



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104497034 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 08

(21) 申请号 201410748378. X

(22) 申请日 2014. 12. 09

(71) 申请人 山东大学

地址 250100 山东省济南市历城区山大南路
27 号

申请人 济南实成有机硅科技有限公司

(72) 发明人 冯圣玉 周德波 李朝霞 张洁

朱庆增 贝逸翎 王灯旭

(74) 专利代理机构 济南金迪知识产权代理有限

公司 37219

代理人 杨磊

(51) Int. Cl.

C07F 7/18(2006. 01)

C08K 5/5419(2006. 01)

C03C 25/40(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种 α -取代丙烯酰氧基甲基三烷氧基硅烷
的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种 α -取代丙烯酰氧基甲基三烷氧基硅烷的制备方法,步骤如下:(1)将丙烯酸化合物、有机碱或氨气、阻聚剂和有机溶剂混合均匀,加入相转移催化剂和氯甲基三烷氧基硅烷,于 70-110 $^{\circ}$ C,反应 1-10 小时,(2)反应结束后,向反应液中加入 1-2 倍反应液体积的石油醚,搅拌 20-40min,过滤去除固体,将滤液常压蒸馏去除有机溶剂甲苯或苯以及石油醚和多余的有机碱;减压蒸馏,即得。本发明采用加入不产生水的有机碱或氨气,可以降低能耗,简化生产步骤。

1. 一种 α -取代丙烯酰氧基甲基三烷氧基硅烷的制备方法, 步骤如下:

(1) 将丙烯酸化合物、有机碱或氨气、阻聚剂和有机溶剂混合均匀, 加入相转移催化剂和氯甲基三烷氧基硅烷, 于 70-110°C, 反应 1-10 小时, 所述的丙烯酸化合物为丙烯酸、 α -甲基丙烯酸或 α -乙基丙烯酸;

所述的丙烯酸化合物、有机碱和有机溶剂的体积比为 (35-50):(50-100):(120-140), 氨气所加的量为使溶液变色为止; 所述的阻聚剂的质量和丙烯酸化合物的体积之比为 (0.001-0.1):(35-50) g/ml; 所述的有机溶剂为甲苯或苯, 所述的阻聚剂为对苯二酚或抗氧剂 702; 所述的相转移催化剂的质量和氯甲基三烷氧基硅烷体积之比为 (1-2.5):(65-85) g/ml, 所述的氯甲基三烷氧基硅烷与甲基丙烯酸的体积之比为 (65-85):(35-50);

(2) 反应结束后, 向反应液中加入 1-2 倍反应液体积的石油醚, 搅拌 20-40min, 过滤去除固体, 将滤液常压蒸馏去除有机溶剂甲苯或苯以及石油醚和多余的有机碱或氨气; 减压蒸馏, 即得 α -取代丙烯酰氧基甲基三烷氧基硅烷。

2. 根据权利要求 1 所述的 α -取代丙烯酰氧基甲基三烷氧基硅烷的制备方法, 其特征在于, 步骤 (1) 中所述的有机碱为三乙胺、二乙胺、二丙胺或吡啶。

3. 根据权利要求 1 所述的 α -取代丙烯酰氧基甲基三烷氧基硅烷的制备方法, 其特征在于, 步骤 (1) 中所述的相转移催化剂为溴化四丁基磷。

4. 根据权利要求 1 所述的 α -取代丙烯酰氧基甲基三烷氧基硅烷的制备方法, 其特征在于, 步骤 (1) 中所述的氯甲基三烷氧基硅烷为氯甲基三甲氧基硅烷、氯甲基三乙氧基硅烷或氯甲基三丙氧基硅烷。

5. 根据权利要求 1 所述的 α -取代丙烯酰氧基甲基三烷氧基硅烷的制备方法, 其特征在于, 步骤 (1) 中所述的阻聚剂的质量和丙烯酸化合物的体积之比为 (0.01-0.05):(35-50) g/ml。

6. 根据权利要求 1 所述的 α -取代丙烯酰氧基甲基三烷氧基硅烷的制备方法, 其特征在于, 步骤 (1) 中反应温度为 80-100°C, 反应时间为 2-8 小时。

7. 根据权利要求 1 所述的 α -取代丙烯酰氧基甲基三烷氧基硅烷的制备方法, 其特征在于, 步骤 (2) 中所述的石油醚为沸点在 60-90°C 范围内的石油醚。

