



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01136492.0

[45] 授权公告日 2004 年 9 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1164597C

[22] 申请日 2001.10.19 [21] 申请号 01136492.0
 [30] 优先权
 [32] 2000.10.19 [33] DE [31] 10051886.9
 [71] 专利权人 电化学工业有限公司(国际)
 地址 联邦德国慕尼黑
 [72] 发明人 奥利弗·舍费尔 福尔克尔·弗赖
 贝恩德·帕哈利 安德烈亚斯·鲍尔
 审查员 李彦涛

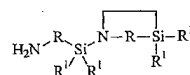
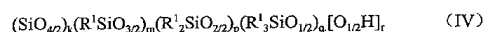
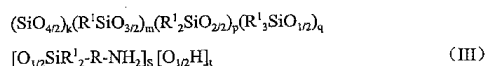
[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
 代理人 过晓东

权利要求书 3 页 说明书 11 页

[54] 发明名称 氨基官能硅氧烷的制备

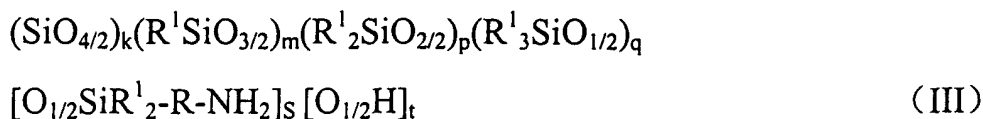
[57] 摘要

本发明涉及一种用以制备具有化学通式 III 的氨基-官能有机硅氧烷的方法, 其包括: 使具有化学通式 IV 的有机硅氧烷与一具有化学通式 V 的环型硅氮烷反应, 其中 R、R^x、R¹、s、t、r、k、m、p 及 q 的定义如权利要求 1 所述。

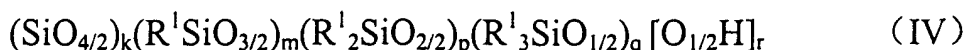


(V)

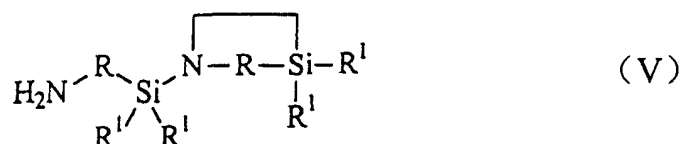
1、一种用以制备具有化学通式 III 的氨基-官能有机硅氧烷的方法



该方法包括使具有化学通式 IV 的有机硅氧烷



与具有化学通式 V 的环型硅氮烷反应



其中, R 是一两价 Si-C-及 C-N-键联的、未取代的或由氰基-或卤素-取代的 C₃-C₁₅-烃基, 其中一个或更多个彼此非相邻亚甲基单元可由 -O-、-CO-、-COO-、-OCO-或-OCOO-、-S-或-NR^X-基取代而且其中一个或更多个彼此非相邻次甲基单元可由-N=、-N=N-或-P=基取代, 此处至少 3 个及不超过 6 个原子是位于该环上的硅原子与氮原子之间,

R^X 是氢或一 C₁-C₁₀-烃基, 该烃基可以是未取代或由-CN 或卤素取代,

R¹ 是一氢原子或一单价 SiC-C-键联的 C₁-C₂₀-烃基, 该烃基可以由-CN、-NCO、-NR^X₂、-COOH、-COOR^X、一卤素、一丙烯基、一环氧基、-SH、-OH 或-CONR^X₂ 取代, 或是一 C₁-C₁₅-烃氧基, 其中一个或更多个彼此非相邻亚甲基单元可由-O-、-CO-、-COO-、-OCO-或-OCOO-、-S-、或-NR^X-基取代而且其中一个或更多个彼此非相邻次甲基单元可由-N=、或-N=N-或-P=基取代,

s 是至少 1,
 r 是至少 1,
 s+t 等于 r 及
 k+m+p+q 至少是 2。

2、如权利要求 1 所述的方法, 其中 R 是一可由卤原子取代的非分枝型 C₃-C₆ 烯基。

3、如权利要求 1 所述的方法, 其中 R¹ 是甲基、乙基、苯基、乙烯基或三氟丙基。

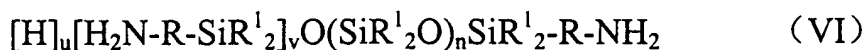
4、如权利要求 1~3 任一所述的方法, 其中 k、m、p、q、s 及 t 之和是 3 至 20,000。

