



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105061487 B

(45)授权公告日 2017.09.26

(21)申请号 201510476774.6

(22)申请日 2015.08.07

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105061487 A

(43)申请公布日 2015.11.18

(73)专利权人 荆州市江汉精细化工有限公司
地址 434000 湖北省荆州市沙市区经济技术
开发区二号路

(72)发明人 胡江华 秦传俊 陈圣云 汤艳
甘俊 甘书官

(74)专利代理机构 荆州市亚德专利事务所(普
通合伙) 42216
代理人 陈德斌

(51)Int.Cl.
C07F 7/18(2006.01)

(56)对比文件

US 5117027 A,1992.05.26,
US 2002/0115878 A,2002.08.22,
CN 101307069 A,2008.11.19,
CN 104497034 A,2015.04.08,

审查员 许敏

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷的生产方法

(57)摘要

本发明涉及一种甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷的生产方法,属精细化工技术领域。本发明是将氯丙基三甲氧基硅烷和甲基丙烯酸钠按比例投入到反应器中,再加入催化剂和阻聚剂,搅拌升温反应后将反应物过滤,滤液蒸馏得到产品。滤渣用饱和的PH调配为7-8的氯化钠盐水清洗,过滤,重复2-3次后合并洗液静止分层,滤渣为白色氯化钠晶体,可作为工业用途;洗液下层为饱和氯化钠盐水,留着下一次循环使用;洗液上层为甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷粗品,蒸馏后得到产品。本发明的甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷产品产率高,能耗低,生产成本低,更重要的是副产物的有效循环利用,做到了无环境污染。

1. 一种甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷的生产方法;其特征在于:它包括以下步骤:

1)、将氯丙基三甲氧基硅烷和甲基丙烯酸钠按摩尔比1.02:1的投料比投入到反应容器中;

2)、按所投氯丙基三甲氧基硅烷重量的1%-1.5%加入相转移催化剂;

3)、按投氯丙基三甲氧基硅烷重量的0.1%-0.15%加入阻聚剂;

4)、投料完成后,在120-150转/分的搅拌速度下升温到115-125℃,然后保温反应3-4小时后,降温到50℃以下过滤;得甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷粗品;

5)、常温下将甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷粗品过滤,所得滤液蒸馏后得甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷成品;

6)、常温下在步骤4)所得滤渣中加入投料氯丙基三甲氧基硅烷重量30%-40%的饱和的pH为7-8的氯化钠水溶液,搅拌5-10分钟后过滤,收集滤液,滤渣按上述要求再重复清洗二次,清洗后所得滤渣为白色氯化钠晶体,可作其他工业用途,将所得滤液合并后静止分层30分钟;

7)、静止分层30分钟后,下层为饱和氯化钠水溶液,留下一次重复循环使用;上层为甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷粗品,将粗品按常规方法蒸馏后得甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷成品。

2. 根据权利要求1所述的种甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷的生产方法,其特征在于:所述的饱和的pH为7-8氯化钠水溶液是在1000公斤水中加入350公斤工业氯化钠盐,再加入20公斤工业磷酸二氢钠和60公斤工业磷酸钠,搅拌至完全溶解制得。

3. 根据权利要求1所述的种甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷的生产方法,其特征在于:所述的相转移催化剂为四丁基溴化磷。

4. 根据权利要求1所述的种甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷的生产方法,其特征在于:所述的阻聚剂为2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)或三苯基磷或2,6-二叔丁基苯酚中的任意一种。

一种甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷的生产方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷的生产方法,属精细化工技术领域。

背景技术

[0002] 甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷是一种用途非常广泛的硅烷偶联剂产品,其主要用于涂料、橡胶、塑料、油漆、机械、电子等工业领域,起增粘、交粘、偶联等作用,并能增加产品的耐磨,耐老化等应用性能。该产品发展历史悠久,国内外均有大型公司生产,如中科院的KH-570、美国道康宁的Z-6030、德国迪高沙的MEMO、日本信越的KBM-503、美国迈图的A-174和德国瓦克的GF-31等,国内外也有很多关于甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷合成的专利和报道,如EP483480B1、EP43753B1、DE-OS4437667、DE-OS44376660、US5103030、EP-A0492438、EP-A0520499、CN1109060A、CN101121724A、CN202146628U、US4558111、US4780555、平4-117389、平6-228163、昭63-17988、EP437653等。根据以上专利资料,甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷的工业合成方法大致可分为三种:

[0003] 第一种:加成法。用三甲氧基硅烷与甲基丙烯酸烯丙酯在催化剂和阻聚剂下加成反应,蒸馏后得到甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷产品。

[0004] 第二种:溶剂法。用甲基丙烯酸盐与氯丙基三甲氧基硅烷在N,N二甲基甲酰胺(DMF)做溶剂下反应,过滤,蒸馏得到甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷产品。

[0005] 第三种:相转移催化法。用甲基丙烯酸盐与氯丙基三甲氧基硅烷在下相转移催化剂反应,过滤,蒸馏得到甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷产品。

[0006] 加成法合成甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷的缺点是生产成本低,产品含量不高,所以现在工业上已基本不用此方法生产。溶剂法的缺点是产能低,生产成本低,溶剂DMF会对环境产生污染。所以现工业生产甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷大多采用相转移催化法。但随着人们对化工生产要求越来越高,要求化工生产低能耗,低污染,安全环保,所以,常规相转移催化法合成甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷还有一些问题需要解决:一是产品产率不高,一般只有80%-90%;二是渣盐的洗涤,工业上一般采用甲醇等低沸点溶剂洗涤的方法,过滤和蒸馏时会产生溶剂的损耗,导致生产成本的增加;三是副产物氯化钠盐没有得到有效的处理。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于:提供一种具有产品产率高,能耗低,环境污染小,副产物得到利用,工艺设备简单,生产成本低等特点,且安全环保,适合工业化生产的甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷的生产方法。

[0008] 本发明的技术方案是:

[0009] 一种甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷的生产方法,其特征在于:它包括以下步骤:

[0010] 1)、将氯丙基三甲氧基硅烷和甲基丙烯酸钠按摩尔比1.02:1的投料比投入到反应

容器中；

[0011] 2)、按所投氯丙基三甲氧基硅烷重量的1%-1.5%加入相转移催化剂；

[0012] 3)、按投氯丙基三甲氧基硅烷重量的0.1%-0.15%加入阻聚剂；

[0013] 4)、投料完成后，在120-150转/分的搅拌速度下升温到115-125℃，然后保温反应3-4小时后，降温至50℃以下过滤；得甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷粗品；

[0014] 5)、常温下将甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷粗品过滤，所得滤液蒸馏后得甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷成品；

[0015] 6)、常温下在步骤5)所得滤渣中加入投料氯丙基三甲氧基硅烷重量30%-40%的饱和的PH为7-8的氯化钠水溶液，搅拌5-10分钟后过滤，收集滤液，滤渣按上述要求再重复清洗二次，清洗后所得滤渣为白色氯化钠晶体，可作其他工业用途，将所得滤液合并后静止分层30分钟；

[0016] 7)、静止分层30分钟后，下层为饱和氯化钠水溶液，留下一次重复循环使用；上层为甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷粗品，将粗品按常规方法蒸馏后得甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷成品。

[0017] 所述的饱和的PH为7-8氯化钠水溶液的配制方法为：在1000公斤水中加入350公斤工业氯化钠盐，再加入20公斤工业磷酸二氢钠和60公斤工业磷酸钠，搅拌至完全溶解。

[0018] 所述的相转移催化剂为四丁基溴化磷等。

[0019] 所述的阻聚剂为2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)或三苯基磷或2,6-二叔丁基苯酚中的任意一种。