8. 根据权利要求 1 所述的 α -取代丙烯酰氧基甲基三烷氧基硅烷的制备方法, 其特征在于, 步骤 (2) 中减压蒸馏的压力范围为 5mmHg-10mmHg。

一种 α -取代丙烯酰氧基甲基三烷氧基硅烷的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种丙烯酰氧基甲基三烷氧基硅烷的制备方法,具体地说是一种含有取代 α -丙烯酰氧基的的硅烷偶联剂的制备方法,属于有机合成技术领域。

背景技术

[0002] 硅烷偶联剂是重要的有机硅产品,是分子中同时含有两种不同化学性质基团的有机硅化合物。由于分子结构的特殊性,能够与无机材料如玻璃、硅砂、金属等发生化学反应,同时与有机合成树脂和橡胶等发生反应,可以同时与有机和无机材料形成共价键,产生紧密的结合。应用领域包括表面处理、填充塑料、用作密封剂、粘接剂和涂料的增粘剂。

[0003] 硅烷的官能团与硅原子间隔一个碳原子形成的硅烷偶联剂,热稳定性较高,原料来源非常广泛,价格便宜,合成方法简单,不需用贵金属催化剂。含有丙烯酰氧基的硅烷偶联剂在玻璃纤维表面处理方面有重要的作用和优良的效果,因此开发和研究 α -取代的丙烯酰氧基甲基三烷氧基硅烷偶联剂有非常大的应用价值。

[0004] 专利文件 WO 2007063011 和 WO 2010040653 报道了以甲基丙烯酸碱金属盐与氯甲基三甲氧基反应制备甲基丙烯酰氧基甲基三烷氧基硅烷的方法,这两种方法需要丙烯酸碱金属盐。以 α -取代丙烯酸为起始原料与氯甲基三甲氧基反应制备 α -取代丙烯酰氧基甲基三烷氧基硅烷的方法,未有报道,该方法操作方便,原料易得。

发明内容

[0005] 本发明提供一种以 α -取代丙烯酸为起始原料与氯甲基三甲氧基反应制备 α -取代丙烯酰氧基甲基三烷氧基硅烷的方法。

[0006] 术语解释:

[0007] 抗氧剂 702:是指 4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚),为本领域通用名称。

[0008] 本发明的技术方案如下:

[0009] 一种 α -取代丙烯酰氧基甲基三烷氧基硅烷的制备方法,步骤如下:

[0010] (1) 将丙烯酸化合物、有机碱或氨气、阻聚剂和有机溶剂混合均匀,加入相转移催化剂和氯甲基三烷氧基硅烷,于 70-110 $^{\circ}$ C,反应 1-10 小时,所述的丙烯酸化合物为丙烯酸、 α -甲基丙烯酸或 α -乙基丙烯酸;

[0011] 所述的丙烯酸化合物、有机碱和有机溶剂的体积比为 (35-50):(50-100):(120-140),氨气所加的量为使溶液变色为止;所述的阻聚剂的质量和丙烯酸化合物的体积之比为 (0.001-0.1):(35-50)g/ml;所述的有机溶剂为甲苯或苯,所述的阻聚剂为对苯二酚或抗氧剂 702;所述的相转移催化剂的质量和氯甲基三烷氧基硅烷体积之比为 (1-2.5):(65-85)g/ml,所述的氯甲基三烷氧基硅烷与甲基丙烯酸的体积之比为 (65-85):(35-50);

[0012] (2) 反应结束后,向反应液中加入 1-2 倍反应液体积的石油醚,搅拌 20-40min,过滤去除固体,将滤液常压蒸馏去除有机溶剂甲苯或苯以及石油醚和多余的有机碱或氨气;减压蒸馏,即得 α -取代丙烯酰氧基甲基三烷氧基硅烷。产率在 90%以上。

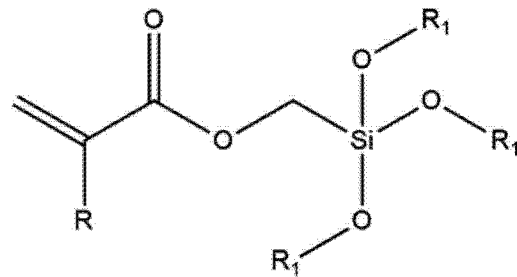
[0013] 根据本发明, 优选的, 步骤 (1) 中所述的有机碱为三乙胺、二乙胺、二丙胺或吡啶, 所述的相转移催化剂为溴化四丁基磷, 所述的氯甲基三烷氧基硅烷为氯甲基三甲氧基硅烷、氯甲基三乙氧基硅烷或氯甲基三丙氧基硅烷;