5、如权利要求 1~3 任一所述的方法, 其中在所制的树脂内以 k、m、p、q、s 及 t 之和为基准, 5%<k+m<90%。

6、如权利要求 1~3 任一所述的方法, 其中通过由具有化学通式 VII 的有机硅氧烷



与上述一具有化学通式 V 的环型硅氮烷反应而制得一具有化学通式 VI 的直线型有机硅氧烷

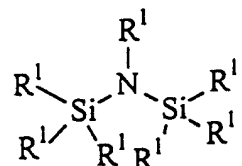


其中

u 是 0 或 1,
 v 是 1-u 及
 n 是 1 至 20,000。

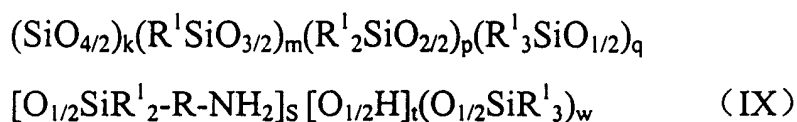
7、如权利要求 1~3 任一所述的方法, 其是在 0°C 至 100°C 温度下实施。

8、如权利要求 1~3 任一所述的方法，其中通过添加不足量的具有化学通式 VI 的硅氮烷于具有化学通式 IV 的有机硅氧烷内并使具有化学通式 III 的氨基-官能有机硅氧烷内未反应的 Si-OH 基与具有化学通式 VIII 的硅氮烷反应，



VIII

制得一具有化学通式 IX 的氨基-官能有机硅氧烷



其中，

R、R¹、k、m、p、q 及 s 的定义与权利要求 1 内的相同，

t 是大于或等于 0，

w 是大于 0 及

s+t+w=r。

9、如权利要求 8 所述的方法，其中具有化学通式 VIII 的硅氮烷是于具有化学通式 V 的硅氮烷反应之后送入。

氨基官能硅氧烷的制备

发明领域

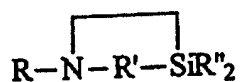
本发明涉及一种利用环状硅氮烷制备氨基官能硅氧烷的方法。

背景技术

氨基烷基聚硅氧烷类及氨基烷基聚硅氧树脂可作许多种用途，包含制备聚亚酰胺及聚醚亚酰胺。但由于其制造方法的成本较为昂贵，该等化合物的大规模商业应用受到阻碍。

举例言之，如美国专利 US-A-5512650 中曾介绍的一种已经公开的方法，是使八甲基环型四硅氧烷与双氨基丙基四甲基二硅氧烷实施碱性-催化平衡反应。该反应的缺点是：使用昂贵的双氨基丙基四甲基二硅氧烷作为起始原料。此外，平衡反应的反应时间长（间或超过 10 小时）亦是其缺点。

美国专利 US-A-3146250 中曾述及另一方法，该方法迄今未经工业界采用而且是由具有化学通式 (I) 的特定环型硅烷开始，在聚硅氧链的终端该等环型（状）硅烷可与 HO-Si 基反应