[0020] 本发明的有益效果在于：

[0021] 1. 经过三次洗涤后的副产物氯化钠盐为白色结晶，可以直接做其它工业用途，有一定的经济效益；

[0022] 2. 采用饱和氯化钠水溶液洗盐有以下优点：一是成本低；二是不会带进其他有机杂质；三是安全环保，无废液废渣排出；四是饱和氯化钠水溶液比重为1.2克/毫升，甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷粗品比重为1.04克/毫升，二者比重相差很大，且二者之间溶解度很小，很容易用分液的方法分离；五是盐水将渣盐中残留的粗品清洗得很干净，产品产率高；六是工艺设备简单，很容易操作；七是分离的下层饱和氯化钠水溶液下次可以重复循环使用；八是用饱和氯化钠水溶液洗盐时不会溶解副产物氯化钠，只将粗品洗出，保证了副产物产量的稳定；

[0023] 3. 甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷粗品在酸性和强碱性体系中会部分水解，PH值在7.5时水解速率最小，在饱和氯化钠水溶液加入工业磷酸二氢钠和工业磷酸钠后，饱和氯化钠水溶液调配成了PH为7-8的缓冲溶液，在清洗渣盐的过程中保证整个溶液的PH值稳定，不发生大的波动，减少甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷粗品的水解，从而提高了产品收率。

具体实施方案

[0024] 实施例1

[0025] 在1000毫升水中加入350.0克工业氯化钠盐，再加入20.0克工业磷酸二氢钠和60.0克工业磷酸钠，搅拌至完全溶解，得饱和的PH为7-8的氯化钠水溶液，备用。

[0026] 在1L四口烧瓶中加入2.04mol (405.3克)氯丙基三甲氧基硅烷和2 mol (216.1克)甲基丙烯酸钠,再加入6.1克四丁基溴化磷和0.6克2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚,投料完成后,打开搅拌,搅拌转速为150转/分,将釜温升到115℃保温反应3小时后降温到45℃过滤,得到428.7克甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷滤液粗品,滤渣为氯化钠盐198.6克。所得滤液蒸馏后得407.2克甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷成品;

[0027] 常温下取备用的饱和的PH为7-8的氯化钠水溶液150.0克加入到198.6克渣盐中,搅拌5分钟后过滤,收集滤液,滤渣重复上面步骤重复洗二次,清洗后所得滤渣为白色氯化钠晶体119.4克,可作其他工业用途,将所得滤液合并到分液漏斗静止分层30分钟,下层为饱和的PH为7-8氯化钠水溶液438.4克,留下一次循环使用;上层为甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷粗品75.4克,按常规方法蒸馏粗品得60.3克甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷成品。

[0028] 两次蒸馏共得到甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷成品467.5克,产品产率94.1%。

[0029] 实施例2

[0030] 在1L四口烧瓶中加入2.04mol (405.3克)氯丙基三甲氧基硅烷和2 mol (216.1克)甲基丙烯酸钠,再加入6.1克四丁基溴化磷和0.6克三苯基磷或2,6-二叔丁基苯酚,投料完成后,打开搅拌,搅拌转速为140转/分,将釜温升到125℃保温反应4小时后降温到48℃过滤,得到421.5克甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷滤液粗品,滤渣为氯化钠盐204.3克。所得滤液按常规方法蒸馏后得400.4克甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷成品。

[0031] 常温下取实施例1静止分层所得的饱和的PH为7-8的氯化钠水溶液150.0克加入到204.3克渣盐中,搅拌5分钟后过滤,收集滤液,滤渣重复上面步骤重复洗二次,(循环的饱和的PH为7-8氯化钠水溶液量不够,用实施例1配制备用的补充到量),清洗后所得滤渣为白色氯化钠晶体121.3克,可作其他工业用途,将所得滤液合并到分液漏斗静止分层30分钟,下层为饱和的PH为7-8氯化钠水溶液440.2克,留下一次循环使用;上层为甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷粗品82.2克,按常规方法蒸馏粗品得66.8克甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷成品。

[0032] 两次蒸馏共得到甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷成品467.2克,产品产率94.0%。

