω - 二乙氧基低聚[(1 - (N - 甲基乙酰氨基) 乙基乙氧基) 硅氧烷] }，

环 - { α, ω - 二乙氧基低聚[(1 - (N - 甲基乙酰氨基) 乙基乙氧基) 硅氧烷] }，

15 和相应的部分水解产物，以及

直链 - { α, ω - 二羟基低聚[(1 - (N - 甲基乙酰氨基) 乙基羟基) 硅氧烷] }，

直链 - { α, ω - 二羟基低聚[(1 - (2 - 吡咯烷酮基) 乙基羟基) 硅氧烷] }，

20 环 - { α, ω - 二羟基低聚[(1 - (2 - 吡咯烷酮基) 乙基羟基) 硅氧烷] }，

环 - { α, ω - 二羟基低聚[(1 - (N - 甲基乙酰氨基) 乙基羟基) 硅氧烷] }，及其混合物。

通式 III 的优选化合物是：

25 [1 - (2 - 吡咯烷酮基) 乙基] 取代的和 [1 - (N - 甲基乙酰氨基) 乙基] 取代的 D - ， D / T 和 T - 低聚 - 及聚倍半硅氧烷以及聚 [(1 - (2 - 吡咯烷酮基) 乙基) 硅氧烷] 和聚 [(1 - (N - 甲基乙酰氨基) 乙基) 硅氧烷] 。

30 本发明还提供如权利要求 1 - 19 中所述的优选呈含水或含醇溶液形式的单体形式的、低聚的或缩聚的含硅化合物或其混合物，作为无机基质，例如玻璃、金属、金属氧化物、固体金属氢氧化物、陶瓷、砂石、水泥、砖头、粘土、高岭土、方解石或硅灰石，和/或有机基质，例如环

氧树脂、聚酯、聚氨酯、聚酰胺、纤维素、木材、纸张、卡片、聚烯烃之间的粘合促进剂的用途，以及尤其用于生产用来改性所述无机或有机基质表面的耐划痕弹性涂料的用途。

下列实例更详细地说明本发明，但不限制本发明的主题。

5 实例 1

在搅拌下，在 2 升带夹套的玻璃烧瓶中，将 605mg (0.66mmol ，
相对于起始原料的比例为 1 : 5700) 三 (三苯基膦) 合铈 (I) 羰基氢化
物加入到 373g (3.76mol) N - 甲基 - N - 乙烯基乙酰胺中，然后将混
合物加热至沸腾 (瓶底温度 160 °C) 。用 4 小时时间逐滴加入 615g
10 (3.76mol) 三乙氧基硅烷，在此期间，由于放热反应，反应混合物可
被加热至 180 °C，并出现浅黄色。反应进程用气相色谱 (GC) 分析监
测。接着让反应混合物在同样温度下再反应 1 小时，然后冷却，并转移
到一个短路蒸馏装置 (Vigreux，没有塔部分) 中。经蒸馏提纯得到 865g
(3.28mol) 目的产物 N - 1 - (三乙氧基甲硅烷基) 乙基 - N - 甲基
15 乙酰胺，相对于起始原料重量而言，相当于 87 % 的收率。

实例 2

在搅拌下，在 1 升带夹套的玻璃烧瓶中，将 200mg (0.22mmol ，
相对于起始原料的比例为 1 : 5700) 三 (三苯基膦) 合铈 (I) 羰基氢化
物加入到 180g (1.88mol) N - 甲基 - N - 乙烯基乙酰胺中，然后将混
合物加热至 110 °C (瓶底温度) 。在 3.5 小时内逐滴加入 230g (1.88mol)
20 三甲氧基硅烷，在此期间由于放热反应，反应混合物可被加热到 165 °C，
并出现黄色。反应进程用 GC 分析监测。接着让反应混合物在同样温度
下再反应 2.5 小时，然后冷却，并转移到一个短路蒸馏装置 (Vigreux，
没有塔部分) 中。经蒸馏提纯得到 325g (1.47mol) 目的产物 N - 1 -
25 (三甲氧基甲硅烷基) 乙基 - N - 甲基乙酰胺，相对于起始原料重量而
言，相当于 78 % 的收率。

实例 3

0.8 重量份 N - 1 - (三乙氧基甲硅烷基) 乙基 - N - 甲基乙酰胺
加入到 96 重量份乙醇中，然后在搅拌下加入预先用 CH₃COOH 调节到 pH
30 3.0 (用 pH 试条测定) 的 3.2 重量份蒸馏水中。再继续搅拌 5 小时，直
到用 GC 分析不再检测到单体形式的 N - 1 - (三乙氧基甲硅烷基) 乙
基 - N - 甲基乙酰胺为止。所得溶液为透明、无色，可以备用。

该低聚硅氧烷醇溶液的贮存稳定性大于3个月。

实例4

在搅拌下，在500ml带夹套的玻璃烧瓶中，将50mg（0.1mmol，相对于起始原料的比例为1:5000） $[\text{Rh}(1,5\text{-环辛二烯})\text{Cl}]_2$ 加入到
5 55.6g（0.5mol）N-乙烯基-2-吡咯烷酮中，然后将混合物加热至
沸腾（瓶底温度149℃）。在0.5小时内逐滴加入82.1g（0.5mol）三
乙氧基硅烷，在此期间由于放热反应，反应混合物可被加热到170℃，
并出现浅黄色。反应进程用GC分析监测。接着让反应混合物在同样温
度下再反应1.5小时，然后冷却，并转移到一个短路蒸馏装置（Vigreux，
10 没有塔部分）中。经蒸馏提纯得到109g（0.40mol）目的产物N-1-
（三乙氧基甲硅烷基）乙基-2-吡咯烷酮，相对于起始原料重量而言，
相当于79%的收率。