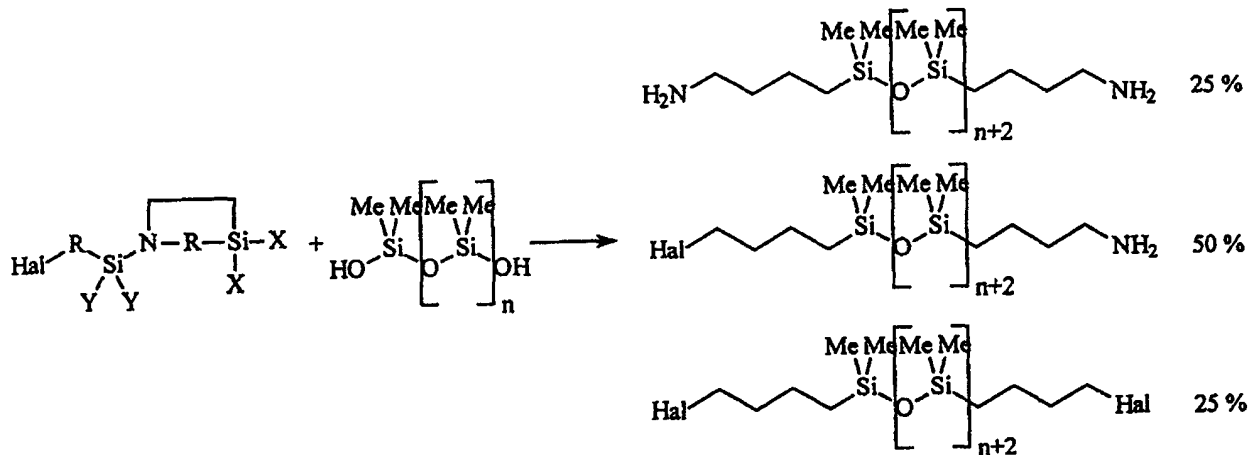


(I)

在此化学通式中，R 是一具有至少 3 个且不超过 6 个碳原子的碳链，R'' 是一烷基，位于氮上的 R 基可能是氢、一烷基或具有化学通式 (卤素-R'-) Y₂Si 有机硅烷基，其中 Y 及 R' 是烷基。若 R 基是氢，该化合物是一未经取代的环型硅氮烷，该未经取代的环型硅氮烷可用以

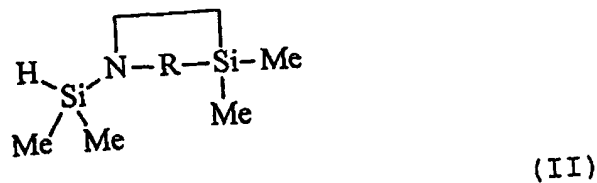
官能化羟基-终止的硅醇类。但该等未经取代的环型硅氮烷的缺点是：合成时的产率甚低或起始原料昂贵。该等合成经常采用毒性甚强的烯丙胺，其使用须严加安全戒备。

由于制备时的产率较高，N-取代硅氮烷的合成较为有利。但若使用美国专利 US-A-3146250 中曾述及的 N-硅烷基-取代硅氮烷，如下列反应图中所示，与羟基-终止的硅氧烷反应可产生不必要的副产品。