[0014] 所述的阻聚剂的质量和丙烯酸化合物的体积之比为 (0.01-0.05) : (35-50) g/ml; 优选的, 反应温度为 80-100°C, 反应时间为 2-8 小时。

[0015] 根据本发明, 优选的, 步骤 (2) 中所述的石油醚为沸点在 60-90°C 范围内的石油醚, 减压蒸馏的压力范围为 5mmHg-10mmHg。

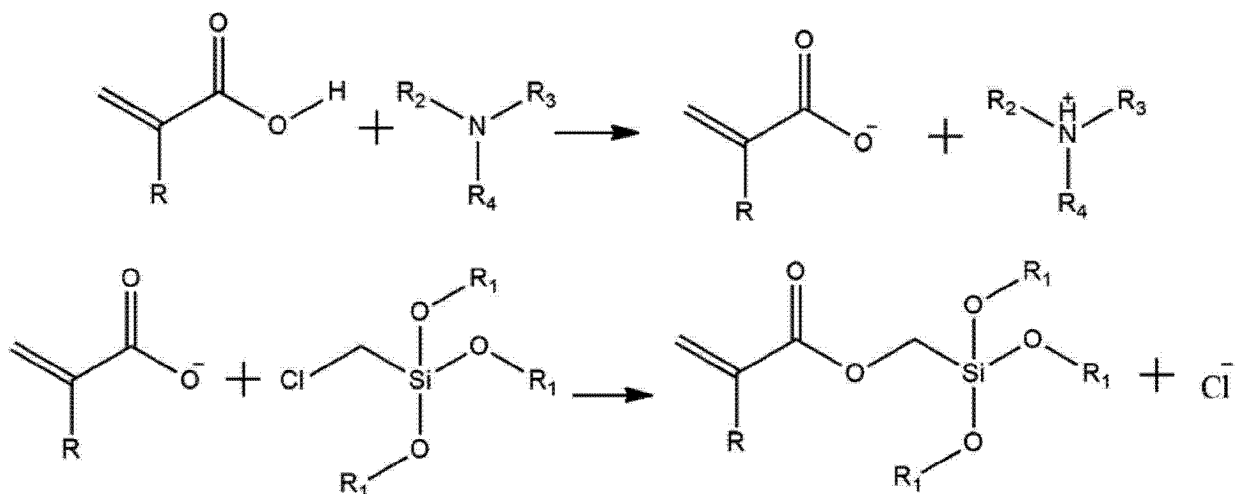
[0016] 本发明最终产物 α -取代丙烯酰氧基甲基三烷氧基硅烷的结构式如下:

[0017]



[0018] 本发明的反应路线及原理:

[0019]



[0020] 本发明中, 丙烯酸化合物先和有机碱发生反应生成相应的盐, 丙烯酸化合物在加入过程中就加入阻聚剂, 防止副反应发生 (即防止反应物聚合)。生成的丙烯酸化合物相应的盐与氯甲基三烷氧基硅烷反应, 生成最终的产物和盐酸盐。本发明中, 加入相转移催化剂为了增加反应速率, 加入有机碱或氨气可以形成羧酸盐, 使反应进行的更加完全; 反应结束后加入石油醚可以将反应体系生成的铵盐沉淀出来并过滤去除, 防止铵盐在蒸馏过程中分解影响最终产品的质量。

[0021] 本发明的有益效果如下:

[0022] 1、本发明制得的 α -取代丙烯酰氧基甲基三烷氧基硅烷产品能够有效的与有机

和无机基团反应,并且具有良好的热稳定性。

[0023] 2、本发明的制备方法简单,原料来源丰富,制备成本低廉。

[0024] 3、本发明采用加入不产生水的有机碱,省略除水步骤,降低能耗,简化生产步骤,降低成本。

[0025] 4、将本发明制得的 α -取代丙烯酰氧基甲基三烷氧基硅烷产品添加到玻璃纤维和树脂中做成的试样具有良好的力学性能。

附图说明

[0026] 图1为本发明实施例1制备得到的 α -取代丙烯酰氧基甲基三烷氧基硅烷的核磁共振氢谱图。

具体实施方式

[0027] 下面通过具体实施例并结合附图对本发明做进一步说明,但不限于此。

[0028] 实施例中所用原料均为常规原料,市购产品。

[0029] 实施例1

[0030] 一种 α -甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷的制备方法,步骤如下:

[0031] (1) 将 43ml 甲基丙烯酸、50ml 三乙胺,加入 0.05g 对苯二酚作为阻聚剂,130ml 甲苯,混合均匀;加入 1.7g 溴化四丁基磷和 75ml 氯甲基三甲氧基硅烷,于 80-100℃,反应 5 小时;

[0032] (2) 反应结束后,向反应液中加入 1 倍反应液体积的石油醚(石油醚沸点在 60-90℃范围内),搅拌 30min,过滤去除固体,将滤液常压蒸馏去除有机溶剂甲苯以及石油醚和多余的三乙胺;5mmHg 下减压蒸馏,即得 α -甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷 106g,产率 95%。

[0033] 图1为本实施例制得产物的核磁共振氢谱图,由图1可知,本实施例制备的产物为 α -甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷。

[0034] 将本实施例制得的产品水解交联成树脂,进行降热失重测试(TGA),在 325℃开始失重,说明本发明制得的 α -甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷具有很好的热稳定性。

[0035] 实施例2

[0036] 一种 α -丙烯酰氧基甲基三乙氧基硅烷的制备方法,步骤如下:

[0037] (1) 将 43ml 丙烯酸、80ml 三乙胺,加入 0.05g 对苯二酚作为阻聚剂,130ml 甲苯,混合均匀;加入 1.7g 溴化四丁基磷和 75ml 氯甲基三乙氧基硅烷,于 80-100℃,反应 5 小时;

[0038] (2) 反应结束后,向反应液中加入 2 倍反应液体积的石油醚(石油醚沸点在 60-90℃范围内),搅拌 40min,过滤去除固体,将滤液常压蒸馏去除有机溶剂甲苯以及石油醚和多余的三乙胺;5mmHg 下减压蒸馏,即得 α -丙烯酰氧基甲基三乙氧基硅烷 106g,产率 95%。

[0039] 实施例3

[0040] 一种 α -甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷的制备方法,步骤如下:

[0041] (1) 将 50ml 甲基丙烯酸、85ml 二乙胺,加入 0.1g 抗氧剂 702 作为阻聚剂,140ml 甲苯,混合均匀,加入 2.5g 溴化四丁基磷和 85ml 氯甲基三甲氧基硅烷,于 90-100℃,反应 8 小

时；

[0042] (2) 反应结束后,向反应液中加入 2 倍反应液体积的石油醚(石油醚沸点在 60-90℃范围内),搅拌 20min,过滤去除固体,将滤液常压蒸馏去除有机溶剂苯以及石油醚和多余的二乙胺;8mmHg 下减压蒸馏,即得 α -甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷 124g,产率 97%。

[0043] 实施例 4

[0044] 一种 α -甲基丙烯酰氧基甲基三乙氧基硅烷的制备方法,步骤如下:

[0045] (1) 将 40ml 甲基丙烯酸、65ml 吡啶,加入 0.05g 抗氧剂 702 作为阻聚剂,130ml 苯,混合均匀;加入 2g 溴化四丁基磷和 70ml 氯甲基三乙氧基硅烷,于 70-90℃,反应 9 小时;

[0046] (2) 反应结束后,向反应液中加入 2 倍反应液体积的石油醚(石油醚沸点在 60-90℃范围内),搅拌 40min,过滤去除固体,将滤液常压蒸馏去除有机溶剂苯以及石油醚和多余的吡啶;6mmHg 下减压蒸馏,即得 α -甲基丙烯酰氧基甲基三乙氧基硅烷 98g,产率 96%。

[0047] 实施例 5

[0048] 一种 α -甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷的制备方法,步骤如下:

[0049] (1) 将 45ml 甲基丙烯酸、75ml 二丙胺,加入 0.07g 对苯二酚作为阻聚剂,135ml 苯,混合均匀;加入 1.5g 溴化四丁基磷和 75ml 氯甲基三甲氧基硅烷,于 70-90℃,反应 9 小时;

[0050] (2) 反应结束后,向反应液中加入 1 倍反应液体积的石油醚(石油醚沸点在 60-90℃范围内),搅拌 30min,过滤去除固体,将滤液常压蒸馏去除有机溶剂苯以及石油醚和多余的二丙胺;6mmHg 下减压蒸馏,即得 α -甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷 110g,产率 96%。

[0051] 实施例 6

[0052] 一种 α -甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷的制备方法,步骤如下:

[0053] (1) 将 90ml 甲基丙烯酸加入 0.14g 对苯二酚作为阻聚剂,加入 270ml 苯,通氨气并搅拌至变色,混合均匀;加入 3.0g 溴化四丁基磷和 150ml 氯甲基三甲氧基硅烷,于 70-90℃,反应 9 小时;

[0054] (2) 反应结束后,向反应液中加入 1 倍反应液体积的石油醚(石油醚沸点在 60-90℃范围内),搅拌 30min,过滤去除固体,将滤液常压蒸馏去除有机溶剂苯以及石油醚和多余的氨气;6mmHg 下减压蒸馏,即得 α -甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷 218g,产率 95%。

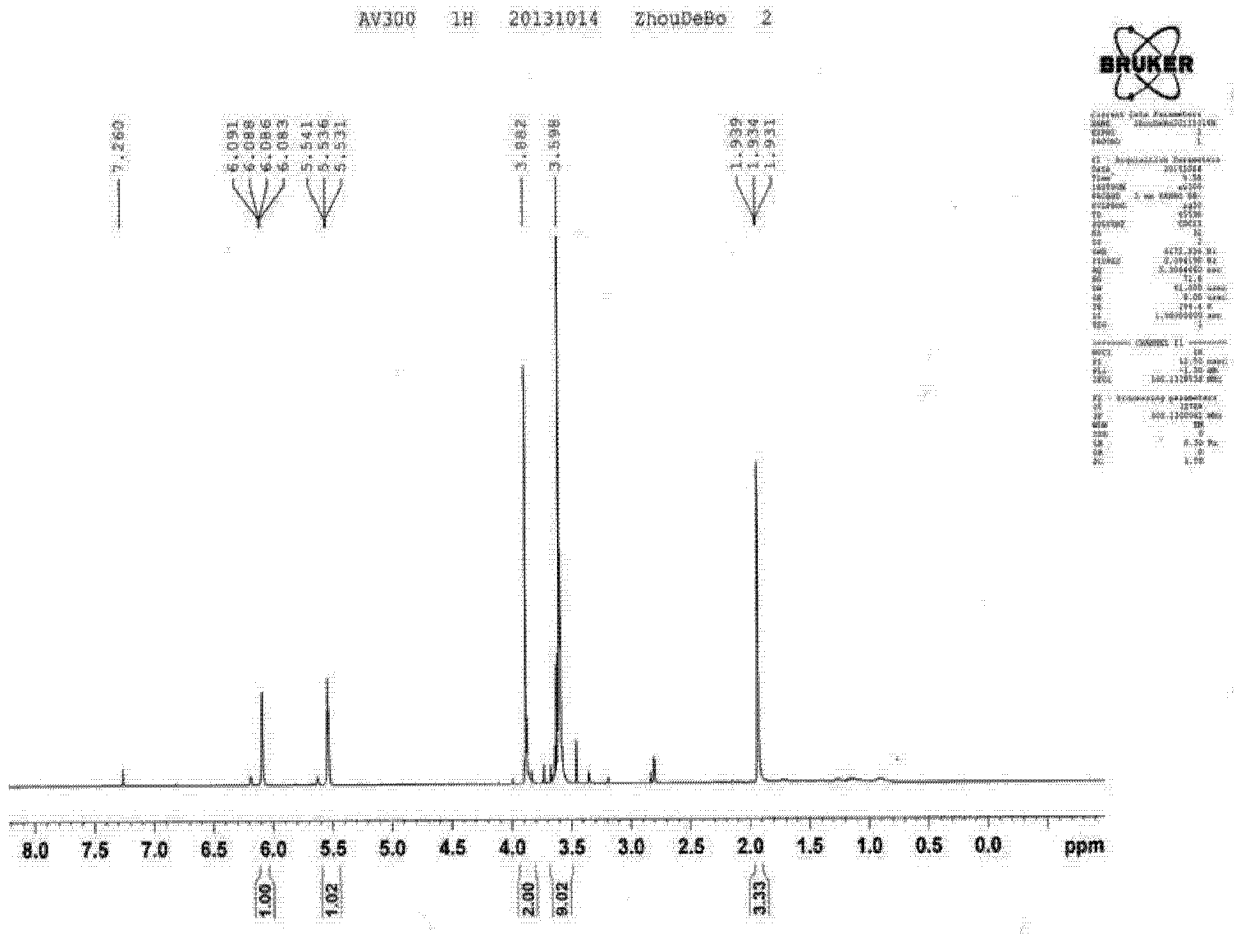


图 1