实例5

在500ml小型钢制高压釜中加入10mg（0.02mmol；相对于起始原
15 料的比例为1:25,000） $[\text{Rh}(1,5\text{-环辛二烯})\text{Cl}]_2$ 和55.6g（0.5mol）
N-乙烯基-2-吡咯烷酮，以及82.1g（0.5mol）三乙氧基硅烷，然
后在搅拌下将该初始物料加热到160℃。让其反应1小时，在此期间由
于放热反应的结果，反应器内部温度升至172℃。反应过程中测得的压
力为1.0-2.0巴。在搅拌下让反应混合物冷却1小时左右，然后将其转
20 移到一个短路蒸馏装置（Vigreux，没有塔部分）中。经蒸馏提纯得到
106g（0.38mol）目的产物N-1-（三乙氧基甲硅烷基）乙基-2-
吡咯烷酮，相对于起始原料而言，相当于77%（重量）的收率。

实例6

在500ml小型钢制高压釜中加入10mg（0.02mmol；相对于所用的
25 乙烯基-2-吡咯烷酮的比例为1:25,000） $[\text{Rh}(1,5\text{-环辛二烯})\text{Cl}]_2$
和55.6g（0.5mol）N-乙烯基-2-吡咯烷酮，以及90.4g（0.55mol）
三乙氧基硅烷和50g（0.047mol）对二甲苯，然后在搅拌下将该初始物
料加热到160℃。让其反应3小时，在此期间由于放热反应的结果，反
应器内部温度升至180℃。反应过程中测得的压力为2.0-2.5巴。在搅
30 拌下让反应混合物冷却1小时左右，然后将其转移到一个短路蒸馏装置
（Vigreux，没有塔部分）中。经蒸馏提纯得到105g（0.38mol）目的
产物N-1-（三乙氧基甲硅烷基）乙基-2-吡咯烷酮，相对于所用

的乙烯基 - 2 - 吡咯烷酮而言，相当于 76 % (重量) 的收率。

实例 7

在搅拌下，在 250ml 带夹套的玻璃烧瓶中，将 3.3mg (6.7mmol ，
相对于起始原料的比例为 1 : 15,000) [Rh (1, 5 - 环辛二烯) Cl]₂ 加入到
5 16.4g (0.1mol) 三乙氧基硅烷中，然后将混合物加热至 122 °C 的瓶底
温度。在 2.5 小时内逐滴加入 11.1g (0.1mol) N - 乙烯基 - 2 - 吡咯
烷酮，在此期间由于放热反应，反应混合物可被加热到 130 °C，并出现
浅黄色。反应进程用 GC 分析监测。接着让反应混合物在同样温度下再
反应 0.5 小时，然后冷却，并转移到一个短路蒸馏装置 (Vigreux，没有
10 塔部分) 中。经蒸馏提纯得到 20.1g (0.073mol) 目的产物 N - 1 - (三
乙氧基甲硅烷基) 乙基 - 2 - 吡咯烷酮，相对于起始原料重量而言，相
当于 73 % 的收率。

实例 8

在搅拌下，在 4 升带夹套的玻璃烧瓶中，将 420mg (0.85mmol ，
15 相对于起始原料的比例为 1 : 6300) [Rh (1, 5 - 环辛二烯) Cl]₂ 加入到
589g (5.3mol) N - 乙烯基 - 2 - 吡咯烷酮中，然后将混合物加热至沸
腾 (瓶底温度 149 °C)。在 2.5 小时内逐滴加入 712g (5.3mol) 甲基二
乙氧基硅烷，在此期间由于放热反应，反应混合物可被加热到 190 °C，
并出现浅黄色。反应进程用 GC 分析监测。接着让反应混合物在同样温
20 度下再反应 2 小时，然后冷却，并转移到一个短路蒸馏装置 (Vigreux，
没有塔部分) 中。经蒸馏提纯得到 1046g (4.26mol) 目的产物 N - 1
- (甲基二乙氧基甲硅烷基) 乙基 - 2 - 吡咯烷酮，相对于起始原料重
量而言，相当于 80 % 的收率。

实例 9

25 将 5g N - 1 - (三乙氧基甲硅烷基) 乙基 - 2 - 吡咯烷酮逐滴加
入到预先用乙酸调节到 pH 2.5 (由 pH 试条测定) 的由 485g 乙醇和 10g
蒸馏水组成的混合物中。该溶液在室温下搅拌 2 小时准备用。该制成的
低聚硅氧烷醇溶液的 pH 约为 6；其贮存稳定性大于 3 个月。

实例 10

30 预先用正庚烷脱脂的玻璃板、铜板和铝板 (尺寸为 7 × 15cm) 在得
自实例 9 的低聚硅氧烷溶液中各浸渍 5 分钟。然后将这些板侧立着放置，
使之干燥，接着在 100 °C 的干燥烘箱中进行后处理 1 小时。

结果是整个表面覆盖着一层无色、类似涂料的硅氧烷薄膜，其硬度经测定为 5H（铅笔试验）。