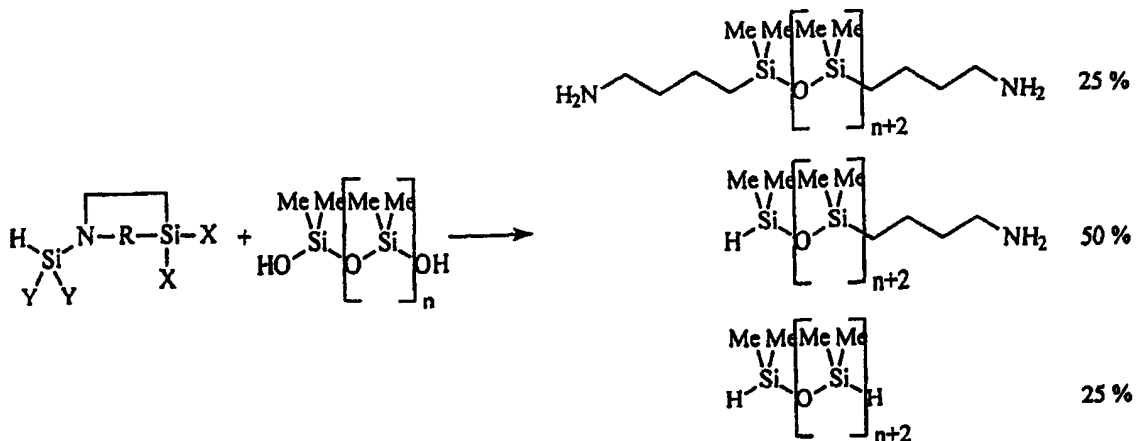


在该等化学通式中，Y 及 X 例如是甲基及 R 是丙基，Hal 是卤素，例如：氯。各生成物中的比例可由简单的概率计算衍生出来。

若所用者是德国专利 DE 3546376 中曾述及、具有化学通式 II 的 N-取代硅氮烷，其中 R 例如是一丙基。

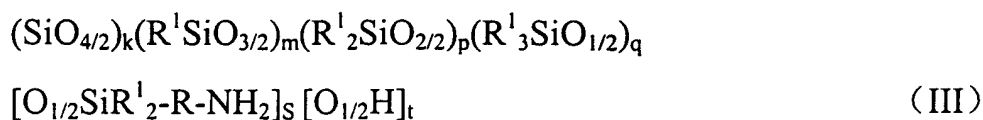


同样地亦制得大量不必要的副产品：

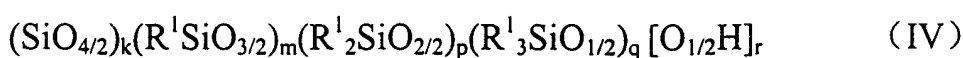


发明内容

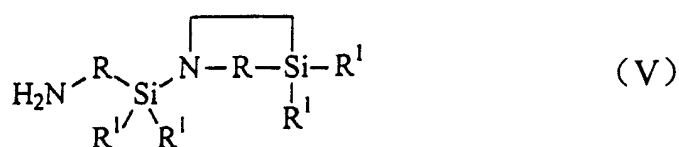
本发明提供一种用以制备具有化学通式 III 的氨基-官能有机硅氧烷的方法



该方法包括使具有化学通式 IV 的有机硅氧烷



与具有化学通式 V 的环型硅氮烷反应



其中, R 是一两价 Si-C-及 C-N-键联的、未取代的或由氰基-或卤素-取代的 C₃-C₁₅-烃基, 其中一个或更多个彼此非相邻亚甲基单元可由 -O-、-CO-、-COO-、-OCO-或-OCOO-、-S-或-NR^X-基取代而且其中一个或更多个彼此非相邻次甲基单元可由-N=、-N=N-或-P=基取代, 此处至少 3 个及不超过 6 个原子是位于该环的硅原子与氮原子之间,

R^X 是氢或一 C₁-C₁₀-烃基, 该烃基可以是未取代或由-CN 或卤素取代,

R¹ 是一氢原子或一单价 SiC-C-键联的 C₁-C₂₀-烃基, 该烃基可以由-CN、-NCO、-NR^X₂、-COOH、-COOR^X、一卤素、一丙烯基、一环氧基、-SH、-OH 或-CONR^X₂ 取代, 或是一 C₁-C₁₅-烃氧基, 其中一个或更多个彼此非相邻亚甲基单元可由-O-、-CO-、-COO-、-OCO-或-OCOO-、-S-、或-NR^X-基取代而且其中一个或更多个彼此非相邻次甲基单元可由-N=、或-N=N-或-P=基取代,

s 是至少 1,

r 是至少 1,

s+t 等于 r 及

k+m+p+q 至少是 2。

所用具有化学通式 V 的环型硅氧烷可被简单地制得而且产率甚高。此外, 该等环型硅氧烷与具有化学通式 IV 的羟基-官能硅氧烷反应无需使用特别催化剂且不会形成副产品。

在具有化学通式 V 的环型硅氮烷内, R 可能是脂族型饱和或不饱和、芳烃型、直线型或分枝型。R 以非分枝型 C₃-C₆-烯基为佳, 该等烯基可由卤素原子(尤其氟及氯)取代。最好有 3 个原子是位于环上的硅原子与氮原子之间。

该等 C₁-C₂₀-烃基及 C₁-C₂₀-烃氧基和 R¹ 可以是脂族型饱和或不饱和、芳烃基、直线型或分枝型。R¹ 以具有 1 至 12 个原子为佳, 尤以 1 至 6 个原子更佳, 最好仅为碳原子或一个烷氧基氧原子及否则仅碳原子。

R¹ 以直线型或分枝型 C₁-C₆-烷基为佳。尤以甲基、乙基、苯基、乙烯基及三氟丙基更佳。

较为适合的是, 制备具有化学通式 III 的化合物, 其中 R 是一亚丙基及 R¹ 是甲基、乙基、苯基、乙烯基或三氟丙基。

具有化学通式 III 的氨基-官能有机硅氧烷可能是直线型、环型或分枝型。k、m、p、q、s 及 t 之和以 3 至 20,000 为佳, 尤以 8 至 1000 更佳。为使具有化学通式 IV 的有机硅氮烷与硅氧烷的反应可能发生, r 必须 >0, 亦即有具有化学通式 IV 的有机硅氧烷必须含有羟基。