[0033] 实施例3

[0034] 在1000公斤水中加入350公斤工业氯化钠盐,再加入20公斤工业磷酸二氢钠和60公斤工业磷酸钠,搅拌至完全溶解,得饱和的PH为7-8的氯化钠水溶液,备用。

[0035] 在1000L搪瓷搅拌反应釜中加入2040mol (405公斤)氯丙基三甲氧基硅烷和2000mol (216公斤)甲基丙烯酸钠,再加入6公斤四丁基溴化磷和0.6公斤2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚,打开搅拌,搅拌转速为130转/分,将釜温升到120℃保温反应3.5小时后降温到49℃过滤,得到418公斤甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷滤液粗品,滤渣为氯化钠盐203公斤。所得滤液按常规方法蒸馏后得甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷成品397公斤。

[0036] 常温下取备用的饱和的PH为7-8氯化钠水溶液150公斤加入到203公斤氯化钠盐中,搅拌5分钟后过滤,搜集滤液,滤渣重复上面步骤重复洗二次,清洗后所得滤渣为副产物白色氯化钠晶体122公斤,可作其他工业用途,将所得滤液合并静止分层30分钟,下层为饱和的PH为7-8氯化钠水溶液441公斤,留下一次循环使用;上层为甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷粗品81公斤,按常规方法蒸馏粗品得到65公斤甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷成

品。

[0037] 二次蒸馏共得到甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷产品462公斤,产品产率93.0%。

[0038] 实施例4

[0039] 在1000L搪瓷搅拌反应釜中加入2040mol(405公斤)氯丙基三甲氧基硅烷和2000mol(216公斤)甲基丙烯酸钠,再加入6公斤四丁基溴化磷和0.6公斤三苯基磷或2,6-二叔丁基苯酚,投料完成后,打开搅拌,搅拌转速为120转/分,将釜温升到115℃保温反应4小时后降温到40℃过滤,得415公斤甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷滤液粗品,滤渣为氯化钠盐206公斤。所得滤液按常规方法蒸馏后得394公斤甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷成品。

[0040] 常温下取实施例3静止分层所得的饱和的PH为7-8的氯化钠水溶液150加入到206公斤氯化钠盐中,搅拌8分钟后过滤,收集滤液,滤渣重复上面步骤重复洗二次,(循环的饱和的PH为7-8氯化钠水溶液量不够,用实施例3配制备用的补充到量),清洗后所得滤渣为白色氯化钠晶体120公斤,可作其他工业用途,将所得滤液合并静止分层30分钟,下层为饱和的PH为7-8氯化钠水溶液437公斤,留下一次循环使用;上层为甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷粗品85公斤,按常规方法蒸馏粗品得72公斤甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷成品。

[0041] 二次蒸馏共得到甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷产品466公斤,产品产率93.8%。

[0042] 实施例5

[0043] 在1000L搪瓷搅拌反应釜中加入2040mol(405公斤)氯丙基三甲氧基硅烷和2000mol(216公斤)甲基丙烯酸钠,再加入6公斤四丁基溴化磷和0.6公斤2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚,打开搅拌,搅拌转速为130转/分,将釜温升到125℃保温反应3小时后降温到25℃过滤,得到420公斤甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷滤液粗品,滤渣为氯化钠盐201公斤。所得滤液按常规方法蒸馏后得399公斤甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷成品。

[0044] 常温下取实施例4静止分层所得的饱和的PH为7-8的氯化钠水溶液150加入到201公斤氯化钠盐中,搅拌10分钟后过滤,收集滤液,滤渣重复上面步骤重复洗二次,(循环的饱和的PH为7-8氯化钠水溶液量不够,用实施例3配制备用的补充到量),清洗后所得滤渣为白色氯化钠晶体119公斤,可作其他工业用途,将所得滤液合并静止分层30分钟,下层为饱和的PH为7-8氯化钠水溶液437公斤,留下一次循环使用;上层为甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷粗品78公斤,按常规方法蒸馏粗品得66公斤甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷成品。

[0045] 二次蒸馏共得到甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷产品465公斤,产品产率93.6%。