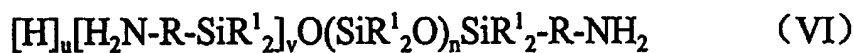
具有化学通式 III 的分枝型有机氧烷的另一种适合形式是有机聚硅氧树脂。如化学通式 III 中所示, 此化合物可包括许多单元, 其各单元的摩尔百分比是由指数 k、m、p、q、r、s 及 t 表示之。以 k、m、p、

q 及 r 的为基准, r 单元的比例以 0.1 至 20% 为佳。同时, k+m 亦必须 >0。在具有化学通式 III 的有机硅氧烷树脂的情况下, s 必须 >0 且 s+t 必须等于 r。

以 k、m、p、q、r、s 及 t 之和为基准, 5% < k+m < 90% 的树脂较为适合, 且 t 最好为 0。在一特别适合的情况下, R 基是一亚丙基及 R¹ 基是一甲基。

若待制者是具有特定胺含量的树脂, 则选择树脂与环型硅氮烷的化学计量比例以使得可达成预期的胺含量。如可能的话, 剩余 Si-OH 基也可留在生成物内。

具有化学通式 III 的氨基-官能有机硅氧烷的另一适合形式是一具有化学通式 VI 的直线型有机硅氧烷



该有机硅氧烷是由具有化学通式 VII 的有机硅氧烷



与上述一具有化学通式 V 的环型硅氮烷反应而制得,

其中,

u 是 0 或 1,

v 是 1-u 及

n 是 1 至 20,000,

u 最好是 0,

n 以 1 至 20,000 为佳, 尤以 8 至 2000 更佳。

具体实施方式

若所用者是具有化学通式 VII 的起始化合物的混合物, n 的值是所

含具有化学通式 VII 的硅醇的平均聚合度。

如此制得、具有化学通式 VI 的直线型有机硅氧烷可以实质上由 3 个不同的参数加以表征：

- 粘度（或分子量）
- 胺含量
- 终端基的氨基官能性程度

但在具有化学通式 VI 的直线型有机硅氧烷情况下，该等参数中仅两个可独立变化，亦即若已知粘度及官能性则胺含量即固（确）定。若已知胺含量及粘度则官能性即固定及若已知胺含量及官能性则粘度即固定。

若待制备者是具有化学通式 IV 的直线型有机硅氧烷（其中官能化的程度不具影响力，亦即若是聚硅氧油类，其官能性不必是 2，仅用胺含量及粘度说明即可），所选的聚硅氧成分是一具有化学通式 VII 的适当有机硅氧烷，其具有最终产品要求的粘度，而且利用数量对应于最终产品胺含量、具有化学通式 V 的环型硅氮烷可达到官能化作用。

该等具有化学通式 VI 的化合物的其他优点是：若 $u > 0$ ，该化合物可与其本身或与具有化学通式 VII 的化合物实施缩合作用（如必要，藉助于一催化剂）而生成其他具有化学通式 VI 的化合物（该化合物的分子量较大，亦即 n 的数值增加）。在一特别适合的情况下，在缩合作用之前， n 是 15 至 50，在缩合作用之后， n 是 50 至 2000。

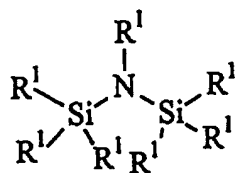
在制备具有化学通式 III 的氨基-官能有机硅氧烷的方法中，具有化学通式 V 的硅氮烷的使用量视待官能化的硅醇基数目而定。但，若拟实现 OH 基的完全官能化作用，硅氮烷至少要添加等摩尔比的量。若环型硅氮烷使用过量，未反应的硅氮烷可随后再予蒸馏出去或加以水解，之后（如必要的话）将其取出。

实施该方法的温度以 0°C 至 100°C 为佳，尤以 10°C 至最低 40°C 更

佳。该方法可在一适当反应器内，在有或无溶剂存在的情况下实施。该反应可在低于大气压、高于大气压或等于大气压（0.1 兆帕斯卡）的情况下实施。

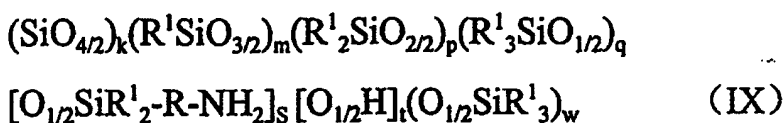
使用溶剂时，最好是惰性（尤其非质子性）溶剂，例如：脂族烃类，如：庚烷或癸烷，及芳烃类，如：甲苯或二甲苯。同样亦可使用醚类，例如：四氢呋喃、二乙醚或甲基叔-丁基醚（MTBE）。溶剂的使用量应足以确保反应混合物的充分均匀化。溶剂或溶剂混合物在 0.1 兆帕斯卡压力下的沸点或沸腾温度范围以高达 120°C 为佳。

若添加于具有化学通式 IV 的有机硅氧烷的具有化学通式 VI 的硅氮烷数量不足，剩余未反应的 Si-OH 基可仍在具有化学通式 III 的氨基-官能有机硅氧烷内或与其他具有化学通式 VIII 的其他硅氮烷反应：



VIII

生成一具有化学通式 IX 的氨基-官能化有机硅氧烷



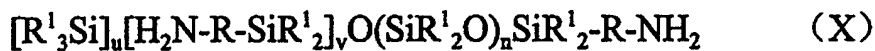
此外，R、R¹、k、m、p、q 及 s 的定义与上述者相同。t 是大于或等于 0，w 是大于 0 及 s+t+w=r，其中 r 的定义与上述化学通式 IV 内者相同。

具有化学通式 VIII 的硅氮烷可与具有化学通式 V 的环型硅氮烷同时或于具有化学通式 V 的硅氮烷反应之后导入。

具有化学通式 IX 的氨基-官能有机硅氧烷（该有机硅氧烷业由具有化学通式 VIII 的硅氮烷与具有化学通式 V 的环型硅氮烷反应而制

得) 可用以增加高粘度氨基聚硅氧的胺值。如此可生成制得氨基聚硅氧与氨基聚硅氧树脂的混合物, 该混合物结合高胺值及高粘度。若使用纯双官能氨基聚硅氧, 用此方法并不能达到此结合作用。

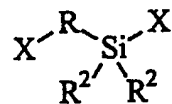
上述具有化学通式 VII 的直线型有机硅氧烷与具有化学通式 V 的硅氮烷及具有化学通式 VIII 的硅氮烷两者的反应生成具有化学通式 X 的化合物



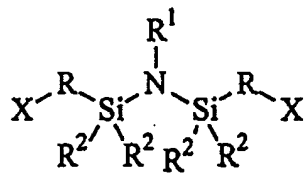
其中, R^1 、 R 及 n 的定义与上述者相同及以平均值而言; $u > 0$, $v < 1$ 及 $u+v=1$ 。

但, 该第二个终止作用亦可省去, 但就高温下材料的稳定性而言, 该作用具有重大优点, 盖因在较高温下 $Si-OH$ 基容易产生缩合使用, 因而增加所得溶液的粘度。

具有化学通式 V 的硅氮烷可用一种方法制得, 在该方法中具有化学通式 XI 的卤代烷基二烷基氯硅烷



或具有化学通式 XII 的双卤代烷基四烷基二硅氮烷



或具有化学通式 XI 及 XII 的化合物的混合物, 是与氨反应 (尤以在大气压的情况下为佳),

其中,

X 是氟、氯、溴、碘,

R^2 的定义与 R^1 者相同及

R¹ 及 R 的定义与以上者相同。

以上诸化学通式中所有符号的意义均各自独立。

除另有说明者外，在下列诸实施例中，所有数量及百分率均是重量比，所有压力为 0.10 兆帕斯卡（绝对）及所有温度为 20°C。

实施例 1:

在室温下使 1000 克甲基-硅氧烷（平均分子量为 3000 克/摩尔的双羟基-终止的聚二甲基硅氧烷）与 84.8 克 N-((3-氨基丙基)二甲基硅烷基)-2, 2-二甲基-1-氮-2-硅环型戊烷反应。由 ¹H-NMR 及 ²⁹Si-NMR 显示：于 3 小时后，所有 OH 基均经转变成氨基丙基单元且仍有 N-((3-氨基丙基)二甲基硅烷基)-2, 2-二甲基-1-氮-2-硅环型戊烷残留。为使剩余的硅氮烷反应，随后于反应液内添加 2 毫升水，并在温度 60°C 及减压（20 毫巴）的情况下将该溶液加以短暂蒸馏。

实施例 2:

在室温下使 1000 克甲基-硅氧烷（平均分子量为 3000 克/摩尔的双羟基-终止的聚二甲基硅氧烷）与 77.2 克 N-((3-氨基丙基)二甲基硅烷基)-2, 2-二甲基-1-氮-2-硅环型戊烷反应。由 ¹H-NMR 及 ²⁹Si-NMR 显示：于 2 小时后，所有 OH 基均经转变成氨基丙基单元且检测不出残留的 N-((3-氨基丙基)二甲基硅烷基)-2, 2-二甲基-1-氮-2-硅环成型戊烷。

实施例 3:

在 50°C 温度下使 100 克聚硅氧油（平均分子量为 13,000 克/摩尔的双羟基-终止的聚二甲基硅氧烷）与 1.8 克 N-((3-氨基丙基)二甲基硅烷基)-2, 2-二甲基-1-氮-2-硅环型成烷反应。由 ¹H-NMR 及 ²⁹Si-NMR 显

示：于 2 小时后，所有 OH 基均经转变成氨基丙基单元且检测不出残留的 N-((3-氨基丙基)二甲基硅烷基)-2, 2-二甲基-1-氮-2-硅环型戊烷。

实施例 4:

在 50°C 温度下使 100 克聚硅氧油（平均分子量为 28,000 克/摩尔的双羟基-终止的聚二甲基硅氧烷）与 0.85 克 N-((3-氨基丙基)二甲基硅烷基)-2, 2-二甲基-1-氮-2-硅环戊烷反应。由 $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{29}\text{Si-NMR}$ 显示：于 2 小时后，所有 OH 基均经转变成氨基丙基单元且检测不出残留的 N-((3-氨基丙基)二甲基硅烷基)-2, 2-二甲基-1-氮-2-硅环型戊烷。

实施例 5:

在 100°C 温度下使 100 克聚硅氧油（平均分子量为 1000 克/摩尔的双羟基-终止的聚二甲基硅氧烷）与 23.2 克 N-((3-氨基丙基)二甲基硅烷基)-2, 2-二甲基-1-氮-2-硅环型戊烷反应。由 $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{29}\text{Si-NMR}$ 显示：于 2 小时后，所有 OH 基均经转变成氨基丙基单元且检测不出残留的 N-((3-氨基丙基)二甲基硅烷基)-2, 2-二甲基-1-氮-2-硅环型戊烷。

实施例 6:

于室温下使 1000 克聚硅氧油（乙烯基与甲基之比为 1: 4 且平均分子量为 2800 克/摩尔的双羟基-终止的聚甲基乙烯基硅氧烷）与 83.4 克 N-((3-氨基丙基)二甲基硅烷基)-2, 2-二甲基-1-氮-2-硅环型戊烷反应。由 $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{29}\text{Si-NMR}$ 显示：于 3 小时后，所有 OH 基均经转变成氨基丙基单元且检测不出残留的 N-((3-氨基丙基)二甲基硅烷基)-2, 2-二甲基-1-氮-2-硅环型戊烷。

实施例 7:

于室温下使 1000 克聚硅氧油（乙烯基与甲基之比为 1：12 且平均分子量为 2600 克/摩尔的双羟基-终止的聚甲基乙烯基硅氧烷）与 88.9 克 N-((3-氨基丙基)二甲基硅烷基)-2, 2-二甲基-1-氮-2-硅环型戊烷反应。由 $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{29}\text{Si-NMR}$ 显示：于 3 小时后，所有 OH 基均经转变成氨基丙基单元检测不出残留之 N-((3-氨基丙基)二甲基硅烷基)-2, 2-二甲基-1-氮-2-硅环型戊烷。

实施例 8:

于室温下使 100 克聚硅氧油（三氟丙基与甲基之比为 1：1 且平均分子量为 900 克/摩尔的双羟基-终止的聚甲基三氟丙基硅氧烷）与 25.8 克 N-((3-氨基丙基)二甲基硅烷基)-2, 2-二甲基-1-氮-2-硅环型戊烷反应。由 $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{29}\text{Si-NMR}$ 显示：于 3 小时后，所有 OH 基均经转变成氨基丙基单元，且检测不出残留的 N-((3-氨基丙基)二甲基硅烷基)-2, 2-二甲基-1-氮-2-硅环型戊烷。